

СТРУКТУРНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРЕМНИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА: РОЛЬ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПЛАЗМЫ И ФОНОН-ФОНОННОГО АНГАРМОНИЗМА

*С. И. Кудряшов**, *В. И. Емельянов***

*Международный лазерный центр Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119899, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 июня 2001 г.

Впервые с помощью методов самоотражения и линейного отражения с временным разрешением экспериментально показано, что при воздействии на кремниевую мишень лазерного импульса накачки длительностью 100 фс последовательные структурные переходы вещества в новые кристаллические и жидкую металлическую фазы в зависимости от условий возбуждения материала могут происходить как в течение лазерного импульса накачки, так и спустя $0.1\text{--}10^3$ пс. Определены пороги наблюдаемых структурных переходов и идентифицированы ответственные за них «мягкие» фононные моды, в качестве которых выступают «горячие» коротковолновые LA -моды. Динамика структурных переходов в кремнии на временах $0.1\text{--}10^3$ пс описана в рамках модели неустойчивости фононных мод, возникающей благодаря действию электронно-дырочной плазмы, а также благодаря внутри- и межмодовым фонон-фононным ангармоническим взаимодействиям.

PACS: 78.47.+p

1. ВВЕДЕНИЕ

С начала 80-х годов, когда в работах [1, 2] были получены первые экспериментальные подтверждения предсказанной ранее возможности «нетермического» индуцированного плазмой разупорядочивания и плавления полупроводников [3–6] под действием интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов, в данном направлении выполнено большое число экспериментальных и теоретических работ (см. библиографию в [7–10]). Благодаря высокой скорости линейной и нелинейной оптической генерации свободных носителей фемтосекундные лазеры позволяют создавать в полупроводниках плотную электронно-дырочную ($e-h$) плазму с плотностью $N_e > 10^{22}$ см⁻³. Образование в полупроводнике столь плотной $e-h$ -плазмы приводит к разнообразным электронным эффектам — оже-рекомбинации

и ударной ионизации [11, 12], транспорту носителей из области возбуждения в объем материала [1, 9], уменьшению ширины запрещенной зоны вследствие многочастичных взаимодействий в плазме и экранирования ионного остова [13]. Взаимодействие свободных носителей с решеткой приводит к изменению состояния последней — возбуждению и «размягчению» определенных мод акустических или оптических фононов [3–6, 14–22]. Дестабилизация одной или нескольких таких мод приводит к фазовому (вибронному) переходу через «мягкую» моду, сопровождаемому изменением кристаллической структуры материала. Такие сверхбыстрые структурные переходы были теоретически предсказаны и описаны в работах [3–6, 18–22], а также наблюдались экспериментально (с задержкой в несколько сотен фемтосекунд после окончания импульса накачки) при превращениях в металлическую жидкую фазу (в Si [1, 8], GaAs [8], InSb [23]) и в новую кристаллическую фазу (в аморфном Ge_{0.04}Sb_{0.96} [24]). Тем не менее механизмы наблюдаемых структурных переходов окончательно не установлены, в частно-

*E-mail: sergeikudryashov@chat.ru,
sergeikudryashov@hotmail.com

**E-mail: emel@em.msk.ru

сти, в настоящее время существуют противоречивые точки зрения на природу мягкой моды, в качестве которой рассматриваются поперечные акустические TA -моды вблизи границы зоны Бриллюэна [3–6], продольные оптические LO -моды в центре зоны [19] или их комбинации [18].

Наряду с вибранным механизмом индуцированных плазмой (нетермических) сверхбыстрых структурных переходов в полупроводниках, являющихся фазовыми переходами второго рода, в последнее десятилетие в ряде теоретических работ [18, 20–22] для полупроводников (Si, GaAs и графита) была предложена альтернативная термическая модель структурных превращений в субпикосекундном масштабе времени. В частности, было показано [18], что сверхбыстрые структурные переходы с субпикосекундной (более 100 фс) временной задержкой можно объяснить сверхбыстрой передачей решетке кинетической энергии, превосходящей энтальпию плавления вещества, и возбуждением посредством ангармонических взаимодействий континуума фононных мод, что приводит к фазовому превращению первого рода. К сожалению, какие-либо экспериментальные исследования, позволяющие в субпикосекундном масштабе времени определить температуру (населенность фононных мод) возникающих новых структурных фаз, в частности температуру жидкой фазы, до настоящего времени не проводились. Тем не менее можно предположить, что в действительности оба фактора — нагрев решетки и возбуждение e - h -плазмы — способствуют структурным превращениям [5, 6], причем в общем случае протекание указанных процессов как фазовых переходов первого или второго рода (термический или нетермический механизм) будет определяться не только превышением термодинамического порога структурного перехода (соответственно энтальпия плавления или пороговая плотность плазмы), но и кинетикой перехода.

Известно, что термические фазовые переходы первого рода как процессы активационного типа начинаются на зародышах новой фазы, возникающих, как правило, на поверхности исходной фазы, и распространяются в ее объеме со скоростью, не превышающей скорости звука, даже при наличии значительного перегрева [25]. Напротив, индуцированные плазмой нетермические структурные превращения как переходы второго рода (безактивационного типа) происходят в любой области исходной фазы, где превышена пороговая плотность плазмы N_c для неустойчивости мягкой моды. Эти переходы протекают на характерных временах порядка периода ко-

лебаний $T = 2\pi/\omega_0(q)$ соответствующей мягкой моды решетки с исходной частотой $\omega_0(q)$ ($T \sim 10^{-13}$ с). Они носят «объемный» характер, и скорость роста новой фазы определяется лишь пространственным распределением плотности плазмы N_e (управляющего параметра), локальная величина которой ($N_e \geq N_c$) определяет частоту неустойчивой (мягкой) моды [3–6, 19]

$$\omega^2(q) = \omega_0^2(q) (N_e/N_c - 1) \quad (1)$$

и, соответственно, длительность перехода $t(N_e)$:

$$t(N_e) = \frac{T}{\sqrt{N_e/N_c - 1}}. \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что для индуцированных плазмой структурных превращений могут иметь место как присущее фазовым переходам второго рода «критическое» замедление [26] вблизи порога неустойчивости мягкой моды ($N_e \approx N_c$) (замедление до 10–15 пс экспериментально установлено [27]), так и уменьшение времени перехода (менее характерного периода колебаний невозмущенной мягкой моды) при условии значительного превышения порога ее неустойчивости ($N_e \gg N_c$). В случае критического замедления перехода второго рода появляется конкуренция термического и нетермического механизмов (благодаря включению на временах 10^{-12} – 10^{-11} с процесса фонон-фононной релаксации) и установление природы структурного превращения может оказаться затруднительным. Напротив, при многократном превышении порога неустойчивости мягкой моды ($N_e \gg N_c$) время перехода может оказаться сравнимым с периодом колебаний моды ($t \leq 10^{-13}$ с), однозначно указывая на нетермическую природу явления. Принципиальная возможность индуцированного плазмой изменения симметрии решетки GaAs в масштабе лазерного импульса длительностью около 100 фс неоднократно отмечалась в экспериментах с использованием методики генерации второй гармоники [8, 28, 29], однако систематические исследования зависимости длительности структурного перехода от величины управляющего параметра (плотности e - h -плазмы, а в эксперименте — плотности энергии или интенсивности лазерного излучения накачки) для широкого круга полупроводников, насколько нам известно, до настоящего времени не проводились (в работе [27] приведена такая зависимость для GaAs для времен более 0.3 пс, но интерпретация зависимости отсутствует,

и ее параметры не определялись). Между тем, параметры такой зависимости представляют значительный интерес — характерное время перехода T , определяющееся частотой $\omega_0(q)$, ответственной за переход мягкой моды, позволяет установить микроскопический механизм структурного превращения, а пороговое значение плотности $e-h$ -плазмы для бесконечно медленного развития неустойчивости мягкой моды характеризует истинный термодинамический порог неустойчивости, также представляющий интерес для теоретических исследований индуцированных плазмой явлений в полупроводниках.

В настоящей работе с использованием методов эллипсометрии (самоотражения импульсов накачки для s - и p -поляризацій) и линейного отражения пробного излучения второй гармоники ($2\hbar\omega = 3.12$ эВ) с временным разрешением изучались структурные превращения в образцах кремния, возбуждаемых лазерными импульсами первой гармоники ($\hbar\omega = 1.56$ эВ) длительностью 100 фс. При обработке данных эллипсометрии с помощью предложенного в работе способа получения временного разрешения «внутри» лазерного импульса накачки в течение длительности последнего обнаружены три последовательных акта дискретного сдвига в длинноволновую часть спектра («красного» сдвига) обеих полос линейного поглощения кремния («схлопывание» запрещенной зоны E_g по соответствующим направлениям зоны Бриллюэна), приводящих в каждом случае к возникновению нового метастабильного кристаллического состояния вещества и завершающихся на «синем» (коротковолновом) крае полосы E_2 плавлением возбужденного поверхностного слоя. Изучение динамики линейного отражения второй гармоники методом оптической микроскопии подтвердило наличие отмеченных актов дискретного красного сдвига и последовательное образование трех новых структурных состояний. В рамках предложенной в работе модели неустойчивости фононных мод под действием $e-h$ -плазмы и фон-фонного ангармонизма описана зависимость длительности структурных переходов от экспериментального управляющего параметра — эффективной (поглощенной) плотности энергии лазерного излучения накачки, определены их пороги и идентифицированы ответственные мягкие фононные моды (неравновесные, или «горячие» коротковолновые LA -моды), установлен механизм генерации последних из длинноволновых LO -мод, получены данные о вкладе процессов диффузии и рекомбинации в динамику $e-h$ -плазмы.

2. ТЕХНИКА И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований использовалась стандартная фемтосекундная лазерная установка Института лазерной и плазменной физики университета г. Эссен (Германия), ключевые узлы которой (на кристаллах сапфира $Ti:Al_2O_3$) — генератор с наведенной линзой Керра, регенеративный и многопроходный усилители — описаны в работах [30, 31]. Параметры выходного лазерного излучения составляли: длина волны 794 нм (первая гармоника), длительность импульса (на полувысоте) с нормальным распределением мощности $\tau \approx 100$ фс, энергия импульса (мода TEM_{00}) — до 1.5 мДж, частота следования импульсов 10 Гц, относительная амплитуда предшествующего и сопровождающего паразитных импульсов менее 7%.

В экспериментальном модуле (рис. 1) энергия каждого лазерного импульса разделялась в соотношении 3 : 1 в линии накачки и зондирования. В линии накачки устанавливалась необходимая поляризация излучения первой гармоники (s или p), с помощью калиброванного фотодиода измерялась его энергия в импульсе, далее излучение фокусиру-

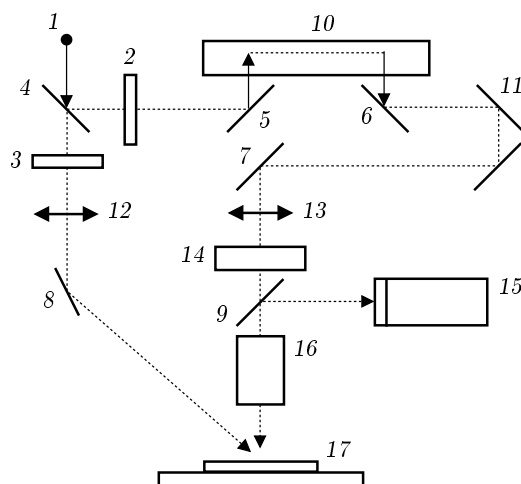


Рис. 1. Схема модуля оптической микроскопии: 1 — входное лазерное излучение; 2, 3 — электромеханические прерыватели излучения; 4–9 — делители пучка и диэлектрические зеркала; 10 — линия оптической задержки; 11 — широкополосный ретрорефлектор; 12, 13 — фокусирующие линзы; 14 — нелинейный кристалл РВВО (удвоитель частоты); 15 — ССД-камера с фильтром фундаментальной частоты; 16 — объектив; 17 — мишень на двухкоординатном столике с шаговыми двигателями

лось линзой с фокусным расстоянием 50 см и под углом 45° направлялось на поверхность мишени. Распределение плотности энергии излучения накачки на мишени носило нормальный характер с типичными параметрами $\sigma_x \approx 70$ мкм и $\sigma_y \approx 40$ мкм. В качестве мишеней использовались пластины нелегированного кремния Si(100), размещавшиеся на двухкоординатном столике, который перемещался от импульса к импульсу с помощью шаговых двигателей. Энергия зеркально отраженного излучения накачки для s - и p -поляризаций измерялась пироэлектрическим детектором.

В линии зондирования устанавливалась необходимая оптическая задержка излучения первой гармоники, которое затем фокусировалось, проходя при этом сквозь нелинейный кристалл с преобразованием излучения во вторую гармонику (первая гармоника задерживалась узкополосным фильтром), на круглую диафрагму диаметром 100–150 мкм, использовавшуюся для удаления длинноволновых неоднородностей поперечного распределения энергии излучения. Далее излучение второй гармоники фокусировалось через объектив оптического микроскопа вблизи поверхности мишени (в нормальном падении) так, чтобы на поверхности размер низкоинтенсивного пробного пучка (вторая гармоника) в 3–6 раз превосходил размер интенсивного пучка накачки (первая гармоника). Зеркально отраженное от мишени излучение пробного пучка направлялось обратно через объектив и делитель пучка на вход синхронизированной *CCD*-камеры, снабженный фильтром, отсекающим первую гармонику. Характеристики канала зондирования позволяли исследовать динамику отражательной способности возбужденного участка мишени с пространственным разрешением около 2 мкм и временным разрешением около 100 фс (метод оптической микроскопии с временным разрешением [32]).

При обработке данных оптического зондирования возбужденного кремния с помощью пробного излучения изображения образца в отраженном свете падающего по нормали пробного импульса для ряда задержек t_d последнего относительно середины импульса накачки нормировались программным образом на изображение невозбужденного образца и после калибровки представляли собой двумерное пространственное распределение коэффициента отражения $R_1^{2\omega}$ образца, симметричное относительно центра пятна излучения накачки. Вертикальные сечения нормированных изображений, проведенные через центр пятна излучения накачки на поверхности образца, после преобразования пространствен-

ных координат характеризуют зависимости $R_1^{2\omega}$ от плотности энергии для различных значений t_d .

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В эксперименте для образцов кремния исследовались зависимости коэффициента самоотражения излучения накачки (для обеих поляризаций первой гармоники) от падающей энергии и временная динамика линейного отражения зондирующей второй гармоники при фиксированной максимальной плотности энергии p -поляризованного излучения накачки.

3.1. Линейное самоотражение лазерных импульсов накачки (первой гармоники)

Полученные экспериментальные зависимости коэффициента самоотражения излучения накачки образцами для обеих поляризаций (R_s^ω и R_p^ω) от энергии импульса накачки были обработаны с использованием итерационной процедуры, устраняющей усреднение этого коэффициента вследствие пространственной неоднородности плотности энергии F в световом пятне моды TEM_{00} на мишенях. Основной принцип процедуры обработки заключался в учете относительного вклада кольцеобразных участков светового пятна, различающихся локальной плотностью энергии F , в интегральное отражение. Результирующие зависимости R_{1s}^ω и R_{1p}^ω представлены на рис. 2а как функции интегральной по импульсу эффективной (поглощенной) плотности энергии излучения накачки $F_{eff} = (1 - R_{1s,1p}^\omega)F$. Такое представление позволяет соотнести на рисунке участки кривых для R_{1s}^ω и R_{1p}^ω , отвечающие одинаковым условиям возбуждения образцов. Соответствующие зависимости $F_{eff}(F)$ для излучения накачки обеих поляризаций носят монотонный характер и не содержат плато или каких-либо других особенностей.

Благодаря эффекту самовоздействия лазерного излучения [8, 28], проявляющемуся в непрерывном изменении оптических характеристик полупроводника в течение лазерного импульса, зависимости R_{1s}^ω и R_{1p}^ω от F_{eff} являются усредненными по времени в пределах длительности лазерного импульса. Поэтому эти кривые были подвергнуты дополнитель-

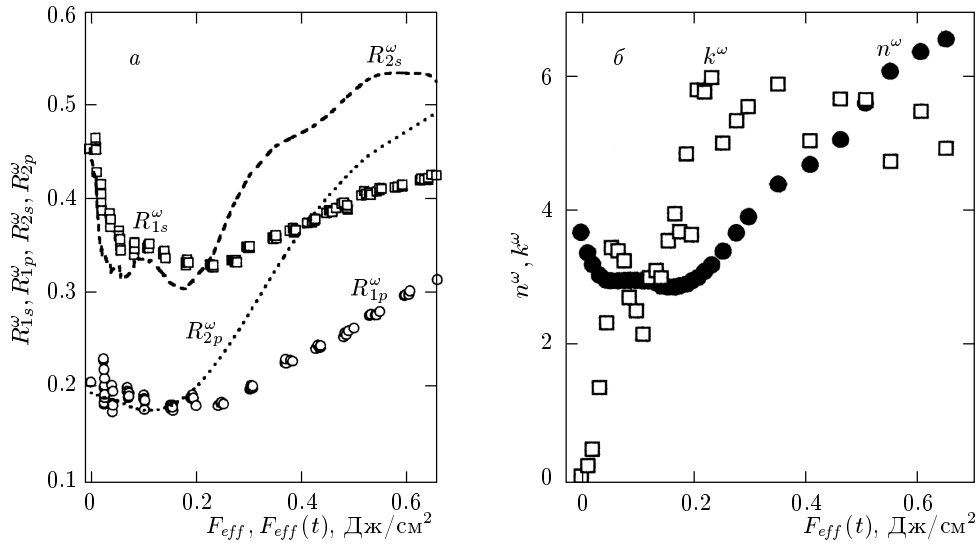


Рис. 2. Зависимости *a)* коэффициентов самоотражения возбужденного кремния для *s*- и *p*-поляризованного излучения накачки (первая гармоника): R_{1s}^ω и R_{1p}^ω от F_{eff} ; R_{2s}^ω и R_{2p}^ω от $F_{eff}(t)$; *б)* действительной n^ω и мнимой k^ω частей показателя преломления возбужденного кремния от $F_{eff}(t)$

ной графической обработке (временному преобразованию) в соответствии с выражениями [33]

$$R_1(F_{eff}) = \int_{F_{eff1}}^{F_{eff2}} R_2(F') dF' / \int_{F_{eff1}}^{F_{eff2}} dF', \quad (3)$$

$$R_2(F_{eff}) = R_1(F_{eff}) + \frac{dR_1(F_{eff})}{dF_{eff}} F_{eff}, \quad (4)$$

где R_{2s}^ω и R_{2p}^ω (рис. 2*a*) являются «истинными» значениями коэффициента отражения кремния для мгновенной величины $F_{eff}(t)$, представляющей интеграл интенсивности излучения за время t в течение лазерного импульса, а значения F_{eff1} и F_{eff2} определяют диапазон интегрирования, для которого справедливо указанное преобразование. Заметим, что преобразование зависимостей R_{1s}^ω и R_{1p}^ω от F_{eff} согласно выражениям (3), (4) предполагает нестационарность процесса возбуждения вещества, когда в кинетическом уравнении для плотности e - h -плазмы можно пренебречь диффузионным и рекомбинационным вкладом. Первое возможно при условии $\alpha l_{dif} \ll 1$, где $l_{dif} \sim 10$ нм — длина диффузии плазмы в течение импульса накачки (100 фс), а α^{-1} — толщина скин-слоя возбужденного полупроводника. Как будет показано далее, рекомбинационным вкладом также можно пренебречь в исследованном диапазоне плотности энергии излучения накачки в согласии с результатами работ [1, 13], указывающими на

насыщение скорости оже-рекомбинации при плотности e - h -плазмы выше $N_e \approx (3-5) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ вследствие сильного экранирования потенциала e - h -взаимодействия.

Приведенные на рис. 2*a* зависимости $R_{2s}^\omega(F_{eff}(t))$ и $R_{1p}^\omega(F_{eff}(t))$ имеют в области малых $F_{eff}(t) \leq 0.15 \text{ Дж}/\text{см}^2$ два отчетливых минимума при $0.03-0.10 \text{ Дж}/\text{см}^2$ и $0.11-0.21 \text{ Дж}/\text{см}^2$ и резкий рост при $F_{eff}(t) \geq 0.21 \text{ Дж}/\text{см}^2$; для p -поляризации излучения накачки оба минимума имеют место, но практически не разрешаются. Наличие одного минимума и последующего роста линейного отражения с увеличением F для полупроводников неоднократно отмечалось экспериментально и объяснялось достижением края плазменного отражения [1, 9]. Однако полученное в настоящей работе разрешение двух минимумов для зависимостей $R_{2s}^\omega(F_{eff}(t))$ и $R_{2p}^\omega(F_{eff}(t))$ позволяет предложить новую интерпретацию этих особенностей, для чего с использованием этих зависимостей по формулам Френеля были рассчитаны значения оптических констант n^ω и k^ω возбужденного кремния для различных значений $F_{eff}(t)$ (рис. 2*б*). Расчеты проводились путем подбора пар значений n^ω и k^ω , дающих минимальную невязку расчетных и экспериментальных значений R_{2s}^ω и R_{2p}^ω .

Согласно полученным зависимостям $n^\omega(F_{eff}(t))$ и $k^\omega(F_{eff}(t))$, два минимума кривых $R_{2s}^\omega(F_{eff}(t))$ и $R_{2p}^\omega(F_{eff}(t))$ отвечают двум интенсивным полосам

линейного поглощения кремния с максимумами при $F_{eff}(t) \approx 0.08$ Дж/см² и $F_{eff}(t) \approx 0.16$ Дж/см² в отсутствие существенного двухфотонного поглощения и поглощения на свободных носителях, которые меньше остаточного поглощения между пиками на кривой $k^\omega(F_{eff}(t))$ (рис. 2б). Положение и амплитуда первого максимума на кривой $k^\omega(F_{eff}(t))$ на рис. 2б хорошо согласуются с данными работы [34], однако область второго максимума в последней не изучалась.

Учитывая эффект красного сдвига спектра линейного поглощения полупроводников при высоких плотностях $e-h$ -плазмы вследствие схлопывания запрещенной зоны [27], можно предположить, что в настоящей работе для кремния в течение импульса накачки длительностью 100 фс зарегистрированы обе полосы (E_1 и E_2) межзонных переходов возбужденного материала (Si⁰) с максимумами полос соответственно при 3.4 и 4.3 эВ [35]. Напомним, что ранее эффект наблюдался только для GaAs и только для больших задержек $t_d \geq 0.3$ пс [27], хотя и отмечалась тенденция к уменьшению длительности процесса с ростом F . Хорошее соответствие зависимости $R^\omega(F_{eff}(t), 0^\circ)$ для нормального падения на рис. 3а, построенной с использованием соответствующих значений n^ω и k^ω для возбужденного образца (рис. 2б), и спектральной зависимости $R(\hbar\omega, 0^\circ)$ для Si⁰ (значения $n(\hbar\omega)$ и $k(\hbar\omega)$ из работы [35]) дает качественное подтверждение гипотезы красного сдвига для обеих полос линейного поглощения материала.

Последовательный характер индуцированных плазмой процессов схлопывания запрещенной зоны по различным кристаллографическим направлениям в кремнии, по-видимому, отвечает перенормировке зонной структуры материала благодаря изменению его кристаллической структуры при фазовых вибронных переходах, а не обусловлен электронными эффектами — многочастичными взаимодействиями в $e-h$ -плазме и экранированием ею ионного остова [13]. Действительно, в настоящее время эффект схлопывания запрещенной зоны по определенному направлению зоны Бриллюэна, проявляющийся в виде соответствующего красного сдвига спектра межзонного поглощения, обнаружен не только в полупроводниках, но и в имеющих межзонное поглощение металлах [36, 37], и его вибронная природа достаточно надежно установлена. Поэтому наблюдаемый в работе в течение импульса накачки красный сдвиг каждой из полос поглощения (E_1 и E_2) для Si⁰ можно также сопоставить с последовательными (по мере роста вложенной

энергии) структурными переходами вибронного типа в метастабильные и, как следует из сохранения зонной структуры при красном сдвиге спектра поглощения, кристаллические фазы №1 и №2. Согласно зонной теории, метастабильные фазы №1 и №2 будут соответственно полуметаллической и металлической, и отвечающие им особенности на самом деле наблюдаются на зависимости действительной части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1^\omega(F_{eff}(t))$ (№1 и №2 на рис. 3б), что позволяет оценить величину красного сдвига при соответствующих вибронных переходах: $\hbar\omega_1 \approx 3.8$ эВ и $\hbar\omega_2 \approx 4.2-4.3$ эВ (№1 и №2 на рис. 3а). Фазы №1 и №2, по-видимому, можно сопоставить фазам Si-III с ОЦК-структурой и тетрагонального Si-II [38], причем такая последовательность образования полуметаллической и металлической фаз при сверхкоротком лазерном воздействии на полупроводники ранее предсказывалась в работе [39].

Из зависимостей $n^\omega(F_{eff}(t))$ и $k^\omega(F_{eff}(t))$ на рис. 2б следует также наблюдаемый впервые экспериментальный факт индуцированного плазмой сверхбыстрого плавления материала (металлическая фаза l' -Si (№3) на рис. 3) в течение лазерного импульса накачки длительностью 100 фс при превышении порога $F_{eff}(t) \approx 0.25$ Дж/см², что для кривых $R_{2s}^\omega(F_{eff}(t))$ и $R_{2p}^\omega(F_{eff}(t))$ (рис. 2а) отвечает началу монотонного роста после предшествующего резкого скачка. Экспериментальным подтверждением факта плавления является соответствие значений $n^\omega(F_{eff}(t)) \approx 3.7 \pm 0.4$ и $k^\omega(F_{eff}(t)) \approx 5.3 \pm 0.5$ при $F_{eff}(t) \geq 0.25$ Дж/см² оптическим постоянным равновесной жидкой фазы l -Si ($n(1.5$ эВ) = 3.3, $k(1.5$ эВ) = 5.7 [40]). Кроме того, вблизи $F_{eff}(t) \approx 0.25$ Дж/см² приведенная плотность плазмы в материале $N_e/M_{opt} \approx (2.0 \pm 0.3) \cdot 10^{23}$ см⁻³ (M_{opt} — оптическая масса электрона), рассчитанная в рамках модели Друде с использованием приведенных выше значений $n^\omega(0.25$ Дж/см²) и $k^\omega(0.25$ Дж/см²), становится равной максимальной концентрации валентных электронов $N_e^0 \approx 2 \cdot 10^{23}$ см⁻³ в кристаллическом кремнии при комнатной температуре в предположении, что на атом приходится четыре электрона проводимости и сохраняется исходная плотность материала. Следовательно, $M_{opt} = 1.0 \pm 0.2$, что в общем случае характерно для бесструктурных проводящих сред (металлическая жидкость, плазма) и твердых одновалентных металлов, т. е. в данном случае — для жидкой фазы l' -Si. Оценка красного сдвига, приводящего к плавлению материала, по данным рис. 3а (стрелка №3) составляет $\hbar\omega_3 \approx 4.7$ эВ.

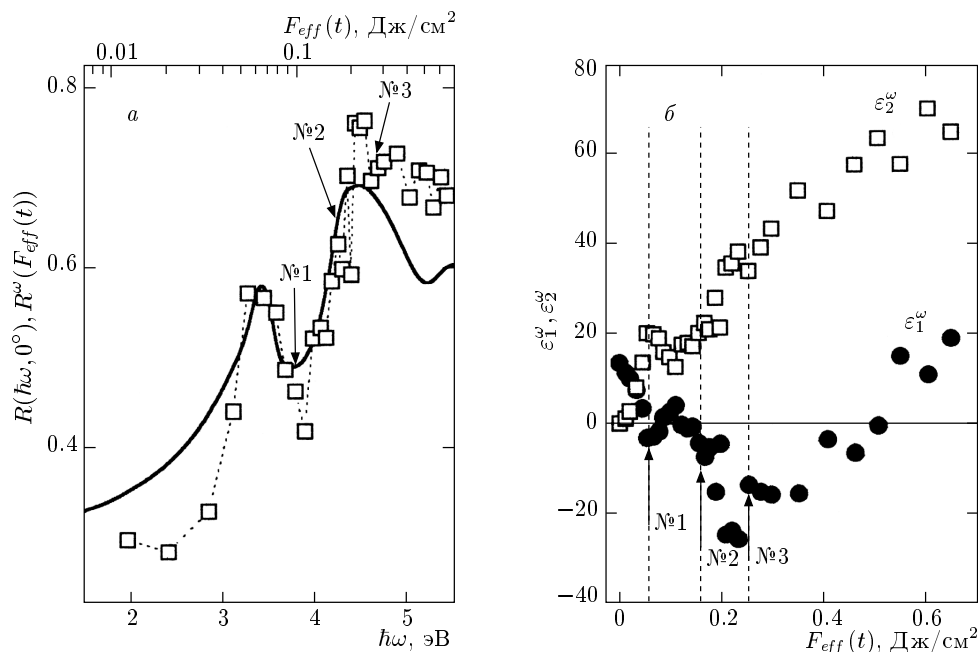


Рис. 3. а) Зависимость $R^\omega(F_{eff}(t), 0^\circ)$ для возбужденного кремния (светлые квадраты, пунктирная линия), построенная с использованием соответствующих значений $n^\omega(F_{eff}(t))$ и $k^\omega(F_{eff}(t))$ (рис. 2б), и спектральная зависимость $R(h\omega, 0^\circ)$ для Si^0 (сплошная линия, значения $n(h\omega)$ и $k(h\omega)$ из работы [34]). б) Зависимости действительной ϵ_1^ω и мнимой ϵ_2^ω частей диэлектрической проницаемости возбужденного кремния от $F_{eff}(t)$

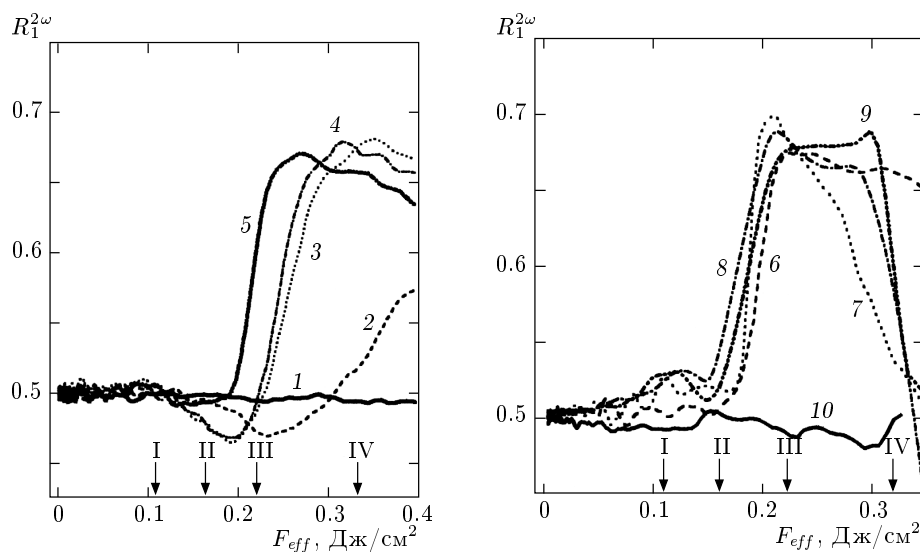


Рис. 4. Зависимости $R_1^{2\omega}(F_{eff})$ для различных задержек t_d пробного импульса второй гармоники: τ_d [пс] = -0.1 (кривая 1), 0.1 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.8 (5), 1 (6), 10 (7), 100 (8), 800 (9) и $\tau_d = 10$ нс (условно $t_d = 10^5$ пс, кривая 10). Стрелки I-IV обозначают характерные участки возбужденной области образца

Таким образом, эксперименты по самоотражению первой гармоники в кремнии в течение импульса накачки позволили обнаружить признаки последовательного образования двух метастабильных

кристаллических фаз и жидкой фазы кремния в результате трех вибронных переходов, отмечаемых в виде трех последовательных актов дискретного красного сдвига спектра поглощения Si^0 . Динами-

ка указанных структурных переходов была изучена с временным разрешением около 100 фс в экспериментах с линейным отражением $R_1^{2\omega}$ пробной второй гармоники (метод оптической микроскопии), результаты которых приведены в следующем пункте (рис. 4).

3.2. Динамика линейного отражения пробных лазерных импульсов (второй гармоники)

В отличие от экспериментов по самоотражению излучения накачки (первой гармоники) на поверхности кремния, в которых наклонное падение излучения благоприятствует наблюдению структурных изменений даже в относительно тонких слоях, в экспериментах по линейному отражению падающей по нормали пробной второй гармоники глубина зондирования может существенно превышать глубину структурной модификации материала и поэтому возникает необходимость учета тонкопленочных эффектов (рис. 5).

Согласно результатам работы [27], красный сдвиг спектра линейного межзонного поглощения, сопровождающий структурные переходы в полупроводниках, может наблюдаться и на других частотах зондирующего излучения, т. е. в настоящей работе при зондировании излучением второй гармоники должен иметь место красный сдвиг части спектра Si^0 , начинающейся с $\hbar\omega \geq 3.1$ эВ. При этом относительно устойчивый (метастабильный) характер возникающих новых фаз будет проявляться в квазистационарности поведения $R_1^{2\omega}$, тогда как при непрерывной деформации материала соответствующий красный сдвиг линейного спектра поглощения выразится в монотонном изменении величины $R_1^{2\omega}$ во времени. И действительно, анализ отражательной способности возбужденного образца кремния (рис. 4) показывает, что отмечаемые на кривых $R_1^{2\omega}(F_{eff})$ особенности — спад, рост и плато — можно сопоставить не только особенностям спектра поглощения Si^0 , но и тем же самым дискретным красным сдвигам этого спектра, что и в экспериментах по самоотражению первой гармоники, т. е. отмеченным выше новым фазам вещества. Изменения величины $R_1^{2\omega}$ в динамике для нескольких характерных случаев, отвечающих определенным участкам возбужденного кремния (I–IV на рис. 4) для $F_{eff} = 0.11, 0.18, 0.22$ и 0.31 Дж/см², даны на рис. 6.

Так, уменьшение $R_1^{2\omega}$ в области $F_{eff} \geq 0.11$ Дж/см² на временах $t_d = 0.1$ – 0.4 пс (рис. 4а)

можно соотнести с «просветлением» поверхностного слоя образца вследствие образования поверхностной фазы с $n^\omega(F_{eff}) < n(3.1 \text{ эВ}, \text{Si}^0) = 5.5$ и $n^\omega(F_{eff}) > k^\omega(F_{eff})$, толщина которой возрастает с увеличением F_{eff} . Согласно зависимостям $R^\omega(F_{eff}(t), 0^\circ)$ и $R(\hbar\omega, 0^\circ)$ (рис. 3а), эффект просветления имеет место при $3.6 \text{ эВ} \leq \hbar\omega \leq 3.9 \text{ эВ}$. Точнее, как показывает значение $R_1^{2\omega} \approx 0.47 \pm 0.01$ для оптически толстого слоя такой фазы, отмеченное стрелкой II на рис. 4а, этот эффект реализуется при $n(3.8 \pm 0.1 \text{ эВ}) = 4.7 \pm 0.2$ и $k(3.8 \pm 0.1 \text{ эВ}) = 2.1 \pm 0.3$ для кванта $\hbar\omega_1 = 3.8 \pm 0.1$ эВ (рис. 5а) в минимуме $R^\omega(F_{eff}(t), 0^\circ)$ и $R(\hbar\omega, 0^\circ)$ на синем крае полосы E_1 (№1 на рис. 3а), т. е. для гипотетической полуметаллической фазы №1. Заметим, что альтернативная интерпретация минимума $R_1^{2\omega}$ как края плазменного отражения [1, 9] противоречит наблюдаемому в работе уменьшению этой величины до значения $R_1^{2\omega} \approx 0.47 \pm 0.01$ уже после окончания импульса накачки — при задержках $t_d = 0.1$ – 0.4 пс, тогда как плазменная составляющая в оптических постоянных возбужденного кремния должна быть максимальна к концу этого импульса (при $t_d \approx 0.1$ пс).

В области I (рис. 4) на временах $t_d = 0.2$ – 0.8 пс достигается величина $R_1^{2\omega} \approx 0.49 \pm 0.01$ (кривая 1 на рис. 6а), характеризующая оптически тонкий слой фазы №1 (кривая для $\hbar\omega = 3.8 \pm 0.1$ эВ на рис. 5а). Дальнейшая динамика вещества в данной области связана с ростом $R_1^{2\omega}$ за время $t_d \approx 10$ пс до стационарного значения 0.52 ± 0.01 , существующего далее вплоть до $t_d \approx 3$ нс, причем пространственная область увеличения $R_1^{2\omega}$ совпадает с областью предшествующего просветления материала. Поэтому, учитывая, что $t_d \sim 10$ пс является характерным временем перекачки поглощенной энергии в фононную подсистему в результате электрон-фононного взаимодействия и оже-рекомбинации [1, 7, 13], а также фонон-фононной и акустической релаксаций зондируемого второй гармоникой скин-слоя толщиной до 50 нм, указанный рост $R_1^{2\omega}$ можно объяснить дальнейшим красным сдвигом спектра линейного поглощения Si^0 — примерно до $\hbar\omega \approx 4.0$ эВ — вследствие теплового расширения (деформации) слоя фазы №1, считая фононные моды термализованными в течение 10 пс (в общем случае им можно приписать эффективную температуру T^*). С учетом отмеченного красного сдвига спектра поглощения на 0.2 эВ, описываемого температурной зависимостью ширины запрещенной зоны Si^0 для прямозонных переходов [41], оценка максимальной температуры в слое составляет $T^* \approx 700$ К. Эта

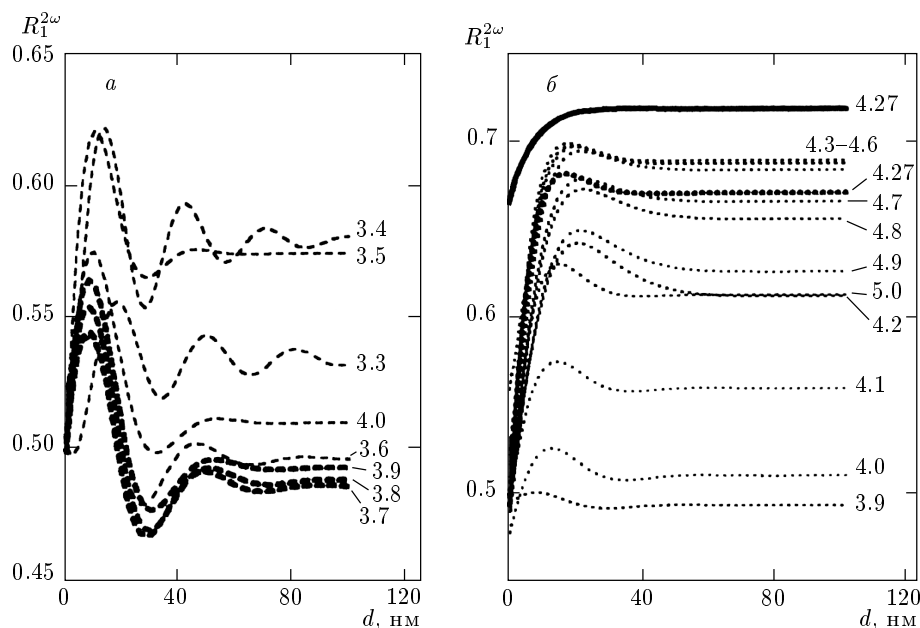


Рис. 5. Зависимости величины $R_1^{2\omega}$ от толщины d : a — для пленки, расположенной на поверхности оптически толстой фазы Si^0 ($n(3.18 \text{ эВ}) = 5.8$, $k(3.18 \text{ эВ}) = 0.7$ [34]), с различными оптическими постоянными в пределах полосы E_1 линейного поглощения кремния (штриховые линии, числа — энергии кванта); b — для пленки, расположенной на поверхности оптически толстой фазы № 1 ($n(3.8 \text{ эВ}) = 4.7$, $k(3.8 \text{ эВ}) = 2.1$ [34]), с различными оптическими постоянными в пределах полосы E_2 линейного поглощения (пунктирные линии, числа — энергии кванта). Сплошной линией дана зависимость $R_1^{2\omega}$ от толщины пленки расплава $l\text{-Si}$ ($n(3.1 \text{ эВ}) = 1.8 \pm 0.2$, $k(3.1 \text{ эВ}) = 4.2 \pm 0.2$ [39]) на поверхности фазы № 2 ($n(4.27 \text{ эВ}) = 3.7$, $k(4.27 \text{ эВ}) = 4.6$ [34])

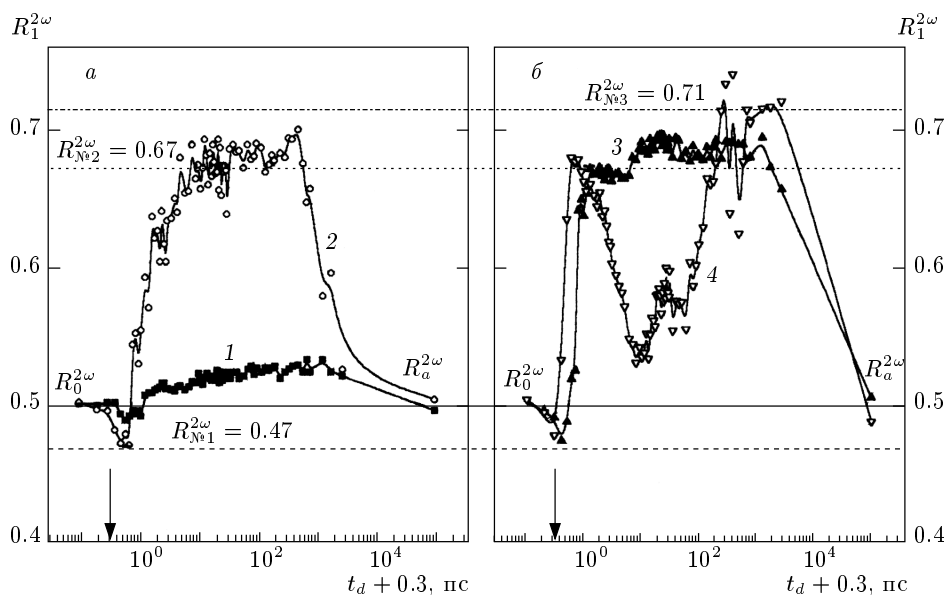


Рис. 6. Временные зависимости $R_1^{2\omega}$ для значений F_{eff} , отвечающих участкам 1–4 на рис. 4: a — 0.11 Дж/см^2 (кривая 1) и 0.16 Дж/см^2 (2); b — 0.22 Дж/см^2 (3) и 0.31 Дж/см^2 (4). Горизонтальными прямыми линиями обозначены стационарные значения $R_1^{2\omega}$ для фаз № 1–№ 3: $R_{№1}^{2\omega} \approx 0.47$, $R_{№2}^{2\omega} \approx 0.67$ и $R_{№3}^{2\omega} \approx 0.71$; $R_0^{2\omega}$ — уровень начального отражения, $R_a^{2\omega}$ — коэффициент отражения кольца аморфной фазы вокруг кратера. Стрелка показывает положение середины импульса накачки

величина удовлетворительно согласуется с оценкой $T^* \approx 1 \cdot 10^3$ К, полученной для $F_{eff}(t) \approx 0.11$ Дж/см² путем расчета (с использованием зависимости $k^\omega(F_{eff}(t))$, рис. 2б) объемной плотности энергии — около $3.6 \cdot 10^5$ Дж/моль, поглощенной в течение импульса накачки в скин-слое толщиной $\alpha^{-1} \approx 3 \cdot 10^{-6}$ см и далее вследствие амбиполярной диффузии $e-h$ -плазмы (коэффициент диффузии $D \sim 10^2$ см²/с), распределенной за время жизни плазмы (порядка 10 пс) в слое толщиной порядка 10^{-5} – 10^{-4} см. Наконец, после охлаждения мишени спустя десятки секунд (условно, при $t_d = 10^5$ пс) исходный уровень $R_1^{2\omega}$ ($R_0^{2\omega} \approx 0.50$ при комнатной температуре) практически восстанавливается, что может указывать на обратимость перехода в фазу № 1.

Наблюдаемый при $F_{eff} \geq 0.18$ Дж/см² на временах $t_d = 0.1$ – 1 пс рост величины $R_1^{2\omega}$ до 0.68 ± 0.01 с последующим выходом на стационарное значение 0.67 ± 0.01 (рис. 4), согласно данным рис. 5б, хорошо согласуется с образованием поверхностного отражающего слоя с коэффициентами $n^\omega(F_{eff})$ и $k^\omega(F_{eff})$, соответствующими $n(\hbar\omega) = 3.7 \pm 0.2$ и $k(\hbar\omega) = 4.6 \pm 0.2$ для Si⁰ для кванта $\hbar\omega_2 = 4.27 \pm 0.05$ эВ на красном крае полосы E_2 (стрелка № 2 на рис. 3а). Устойчивое появление такого слоя при разных условиях возбуждения образца и на разных временных интервалах (рис. 6) свидетельствует об образовании новой фазы № 2. Заметим, что отнесение величины $\hbar\omega_2$ к красному, а не синему ($\hbar\omega \approx 4.7$ эВ) краю полосы E_2 вытекает из сравнения значений $\hbar\omega_2$ для экспериментов с первой и второй гармониками, а также из отсутствия характерного максимума отражения $R(\hbar\omega, 0^\circ) \approx 0.69$ при $\hbar\omega \approx 4.5$ эВ на кривых $R_1^{2\omega}$ (рис. 4, 6) для $F_{eff} \approx 0.18$ Дж/см².

В области II ($F_{eff} = 0.18$ Дж/см²) (рис. 4) на временах $t_d < 0.4$ пс вещество проходит стадию фазы № 1 (кривая 2 на рис. 6а), оптически толстый слой которой ($R_{\text{№}1}^{2\omega} \approx 0.47 \pm 0.01$) формируется уже в конце импульса накачки ($t_d \approx 0.1$ пс). Далее в течение 2 пс отмечается увеличение $R_1^{2\omega}$ до 0.63, которое сопровождается довольно медленным ростом до стационарного значения 0.67 ± 0.01 ($t_d = 5$ – 30 пс), что отвечает образованию оптически толстого слоя фазы № 2. Очевидно, что рост фазы № 2 на временах $t_d = 0.4$ – 5 пс (рис. 6а) происходит в ходе оже-рекомбинации $e-h$ -плазмы и, по-видимому, стимулируется внутри- и/или межмодовым фонон-фононным ангармонизмом. На временах $t_d = 40$ – 100 пс отмечаются увеличение $R_1^{2\omega}$ до характерной величины $R(\hbar\omega, 0^\circ) \approx 0.69$

(рис. 3а, $\hbar\omega \approx 4.5$ эВ) и далее некоторое уменьшение до $R_1^{2\omega} = 0.67 \pm 0.01$ также в соответствии с данными рис. 3а, которые в совокупности можно рассматривать как дальнейший квазитермический красный сдвиг спектра поглощения Si⁰ до $\hbar\omega_3 \approx 4.7$ эВ. В этом случае последующий рост $R_1^{2\omega}$ выше 0.69 при $t_d = 200$ – 500 пс, по-видимому, является плавлением материала. Уменьшение величины $R_1^{2\omega}$ начиная с $t_d \approx 500$ пс обусловлено охлаждением образца вследствие теплопроводности, практически завершающимся на временах $t_d \geq 3$ нс. Окончательное (при $t_d = 10^5$ пс) значение $R_1^{2\omega} = R_a^{2\omega} \approx 0.51 \pm 0.01$ несколько превышает исходную величину $R_0^{2\omega} \approx 0.50$ благодаря образованию отражающего поверхностного слоя аморфного a -Si [42]; соответствующее кольцо с большим коэффициентом отражения действительно наблюдалось вокруг кратера на изображениях мишени, полученных спустя десятки секунд после воздействия импульса накачки. Появление аморфной фазы подтверждает факт образования на поверхности фазы № 2 пленки расплава, быстрое охлаждение которой может быть обусловлено потенциально высокой теплопроводностью металлической фазы № 2, выступающей в качестве подложки. Таким образом, в соответствии с результатами работ [36, 37] можно сделать предположение, что последний красный сдвиг (до $\hbar\omega_3 \approx 4.7$ эВ), вызванный квазитермической деформацией кристаллической структуры фазы № 2, т. е. следующим вибранным переходом, отвечает практически полному исчезновению зонной структуры для состояний, лежащих вблизи запрещенной зоны, и, соответственно, плавлению материала.

Кривые 3 и 4 на рис. 6б, соответствующие областям III и IV на рис. 4 ($F_{eff} = 0.22$ и 0.31 Дж/см²), также свидетельствуют об образовании оптически толстого слоя фазы № 2 ($R_{\text{№}2}^{2\omega} \approx 0.67$) при $t_d \approx 0.3$ – 1 пс (рис. 6б), переход в которую через промежуточную фазу № 1 ($R_{\text{№}1}^{2\omega} \approx 0.47 \pm 0.01$) начинается уже в середине импульса накачки (при $t_d \approx 0$). При данных условиях вследствие вложения энергии, значительно превышающей порог образования фазы № 2, последняя существенно нагревается в результате совокупности процессов оже-рекомбинации и электрон-фононной релаксации на временах $t_d \sim 10$ пс и инициируется следующий красный сдвиг к $\hbar\omega_3 \approx 4.7$ эВ, отмечаемый по монотонному росту $R_1^{2\omega}$ до 0.69 ± 0.01 на временах $t_d = 7$ – 40 пс и дальнейшему убыванию до 0.67 ± 0.01 , сопровождающемуся далее, как и в случае кривой 2, ростом $R_1^{2\omega}$ вследствие плавления (кривая 3 на рис. 6б). Аналогичное

поведение характерно также и для кривой 4 на рис. 6б, характеризующей динамику состояния вещества в области IV ($F_{eff} = 0.31 \text{ Дж/см}^2 \leq F_{abl}$, F_{abl} — энергия абляции), т.е. на внешнем крае возникающего кратера (рис. 4б). Хотя в последнем случае вибранный переход и плавление в фазе №2 маскируются на временах $t_d = 2\text{--}200$ пс тепловым расширением расплава и абляцией материала, завершение абляции и охлаждение расплава за счет теплопроводности спустя 250–300 пс восстанавливают его отражение на уровне, отвечающем величине $R_1^{2\omega}$ для оптически толстой фазы расплава $l\text{-Si}$ ($R_{N_3}^{2\omega} \approx 0.71 \pm 0.01$) с температурой вблизи точки плавления, как показывает величина $R_1^{2\omega}$, рассчитанная с использованием оптических постоянных для $l\text{-Si}$ ($n(3.1 \text{ эВ}) = 1.8 \pm 0.2$, $k(3.1 \text{ эВ}) = 4.2 \pm 0.2$) из работы [40]. Заметим, что в экспериментах по самоотражению первой гармоники плавление материала (фаза $l\text{-Si}$ — №3) наблюдается на поверхности фазы №2 уже в течение импульса накачки (рис. 3), что в совокупности с данными для второй гармоники указывает на совместное влияние $e\text{-}h$ -плазмы и фонон-фононного ангармонизма на динамику плавления кремния.

3.3. Описание динамики структурных переходов в кремнии

С использованием кривых $R_1^{2\omega}(F_{eff})$ для различных задержек t_d (рис. 4) были определены пороговые значения F_{eff} для появления на кривых характерных особенностей, отвечающих началу роста фаз №1 и №2. Зависимости времени задержки t_d образования фаз №1 и №2 от F_{eff} (рис. 7а) с асимптотическими значениями порогов F_1 и F_2 структурных переходов в соответствии с аналогичными экспериментальными зависимостями для GaAs [27] имеют функциональный вид обратной пропорциональности (типа выражения (2)), вполне ожидаемый с учетом существующей теории индуцированных плазмой структурных переходов [3–6, 19]. Тем не менее, в отличие от работы [27], в данной работе асимптотический характер зависимостей $t_d(F_{eff})$ прослеживается до времен $t_d \approx 10^3$ пс, на которых влияние $e\text{-}h$ -плазмы на динамику соответствующих структурных переходов уже заведомо отсутствует и определяющую роль, по-видимому, играет другой управляющий параметр — эффективная температура T^* , обусловленная межмоновым фононным ангармонизмом. Очевидно, что в промежуточном диапазоне 1–10 пс структурные переходы в фазы №1 и

№2 происходят при совместном действии параметров N_e и T^* .

При обработке кривых на рис. 7а представляется естественным выбрать величину F_{eff} в качестве экспериментального управляющего параметра для наблюдаемых структурных переходов, записывая зависимости $t_{di}(F_{eff})$ (с учетом выражения (2)) в феноменологическом виде

$$t_{di}(F_{ni}) = T_i F_{ni}^{\gamma_i}, \quad (5)$$

в данном случае следующем из условия обращения в нуль частоты $\nu(q)$ соответствующей мягкой моды под действием параметров N_e и T^* :

$$\nu^2(q) = \nu_0^2(q) \left(1 - \frac{N_e}{N_c} - \frac{T^*}{T_c} \right), \quad (6)$$

где $T_i = \nu_{0i}^{-1}(q)$ — характерное время i -го перехода ($i = 1, 2$ для фаз №1, №2) и период колебаний соответствующей мягкой моды; $F_{ni} = F_{eff}/F_i - 1$ — приведенная плотность энергии, γ_i — показатель степени, учитывающий коренную зависимость t_{di} от истинных управляющих параметров N_e и T^* (выражения типа (2)), а также зависимость последних от F_{eff} ; N_c и T_c — критические плотность $e\text{-}h$ -плазмы и температура для соответствующего структурного перехода. Обработка проводилась для субпикосекундного участка кривых на рис. 7а, построенного в двойных логарифмических координатах $\lg t_d - \lg F_n$ (рис. 7б). На данном участке вклад N_e является определяющим по сравнению с вкладом T^* , что упрощает характер степенной зависимости в (5). Кроме того, этот участок отличается наименьшим разбросом данных в соответствии с характером экспериментальных кривых $t_d(F_{eff})$ вида обратной пропорциональности,

Предложенный способ обработки зависимостей $t_d(F_{eff})$ для асимптотических значений порога переходов в фазы №1 и №2, $F_1 \approx 0.08 \text{ Дж/см}^2$ и $F_2 \approx 0.15 \text{ Дж/см}^2$, дает близкие значения характерного времени перехода: $T_1 = 0.13 \pm 0.02$ пс и $T_2 = 0.14 \pm 0.03$ пс (соответственно частоты $\nu_{01}(q) = 7.8 \pm 1.0 \text{ ТГц}$ и $\nu_{02}(q) = 7.4 \pm 1.5 \text{ ТГц}$). Обе зависимости $\lg(t_d) - \lg(F_n)$ на рис. 7б имеют угловой наклон γ_i около -0.5 (-0.51 ± 0.05 и -0.60 ± 0.11), свидетельствующий, по-видимому, о линейном характере зависимости $N_e(F_{eff})$ на временах $t_d \leq 1$ пс, предполагавшемся ранее при выполнении преобразования зависимостей $R_{1s}^{\omega}(F_{eff})$ и $R_{1p}^{\omega}(F_{eff})$ согласно выражениям (3) и (4) для условий пренебрежимо малого вклада оже-рекомбинации и диффузии в кинетическом уравнении для динамики $e\text{-}h$ -плазмы в течение длительности импульса накачки (около 100 фс).

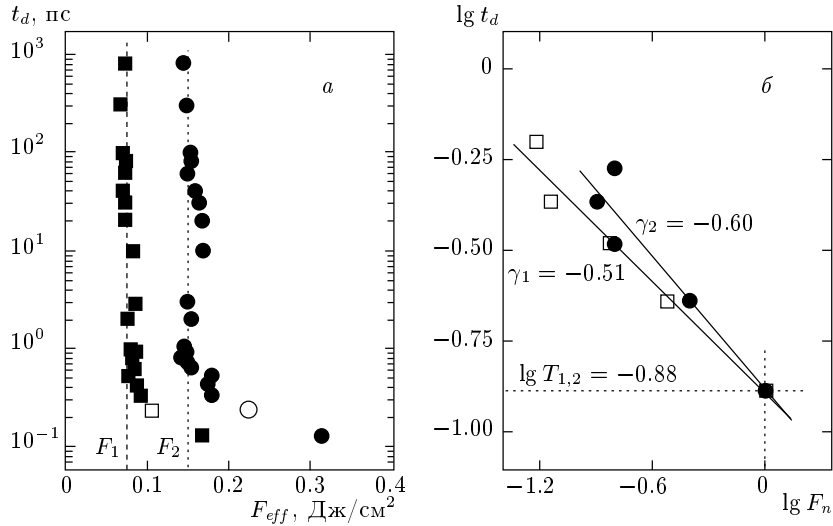


Рис. 7. а) Зависимости длительности t_d вибронных переходов $Si^0 \rightarrow N^{\circ} 1$ и $N^{\circ} 1 \rightarrow N^{\circ} 2$ от F_{eff} (F_1 и F_2 — асимптотические пороги, светлые значки — пороги соответствующих переходов, происходящих в течение импульса накачки при зондировании первой гармоники); б) субмикросекундный участок указанных зависимостей в двойных логарифмических координатах $lg t_d - lg F_n$, где $F_{ni} = F_{eff}/F_i - 1$, $i = 1, 2$

Заметим, что линейность зависимости $N_e(F_{eff})$ в субмикросекундном временном интервале обеспечивается лишь в отсутствие значительной скорости оже-рекомбинации, которая в предельном случае доминирования данного вклада дала бы величину $\gamma_i \approx -0.17$ вследствие трехчастичного характера этого процесса, который в действительности не имеет места в соответствии с имеющимися в литературе данными [1, 13]. Поэтому основным механизмом, определяющим субмикросекундную динамику $e-h$ -плазмы, является амбиполярная диффузия [1], что, в принципе, согласуется с линейностью зависимости $N_e(F_{eff})$.

Установленные значения частоты $\nu_{01}(q) = 7.8 \pm \pm 1.0$ ТГц и $\nu_{02}(q) = 7.4 \pm 1.5$ ТГц мягких мод, определяющих вибронные переходы в фазы №1 и №2, в пределах экспериментальной ошибки соответствуют половине частоты LO -моды вблизи центра зоны Бриллюэна кремния ($\nu_{LO}(0) \approx 15.5$ ТГц) [41], преимущественно возбуждаемой в результате электрон-фононного взаимодействия в зоне проводимости. Установленное соотношение частот указывает на возможность возникновения неравновесных коротковолновых LA -мод в результате быстрого (в пределах 100 фс) симметричного распада длинноволнового LO -фонона на два LA -фонона с одинаковыми энергиями и противоположными по направлению, но равными по величине квазиимпульсами (рис. 8), являющегося известной схемой фо-

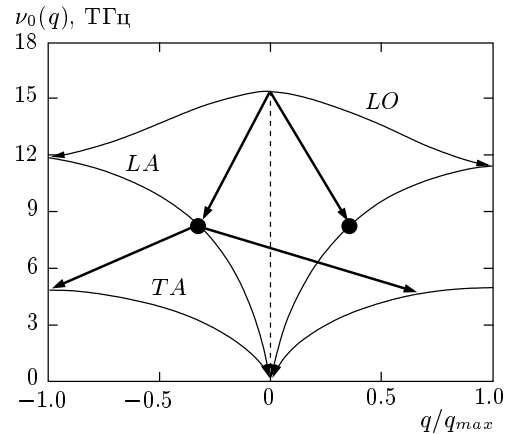


Рис. 8. Схематическая диаграмма распада высокоэнергетических длинноволновых продольных оптических (LO) фононов, испущенных при релаксации горячих носителей в кремнии, в продольные (LA) и поперечные (TA) акустические фононы

нон-фононной релаксации [43]. Изучение временной зависимости величины нормированного дифференциального отражения

$$r_1^{2\omega} = \frac{R_1^{2\omega} - \langle R_1^{2\omega} \rangle}{R_1^{2\omega}},$$

где $\langle R_1^{2\omega} \rangle$ — среднее величины $R_1^{2\omega}$ по времени, в субмикросекундном диапазоне t_d при относительно низких значениях $F_{eff} = 1-6$ мДж/см² (рис. 9а) по-

казывает, что имеет место модуляция величины $R_1^{2\omega}$, по-видимому, вследствие комбинационного взаимодействия (комбинационного рассеяния — КР) зондирующего излучения со слабо возбужденным материалом [44], выражающегося в появлении в частотном спектре мощности ряда неравновесных мод (рис. 9б), в том числе моды с $\nu \approx 8$ ТГц. Заметим, однако, что в данном эксперименте вследствие временного усреднения величины $R_1^{2\omega}$ по длительности зондирующего импульса второй гармоники (около 100 фс) мощность компонент высокочастотной (10–15 ТГц) части спектра (рис. 9б) занижена.

Из результатов обработки данных рис. 7 следует, что исходная длинноволновая LO -мода остается устойчивой при превышении порога неустойчивости более «слабых» LA -мод и непосредственно не участвует в вибронном переходе. Напротив, горячие LA -моды дестабилизируются, по-видимому, совместным действием e - h -плазмы и внутримодового фонон-фононного ангармонизма на малых временах (временах фонон-фононной релаксации) и преимущественно межмодового фонон-фононного ангармонизма на временах порядка десятков и сотен пикосекунд. Дестабилизация коротковолновых горячих LA -мод вдоль осей Λ , Σ и Δ фононного спектра отвечает схлопыванию запрещенной зоны кристалла по трем соответствующим направлениям зоны Бриллюэна, отмечаемому в настоящей работе в виде трех актов дискретного красного сдвига обеих полос (E_1 и E_2) спектра линейного поглощения кристаллического кремния. Сохранение зонного и фононного спектров в возбужденном кремнии в течение последовательности переходов в фазы № 1 и № 2 и в расплав однозначно указывает на кристаллический характер промежуточных фаз № 1 и № 2. Заметим, что рассматриваемые фазовые переходы второго рода связаны с дестабилизацией коротковолновых LA -мод и происходят, соответственно, в результате образования пространственной решетки сжатий–разрежений в возбужденном поверхностном слое кремния. Возникающие в результате в областях сжатия новые фазы, по-видимому, будут аналогичны известным фазам высокого давления (Si-II и Si-III), образующимся при гидростатическом сжатии в результате фазовых переходов первого рода. Вместе с тем, на временах t_d , меньших характерного времени акустической релаксации возбужденного слоя $\tau_a \sim 10$ пс, решетка сжатий–разрежений представляет собой совокупность зародышей новой фазы (стадия типа предплавления), трансформирующуюся при $t_d \geq \tau_a$ в непрерывную фазу, которая растет в объем образца.

Предложенный в настоящей работе механизм вибронных переходов в кремнии принципиально отличается от известных механизмов [3–6, 18, 19]. В первую очередь, на основании полученных в работе экспериментальных данных в качестве мягких мод в работе предлагаются коротковолновые неравновесные LA -моды, а не коротковолновые TA -моды [3–6, 18] или длинноволновые LO -моды [19]. Возможность возникновения таких горячих коротковолновых LA -мод подтверждается результатами экспериментальных исследований настоящей работы и работы [43]. Второе, в настоящей работе впервые экспериментально установлена для вибронных переходов роль внутримодового и межмодового фонон–фононного ангармонизма (в дополнение к известной индуцированной плазмой неустойчивости [3–6, 18, 19]), способствующего структурным превращениям на временах десятков и сотен пикосекунд, существенно превышающих время жизни плотной e - h -плазмы в полупроводниках.

Действительно, можно рассмотреть размягчение частоты неравновесных LA -фононов с учетом внутри- и межмодового ангармонизма (помимо плазменного вклада), используя уравнение для фурье-амплитуды u_q LA -моды в виде

$$\frac{\partial^2 u_q}{\partial t^2} + \omega_0^2(q) \left(1 - \frac{N_e}{N_c}\right) u_q = u_q \sum_{q_1} \beta_{q_1} u_{q+q_1}^2, \quad (7)$$

где $\omega_0(q) = 2\pi\nu_0(q)$, β_{q_1} — константа взаимодействия q -моды с $q+q_1$ -модой, фурье-амплитуда которой равна u_{q+q_1} , а член с $\beta_0 \equiv \beta_{q_1=0}$ учитывает ее внутримодовый ангармонизм. Очевидно, что внутримодовый ангармонизм рассматриваемой LA -моды существен на временах распада неравновесных LA -фононов на пары поперечных TA -фононов (с меньшими частотами) — 10^{-11} – 10^{-10} с, когда благодаря большой амплитуде LA -колебаний их собственная частота уменьшается. В дальнейшем, на временах термализации поглощенной энергии, размягчение LA -фононов поддерживается раскачкой всех мод акустических ветвей благодаря межмодовому ангармонизму. Можно предположить, что на всех этапах фонон-фононной релаксации акустических мод суммарный по спектру вклад в перенормировку частоты LA -фононов с волновым вектором q в правой части выражения (7) будет практически постоянным. Это предположение позволяет ввести характеристику уровня лазерного возбуждения акустической подсистемы полупроводника — упоминавшуюся ранее

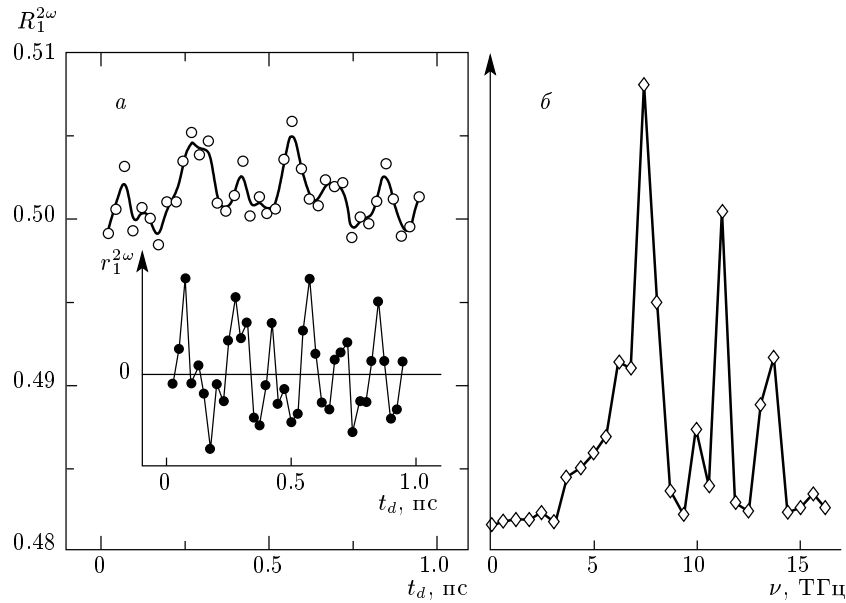


Рис. 9. а) Временная зависимость $R_1^{2\omega}$ в субпикосекундном диапазоне для $F_{eff} \approx 1$ мДж/см² (вставка — величина $r_1^{2\omega}$ для тех же условий); б) частотный спектр мощности для КР-активных мод кремния (при тех же условиях)

эффeктивную неравновесную температуру T^* — согласно формуле

$$\sum_{q_1} \beta_{q_1} u_{q+q_1}^2 \approx AT^*, \quad (8)$$

где A — некоторая константа, определяющая величину критической температуры $T_c = \omega^2(q)/A$ в выражении (6). В результате дестабилизация q -моды неравновесных LA -фононов, которая инициируется на малых временах вкладом $e-h$ -плазмы (параметр N_e), непрерывно поддерживается и даже развивается на больших временах благодаря ангармоническим взаимодействиям q -моды с сильно возбужденными акустическими колебаниями решетки (параметр T^*). Таким образом, приведенная выше модель позволяет объяснить наблюдаемый в работе факт асимптотической сходимости во времени величины порогов для вибронных переходов в фазы № 1 и № 2 к «термодинамическим» пределам F_1 и F_2 (рис. 7а), связанным, по аналогии с критическим замедлением фазовых переходов второго рода, с соответствующими критическими температурами T_{ci} .

К сожалению, в настоящей работе в экспериментах со второй гармоникой не удалось в субпикосекундном диапазоне выделить на фоне отражающей фазы № 2 эффект плавления кремния и исследовать его динамику. Тем не менее, как показывают данные, приведенные на рис. 2, 3, 7, динамика плавления качественно близка к динамике рассмотренных

вибронных переходов $Si^0 \rightarrow \text{№ 1}$ и $\text{№ 1} \rightarrow \text{№ 2}$: имеют место как сверхбыстрое (в течение импульса накачки), так и относительно медленное ($t_d \approx 1-10^3$ пс) плавление соответственно за счет $e-h$ -плазмы и разных типов фонон-фононного ангармонизма. Сверхбыстрое плавление происходит на синем крае полосы E_2 (рис. 3а). Напомним, что на красном крае определяющим является вклад межзонных переходов вдоль оси Δ (дестабилизация соответствующей фононной моды связана, по-видимому, с образованием фазы № 2), а на синем крае вклад вносят переходы вдоль оси Σ [41]. Учитывая, что ширина запрещенной зоны для валентных σ -электронов, максимальная вдоль осей X , Δ и Σ , аналогична величине расщепления энергетических состояний в молекулах (НОМО–LUMO gap), отражающей энергию ковалентной связи, можно заметить, что связывание атомов по данным направлениям преимущественно определяет устойчивость кристалла кремния. Поэтому на синем крае полосы E_2 должна происходить полная дестабилизация кристаллической решетки материала (плавление, т. е. образование фазы l' -Si), как было показано выше, по вибронному механизму, характерному для фаз № 1 и № 2. Действительно, оценка снизу для частоты моды, дестабилизация которой приводит к плавлению материала к концу импульса накачки ($t_d \leq 0.2$ пс) при величине $F_{eff}(t) \geq 0.25$ Дж/см² и минимальной величине асимптотического порога плавления

$F_3 \geq F_2 \approx 0.15$ Дж/см², согласно выражению (5) дает величину $\nu_{03} \geq 6.6$ ТГц (характерное время плавления $\nu_3 \leq 0.16$ пс), сравнимую с $\nu_{01}(q)$ и $\nu_{02}(q)$, косвенно подтверждая вибронный характер плавления кремния в условиях нашего эксперимента.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе с помощью метода эллипсометрии впервые экспериментально обнаружены в течение лазерного импульса накачки (первой гармоники) длительностью 100 фс три последовательных акта дискретного красного сдвига обеих полос спектра линейного поглощения кристаллического нелегированного кремния, сопровождающихся его плавлением. Зондирование образца с временным разрешением излучением второй гармоники впервые показало протекание этих актов в большом временном интервале ($0.1-10^3$ пс). Эти результаты были объяснены в настоящей работе последовательным возникновением трех долгоживущих ($0.1-10^3$ пс) метастабильных состояний вещества, характеризующихся определенными порогами появления и отвечающих определенным дискретным значениям величины красного сдвига спектра поглощения материала. Исследование зависимостей длительности перехода в указанные состояния от эффективной плотности энергии показало, что указанные переходы имеют вибронную природу (мягкие коротковолновые LA-моды фононного спектра вдоль соответствующих кристаллографических направлений) и связаны со структурными изменениями материала, причем возникающие полуметаллическая (№1) и первая металлическая (№2) фазы являются кристаллическими, тогда как вторая металлическая фаза (№3) является расплавом. Установлен микроскопический механизм формирования мягких мод и предложена модель, описывающая роль электронно-дырочной плазмы, а также внутри- и межмодового фонон-фононного ангармонизма в протекании вибронных переходов в кремнии на временах $0.1-10^3$ пс.

Авторы признательны Д. фон дер Линде (D. von der Linde), К. Соколовски-Тинтену (K. Sokolowski-Tinten) и В. В. Темнову за помощь в организации экспериментов и полезные обсуждения, а также Немецкой службе академических обменов (DAAD) за частичную поддержку работы (стипендия 1999–2000 гг. для С. И. К).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. V Shank, R. Yen, and C. Hirliman, Phys. Rev. Lett. **50**, 454 (1983).
2. C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirliman, Phys. Rev. Lett. **51**, 900 (1983).
3. V. Heine and J. A. van Vechten, Phys. Rev. B **13**, 1622 (1976).
4. R. Biswas and V. Ambegoakar, Phys. Rev. B **26**, 1980 (1982).
5. J. Bok, Phys. Lett. A **84**, 448 (1981).
6. M. Combescot and J. Bok, Phys. Rev. Lett. **48**, 1413 (1982).
7. S. A. Akhmanov, N. I. Koroteev, and I. L. Shumay, *Nonlinear Optical Diagnostics of Laser-Excited Semiconductor Surfaces*, in *Laser Science and Technology*, Vol. 2, Harwood Acad. Publ., New York (1989).
8. K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde, Phys. Rev. B **51**, 14186 (1995).
9. K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde, Phys. Rev. B **61**, 2643 (2000).
10. J. P. Callan, A. M.-T. Kim, L. Huang et al., Chem. Phys. **251**, 167 (2000).
11. E. J. Yoffa, Phys. Rev. B **21**, 2415 (1980).
12. P. P. Pronko, P. A. VanRompay, C. Horvath et al., Phys. Rev. B **58**, 2387 (1998).
13. D. H. Kim, H. Ehrenreich, and E. Runge, Sol. St. Comm. **89**, 119 (1994).
14. G. C. Cho, W. Kütt, and H. Kurz, Phys. Rev. Lett. **65**, 764 (1990).
15. T. Pfeifer, W. Kütt, H. Kurz et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 3248 (1992).
16. H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng et al., Phys. Rev. B **45**, 768 (1992).
17. S. Hunsche and H. Kurz, Appl. Phys. A **65**, 221 (1997).
18. P. Stampfli and K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **42**, 7163 (1994).
19. В. И. Емельянов, Д. В. Бабак, ФТТ **41**, 1462 (1999).
20. P. L. Silvestrelli, A. Alavi, M. Parrinello et al., Phys. Rev. Lett. **77**, 3149 (1996).
21. J. S. Graves and R. E. Allen, Phys. Rev. B **58**, 13627 (1998).

22. A. Gambirasio, M. Bernasconi, and L. Colombo, *Phys. Rev. B* **61**, 8233 (2000).
23. I. L. Shumay and U. Höfer, *Phys. Rev. B* **53**, 15878 (1996).
24. K. Sokolowski-Tinten, J. Solis, J. Bialkowski et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3679 (1998).
25. F. Spaepen and D. Turnbull, in *Laser Processing of Semiconductors*, ed. by J. M. Poate and J. W. Mayer, Academic Press, New York (1982), p. 15.
26. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Теоретическая физика*, Т. 10 (*Физическая кинетика*), Наука, Москва (1979), гл. 2.
27. E. N. Glezer, Y. Siegal, L. Huang et al., *Phys. Rev. B* **51**, 6959 (1995).
28. S. V. Govorkov, V. I. Emel'yanov, and I. L. Shumay, *Laser Phys.* **2**, 77 (1992).
29. E. N. Glezer, Y. Siegal, L. Huang et al., *Phys. Rev. B* **51**, 9589 (1995).
30. *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments*, ed. by C. Rulliere, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1998).
31. П. Г. Крюков, КЭ **31**, 95 (2001).
32. K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing et al., *Phys. Rev. B* **58**, 11805 (1998).
33. С. И. Кудряшов, В. И. Емельянов, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 263 (2001).
34. D. H. Reitze, T. R. Zhang, Wm. M. Wood et al., *J. Opt. Soc. Amer. B* **7**, 84 (1990).
35. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Academic Press, Orlando (1985).
36. C. Guo, G. Rodriguez, A. Lobad et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4493 (2000).
37. C. Guo and A. J. Taylor, *Phys. Rev. B* **62**, 5382 (2000).
38. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*, Металлургия, Москва (1988).
39. Ю. В. Копаев, В. В. Меняйленко, С. Н. Молотков, *ФТТ* **27**, 3288 (1985).
40. К. М. Шварев, Б. А. Баум, Н. В. Гельд, *ФТТ* **16**, 3246 (1974).
41. *Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds*, ed. by O. Madelung and Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin (1982), Vol. 17.
42. J. M. Liu, R. Yen, H. Kurz et al., *Appl. Phys. Lett.* **39**, 755 (1981).
43. R. Orbach, *IEEE Trans. Son. and Ultrason.* **SU-14**, 140 (1967).
44. О. В. Мисочко, *ЖЭТФ* **119**, 285 (2001).