

# ПРЕДАБЛЯЦИОННАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ И РЕШЕТОЧНАЯ ДИНАМИКА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ, ВОЗБУЖДЕННОЙ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

*А. А. Ионин<sup>а</sup>, С. И. Кудряшов<sup>б\*</sup>, Л. В. Селезнев<sup>а</sup>,  
Д. В. Синицын<sup>а</sup>, В. Н. Леднев<sup>с</sup>, С. М. Першин<sup>с</sup>*

<sup>а</sup> *Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

<sup>б</sup> *Университет ИТМО  
197101, Санкт-Петербург, Россия*

<sup>с</sup> *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 марта 2015 г.

Исследования оптического отражения с временным разрешением на поверхности кремния, возбужденной одиночными фемтосекундными лазерными импульсами ниже и вблизи порога плавления материала, показывают быструю (менее 10 пс) оже-рекомбинацию фотогенерированной электрон-дырочной плазмы с одновременным переносом энергии в решетку. Акустическая релаксация возбужденного поверхностного слоя указывает (в согласии с литературными данными) на характерную глубину вложения энергии лазерного излучения около 150 нм, что связывается с прямым линейным поглощением лазерного излучения в фотовозбужденном материале вследствие уменьшения ширины зонной щели. Температура поверхности, зондируемая с временным разрешением на временах около 100 пс по термомодуляции отражения пробного излучения и по интегральной непрерывной тепловой эмиссии поверхности, увеличивается с ростом плотности энергии излучения, способствуя степенному росту флуоресценции сублимированных атомов кремния, причем оценки температуры поверхности вблизи порога пикосекундного плавления материала показывают его существенный (порядка 20 %) перегрев по отношению к температуре равновесного плавления. Выше порога плавления отмечается быстрое уменьшение задержки формирования расплава материала (от десятков пикосекунд до долей пикосекунды) с ростом плотности энергии лазерного излучения и соответствующей температуры поверхности. На временах акустической релаксации поглощающего слоя и даже позднее временная модуляция оптического отражения материала демонстрирует акустические реверберации с нарастающим периодом, связанные с нуклеацией зародышей расплава в материале.

DOI: 10.7868/S0044451015110024

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области фемтосекундной лазерной абляционной обработки поверхности кремния представляют в последние годы большой интерес ввиду развития солнечной энергетики на кремниевой платформе [1, 2], фотоники наноструктур из высокоиндексных материалов (в первую очередь —

кремния) [3, 4], развития практических лазерных технологий в микро- и оптоэлектронике [5, 6]. При абляционной обработке преимуществами ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) являются прецизионность и деликатность воздействия, связанные с малым латеральным размером области теплопроводности вне фокального пятна и малыми энергиями УКИ, тем не менее, достаточными для вложения необходимой объемной плотности энергии для плавления и абляции материала [7]. Вместе с тем, несмотря на значительные успехи в изучении режи-

\*E-mail: sikudr@lebedev.ru

мов абляционной обработки кремния под действием УКИ, лежащая в их основе тепловая динамика вещества до сих пор не совсем установлена [8, 9], в отличие от тепловой динамики под действием коротких ((суб)наносекундных и более длинных) лазерных импульсов [10–12].

Фотовозбуждение кремния с генерацией электрон-дырочной плазмы (ЭДП) под действием УКИ, предшествующее тепловой динамике вещества, неоднократно изучалось в контексте исследования механизмов его фотопоглощения (одно- и/или двухфотонного [13–16]), сверхбыстрой (за время действия УКИ) электронной перенормировки ширины запрещенной зоны [7, 17–20] и дестабилизации кристаллической решетки материала с ее последующим субпикосекундным разупорядочением [17–18, 21–27], а также вложения энергии УКИ для инициирования последующих абляционных процессов [7–9, 28–29]. Несмотря на интенсивные исследования, ряд важных промежуточных эффектов — электронной перенормировки ширины запрещенной зоны и дестабилизации кристаллической решетки материала — до сих пор недостаточно учитывался и до сих пор неоправданно опускается в исследованиях динамики ЭДП, что несомненно искажает картину процессов плавления и абляции кремния. В частности, недавно было обнаружено, что резкое усиление эмиссии электронов с поверхности кремния в режиме существенной перенормировки ширины запрещенной зоны [19] приводит к низкороговому выходу двойного (электронно-ионного) электрического слоя плазмы в масштабе УКИ-накачки [30], что может приводить к заряджению [31] и, по-видимому, даже разупорядочению поверхности.

Субпикосекундное разупорядочение кремния [17, 18, 21–27], часто рассматриваемое как его «нетермическое» плавление [17, 18, 23, 25], неоднократно экспериментально исследовалось структурно-чувствительными методами (генерации второй (ГВГ) [22–24] и третьей (ГТГ) [32] гармоник, рентгеновской [25, 26] и электронной [27] микродифракций) и моделировалось в рамках решеточных моделей с «мягкой» модой [33–40]. Поскольку экспериментальные наблюдения пока не дали однозначных сведений о механизме разупорядочения, теоретические модели также строились на базе различных, зачастую противоречивых, предположений о вовлеченности оптических и/или акустических мод материала [33–40], со столь же противоречивыми выводами.

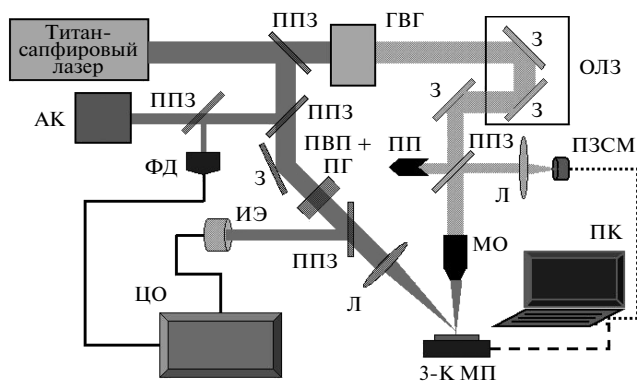
Наконец, абляция кремния УКИ, представляю-

щая, как отмечалось выше, большой практический интерес, также многократно исследовалась с использованием различных подходов — в основном, отражения с временным разрешением [7, 28, 29, 41, 42], бесконтактной ультразвуковой диагностики [7] и профилометрии [42, 43]. В то же время, сам переход от фотовозбуждения к тепловой динамике, предшествующей плавлению и абляции, подробно исследовался лишь в единичных работах [8, 9, 28], в которых был впервые открыт эффект задержанного оже-нагрева кремния в процессе пикосекундной трехчастичной (оже) рекомбинации ЭДП с интенсивным испусканием фононов горячими оже-электронами и качественно отмечен переход от нагрева к плавлению и абляции. Однако детальная картина нагрева и плавления кремния под действием УКИ, в том числе ее количественная сторона, до сих пор отсутствует — во многом, по причине сложности этой картины и необходимости адекватного учета всех предшествующих процессов, а также отсутствия нетривиальных экспериментальных методов подтверждения ее ключевых положений.

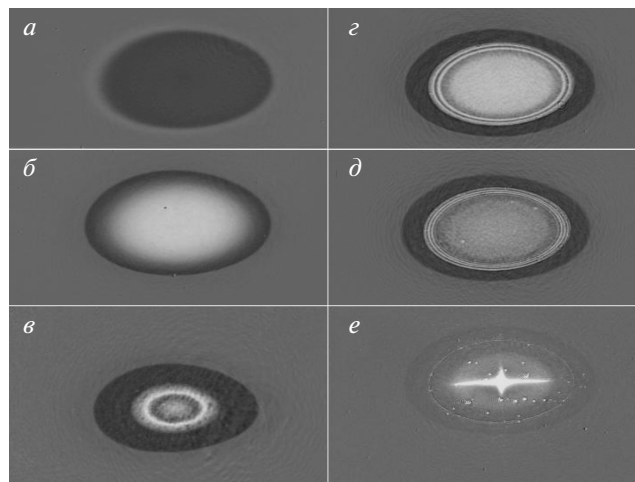
В настоящей работе сообщается об исследовании преабляционной динамики нагрева, сублимации и плавления кремния, фотовозбужденного одиночным УКИ, с помощью методов оптической микроскопии с временным разрешением и полихроматической пирометрии поверхности. Указанные методы позволили проследить перенос энергии из электронной в решеточную подсистему материала, оценить степень нагрева и даже существенного перегрева последней, а также наблюдать ускорение момента начала плавления материала в зависимости от плотности энергии УКИ.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

В наших экспериментах использовались коммерческие образцы атомно-гладких пластин нелегированного кремния Si(100) толщиной 0.45 мм с естественным оксидным слоем толщиной в 2–3 нм, размещенные на трехкоординатном моторизованном микростолике с компьютерным управлением и сканируемые от лазерного импульса к импульсу для облучения свежих участков мишени (рис. 1). Одноимпульсное лазерное облучение мишени Si осуществлялось одиночными УКИ титан-сапфирового лазера (длина волны — 800 нм, длительность импульса на полувысоте  $\tau_{las} \approx 100$  фс, энергия импульса в ТЕМ<sub>00</sub>-моду — до 1.5 мДж, частота следования —



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки с модулями для оптической микроскопии с временным разрешением и пирометрических измерений. Обозначения: ППЗ — полупрозрачные зеркала, АК — автокоррелятор, ПВП+ПГ — полуволновая пластина и призма Глана для ослабления УКИ, ИЭ — измеритель энергии, ГВГ — генератор второй гармоники, ОЛЗ — оптическая линия задержки, ПП — поглотитель пучка, З — зеркало, Л — линзы, ФД — фотодиод, ПЗСМ — ПЗС-матрица, 3-К МП — трехкоординатная моторизованная подвижка, ЦО — цифровой осциллограф, ПК — компьютер для сбора данных и управления экспериментом, МО — микрообъектив



**Рис. 2.** Снимки поверхности кремния, фотовозбужденной падающим под углом  $45^\circ$   $s$ -поляризованным УКИ-накачки с пиковой плотностью энергии  $F = 1.5$  Дж/см<sup>2</sup>, для положительных задержек пробного импульса 0.5 пс (а), 10 пс (б), 150 пс (в), 400 пс (г), 700 пс (д) и  $\infty$  (е). Размеры снимка —  $300 \times 500$  мкм

10 Гц) с помощью электромеханического затвора. Энергия УКИ плавно уменьшалась с помощью полуволновой пластины и призмы Глана от уровня примерно 0.2 мДж во избежание деградации волнового фронта импульса вследствие самофокусировки в воздухе (критическая мощность самофокусировки в воздухе для данной длины волны равна примерно 3 ГВт [44], т.е. примерно 0.3 мДж для УКИ длительностью 100 фс) и рассеяния/рефракции на воздушной плазме.

УКИ с  $s$ -поляризацией фокусировались под углом  $45^\circ$  стеклянной линзой (фокусное расстояние  $f = 50$  см) на поверхность мишени Si в эллиптическое пятно (радиусы  $\varnothing_{1/e,x} \approx 0.10$  мм и  $\varnothing_{1/e,y} \approx 0.07$  мм) на оптической оси выходной апертуры микрообъектива (числовая апертура  $NA = 0.37$ ) канала активного зондирования поверхности пробным излучением УКИ или пассивного зондирования ее тепловой/линейчатой оптической эмиссии (рис. 1). В последнем случае в заблокированном пробном канале в схеме располагался спектрометр с ПЗС-матрицей с усилителем яркости.

В схеме оптической микроскопии отражения с временным разрешением [7] использовались мощ-

ный ИК (800 нм) УКИ-накачки и вдесятеро более слабый пробный, задержанный ( $\Delta t = 0.1\text{--}3000$  пс) УФ УКИ ( $2\omega$ , 400 нм), генерируемый в виде второй гармоники (ВГ) в тонком кристалле бората бария (ВВО, толщина 1.5 мм). Исходное отражение пробных УКИ  $R_0$  для поверхности мишени Si было откалибровано с помощью алюминиевого зеркала (отражение для 400 нм при нормальном падении около 0.92), соответствующая величине примерно 0.50 в согласии с расчетным значением около 0.48 [45]. Оптические микроснимки поверхности кремния для различных задержек УКИ ВГ  $\Delta t = 0.1\text{--}3000$  пс (рис. 2) были использованы для построения временных профилей отражения УКИ ВГ  $R(\Delta t)$  для различных значений  $F$  ниже и чуть выше порога сверхбыстрого (пикосекундного) плавления материала около 0.24 Дж/см<sup>2</sup> [7]. Параметры фокусировки УКИ-накачки — пиковая плотность энергии  $F$  и указанные выше размеры фокального пятна были установлены путем измерений размеров одноимпульсных абляционных кратеров на поверхности мишени Si при различных значениях энергии УКИ.

В схеме фронтальных спектральных измерений эмиссии нагретого фокального пятна и испаренных с поверхности атомов кремния его изображение с помощью двух кварцевых линз проецировалось на входную щель спектрографа (Spectro-Physics 74050), оборудованного ПЗС-камерой с усилителем

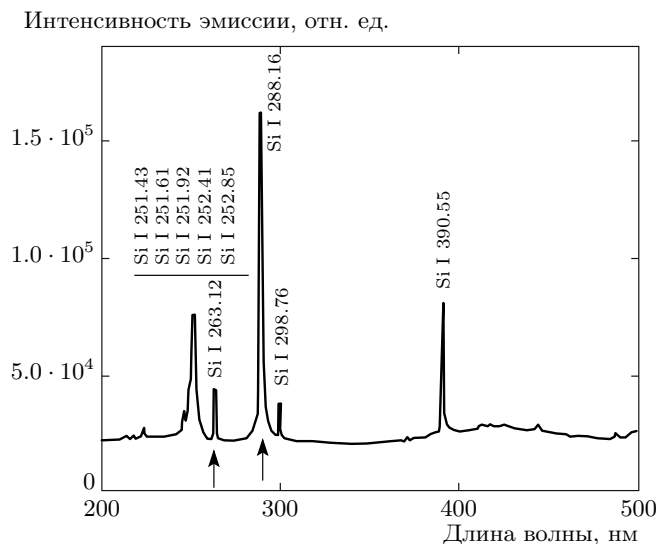


Рис. 3. Характерный спектр фронтальной оптической эмиссии поверхности кремния при пиковой плотности энергии  $F = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (стрелками показаны линии Si I 263, 288 нм)

яркости (Andor iStar). Измерения проводили для различных значений  $F$  в пределах 0.03–0.5 Дж/см<sup>2</sup> в спектральном диапазоне 195–500 нм (рис. 3), где расположены наиболее интенсивные атомные линии кремния [46], с экспозицией 10 нс в течение первых 10 нс от момента воздействия УКИ-накачки с усреднением по десяти лазерным импульсам, падающим на свежие участки мишени.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Нагревание поверхности кремния при $F \leq F_{melt}$

Временные профили коэффициента отражения пробного излучения  $R(\Delta t)$  демонстрируют несколько этапов релаксационной динамики поверхности кремния после воздействия УКИ-накачки с  $F = 0.05$ –0.18 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 4). На первом этапе, на временах  $\Delta t < 10$  пс — практически, сразу после УКИ-накачки ( $\Delta t = 0.1$ –0.2 пс) — отражение при меньших  $F$  увеличивается от начального уровня  $R_0 \approx 0.50$  до определенного уровня, на котором сохраняется примерно в течение первой пикосекунды. Напротив, при  $F > 0.15$  Дж/см<sup>2</sup> отражение сразу падает до минимального уровня, где также сохраняется в течение первой пикосекунды. Такой разнонаправленный характер изменения отражения связан, как известно [15, 16, 19, 20, 47], с од-

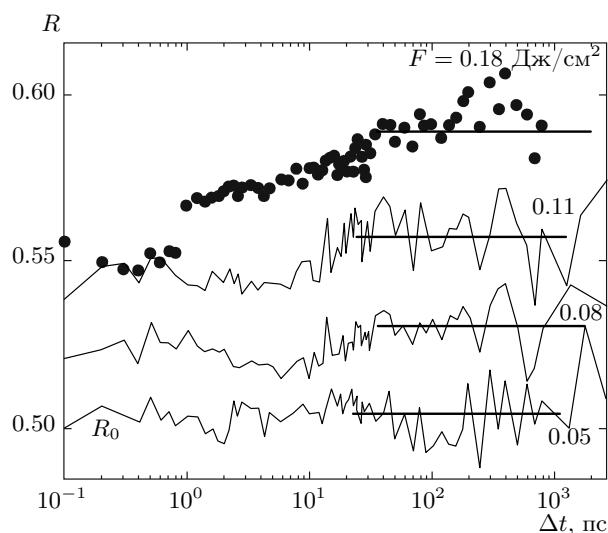


Рис. 4. Динамика отражения  $R(\Delta t)$  для разных значений  $F$ . Кривые для увеличивающихся значений  $F$  сдвинуты вверх на 0.02 для удобства представления, соответствующие значения  $R_{plat}$  для каждой кривой показаны горизонтальными прямыми

новременным влиянием сверхбыстрой электронной перенормировки (обычно — уменьшения) ширины запрещенной зоны материала  $\delta E_{el}$  и, в значительно меньшей степени [19, 20, 48], вклада Друде фотовозбужденной электрон-дырочной плазмы (ЭДП) материала (нельзя также исключить возможного, примерно эквивалентного вклада  $\delta E_{lat}$  в перенормировку ширины запрещенной зоны когерентных колебаний решетки, инициированных ЭДП [48]). В области нормальной дисперсии кремния на «красном» крыле его полосы поглощения  $E_1$  (см. рис. 5) перенормировка зонного спектра, эквивалентная соответствующему увеличению энергии кванта пробного излучения, обеспечивает рост коэффициента отражения по мере роста плотности ЭДП  $\rho_{eh}$ , тогда как сами по себе умеренные плотности ЭДП обычно связаны с уменьшением отражения вблизи резонанса объемного плазмона [16]. Напротив, в области аномальной дисперсии на синем крыле этой полосы поглощения перенормировка уменьшает коэффициент отражения материала, тогда как вклад Друде от ЭДП может быть как отрицательным (вблизи плазмонного резонанса), так и положительным (выше резонанса). В данном случае, при зондировании кремния квантом с энергией 3.1 эВ на красном крыле его полосы поглощения  $E_1$  (пик вблизи 3.4 эВ) ожидается увеличение коэффициента отражения, однако, при

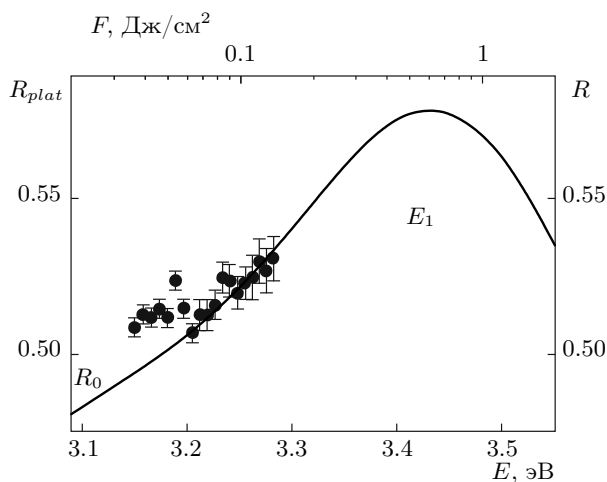


Рис. 5. Зависимость амплитуды термомодуляции отражения  $R_{plat}(F)$  (темные кружки) в сопоставлении с оптическим спектром отражения невозбужденного материала  $R(E)$  с полосой поглощения  $E_1$  (по данным [44])

более высоких плотностях энергии УКИ и ЭДП (более  $2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ) перенормировка зонного спектра сдвигает его на величину  $\delta E_{el} \approx 0.4 \text{ эВ}$  [20] в область аномальной дисперсии с уменьшением коэффициента отражения.

На втором этапе, на временах  $\Delta t = 1\text{--}10 \text{ пс}$  отражение начинает восстанавливаться вблизи начального уровня (рис. 4), что обычно связывается с быстрой трехчастичной оже-рекомбинацией ЭДП с характерным временем  $\tau_A \approx (\gamma_A \rho_{eh}^2)^{-1}$  [13, 48] и коэффициентом рекомбинации  $\gamma_A \approx 4 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$  [13], фактически, с учетом экранирования — в течение 7–12 пс [8, 28]. Существенно, что оже-рекомбинация ЭДП сопровождается генерацией горячих носителей, быстро релаксирующих с субпикосекундным испусканием длинноволновых оптических фононов — в соответствии с законами сохранения энергии и квазиимпульса [8, 49, 50]. Такие оптические фононы далее в силу фонон-фононного ангармонизма обычно на пикосекундных временах симметрично распадаются в пары «горячих» коротковолновых акустических фононов, релаксация которых протекает очень быстро согласно теоретической оценке общего времени термализации в фононной подсистеме менее 1 пс [8, 50]. Таким образом, полная термализация энергии в случае кремния должна происходить в течение временного интервала длительностью около  $\tau_A$ .

На третьем этапе, на пикосекундных временах, отмечается монотонный рост отражения с выходом при  $\Delta t > 30\text{--}40 \text{ пс}$  на плато, уровень которого  $R_{plat}$

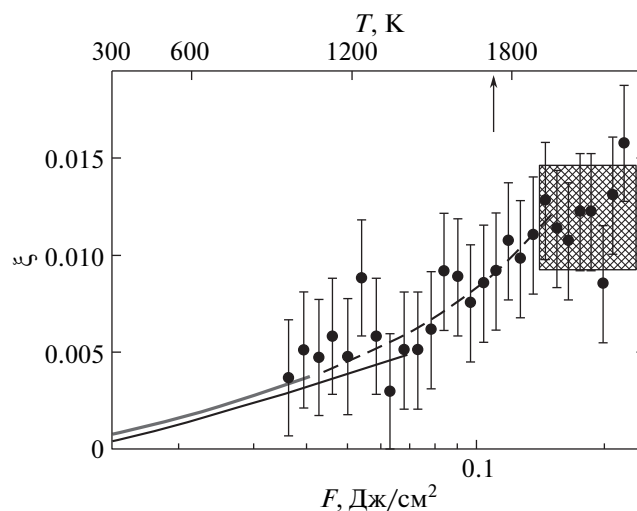


Рис. 6. Зависимости объемной деформации  $\xi(F)$  (темные кружки) и  $\xi(T)$  (сплошная серая кривая — данные [51], пунктир — экстраполяция; сплошная темная кривая — данные [52]). Стрелка показывает положение равновесной температуры плавления кремния, заштрихованная область — плато кривой  $\xi(F)$

монотонно увеличивается с ростом  $F$  (рис. 4) и заметно модулируется поверхностными и объемными акустическими волнами, хорошо заметными на микроснимках на рис. 2 на данных временах. Характерное время нарастания  $R$  до уровня  $R_{plat}$  в пределах ошибки эксперимента не зависит от  $F$  и составляет 15–20 пс (рис. 4), что указывает для продольной скорости звука в направлении [100] в твердом материале  $C_{l,s}(100) = 8.4 \text{ км/с}$  [51] на акустическую релаксацию поверхностного слоя, нагретого на глубину около 130–170 нм, что хорошо согласуется с ранее установленными значениями для эффективной глубины вложения энергии УКИ по толщине расплава и абляционным кратерам (около 150 нм) [7, 42, 43].

Плато отражения  $R_{plat}(F)$  (рис. 5), достигаемое после акустической релаксации, мы связываем с квазиравновесной термомодуляцией коэффициента отражения  $\Delta R_T \approx R(E + a_V \xi) - R(E)$  в силу теплового расширения материала с величиной объемной деформации  $\xi(T) = \Delta V(T)/V_0$  (в результате  $R_{plat} \approx R(E + a_V \xi)$ , для оценки можно использовать известное значение объемного акустического потенциала деформации  $a_V \approx 10 \text{ эВ}$  [49] и табулированную температурную зависимость коэффициента объемного расширения  $\beta_T$  [51]. Соответственно, каждому наблюдаемому значению  $R_{plat}$  можно поставить в соответствие не только экспериментально измеряемую величину  $F$  (рис. 5), но и предполагаемую величину

ну  $\xi$ , устанавливая их взаимное соотношение в виде  $\xi(F)$ . Поскольку природа объемной деформации предполагается термической, можно непосредственно связать установленную из эксперимента зависимость  $\xi(F)$  с известной из литературы зависимостью  $\xi(T)$  в виде соответствия верхней и нижней осей абсцисс на рис. 6 и оценить величину температуры  $T$  зондируемого поверхностного слоя твердого материала для задержек в диапазоне  $10^2$ – $10^3$  пс. Оцененные значения температуры быстро растут с увеличением плотности энергии УКИ, достигая равновесной температуры плавления материала  $\approx 1.69 \cdot 10^3$  К [51] при  $F \approx 0.1$  Дж/см<sup>2</sup>, где происходит насыщение кривой  $\xi(F)$ .

Из данных температурных измерений можно заметить существенный, почти в 20 %, перегрев материала к моменту начала плавления, для чего имеются несколько причин. Во-первых, построенная экстраполяция имеет приближенный характер в области  $T > 1.4 \cdot 10^3$  К ввиду отсутствия справочных данных [51]. Во-вторых, возможный перегрев может указывать на сложный характер перестройки атомной структуры материала при его плавлении, по сравнению с металлами [53]. С другой стороны, существует хорошее согласие с данными по порогам плавления кремния, полученными структурными методами, чувствительными к началу разупорядочения. Напомним, что сверхбыстрое плавление кремния было ранее косвенно установлено с помощью линейной [15–18, 21–24] и нелинейной (генерация второй [21–24] и третьей [31] гармоник в отражении) оптической диагностики, а также непосредственно с помощью рентгеновской дифракции (РД) с временным разрешением [25–27]. При этом, по данным структурно-чувствительных измерений с использованием ГВГ, ГТГ и РД, такое пикосекундное плавление Si было обнаружено при  $F_{melt} \approx 0.15$  Дж/см<sup>2</sup> для УКИ-накачки с длиной волны 625 нм [8, 9] и около 0.1 Дж/см<sup>2</sup> для УКИ-накачки с длиной волны 800 нм [32, 54]. В менее чувствительных рефлектометрических экспериментах с временным разрешением максимальное оптическое отражение кремния на пикосекундных временах на уровне плато  $R_{melt} \approx 0.72$  в точности отвечало величине отражения его оптически толстым слоем равновесного теплового расплава [55], а плавление материала, согласно скачку отражения и появлению области аморфизации, возникало примерно при 0.23 Дж/см<sup>2</sup> [7] (см. для сравнения несколько более высокий порог аморфизации Si около 0.27 Дж/см<sup>2</sup> для падающих по нормали и поэтому более сильно отражающихся УКИ-накачки с той же длиной волны [7, 56]). Такая

значительная (130–170 %) разница в измеренных порогах плавления кремния для структурно-чувствительных (ГВГ, ГТГ, РД) методов и использованного в настоящей работе метода измерения линейного отражения наряду с более слабым (60–80 %) изменением мгновенной поглотительной способности материала для разных ( $s, p$ ) поляризаций и углов падения не более 45° [18], на наш взгляд, помимо прочих факторов (степень допирования кремния, шероховатость и толщина оксидной пленки поверхности и т. п.), может быть также обусловлена 150-процентной разницей энтальпий твердого материала  $s$ -Si при температуре плавления 1415 °С (35 кДж/моль [51]; начало нуклеации расплава или частичное плавление) и жидкого материала  $l$ -Si при той же температуре (85 кДж/моль, включая теплоту плавления около 50 кДж/моль [51]; полное плавление), и определяется соответствующим произвольным выбором начала плавления.

Наконец, оптическая эмиссионная спектроскопия с наносекундным временным разрешением поверхности кремния, нагретой УКИ, обнаруживает как непрерывную, так и линейчатую компоненты спектров эмиссии (рис. 3). Для непрерывной компоненты ее интегральная величина по видимому спектру в окрестностях пика эмиссии изменяется как  $F^{3.6 \pm 0.1}$ , что согласно закону Стефана–Больцмана для интегральной излучательной способности материалов  $\propto T^4$  [57] согласуется с линейной зависимостью  $T(F) \propto F$  и, по-видимому, линейным поглощением в фотовозбужденном материале [17, 18, 42, 43]. Выход линейчатой компоненты эмиссии  $I_{263,288}$ , представляющей линии флуоресценции сублимированных атомов кремния, примерно повторяет ход кривой для континуума, что, по-видимому, подтверждает тепловой характер флуоресценции (рис. 7).

## 3.2. Плавление поверхности кремния

### 3.2.1. Суб- и пикосекундное плавление

Анализ плавления проводился, начиная с малых задержек  $\Delta t = 0.1$ –30 пс (рис. 8), где, как известно из литературы, может иметь место так называемое сверхбыстрое «нетермическое плавление» кремния [17, 18, 21–27, 32], хорошо известное также и для других полупроводниковых или полуметаллических материалов [47, 58, 59]. Действительно, при высоких плотностях энергии  $F > 0.28$  Дж/см<sup>2</sup> уровень отражения около 0.67, сопоставимый с отражением оптически толстого слоя расплава кремния  $R_{melt} \approx 0.72$

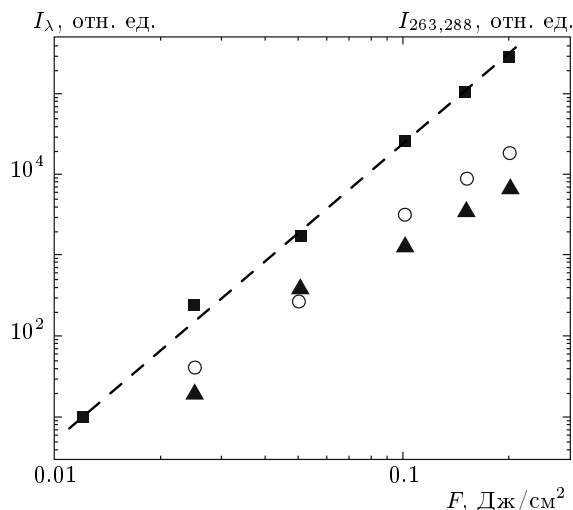


Рис. 7. Выход эмиссии континуума  $I_\lambda$  (темные квадраты, линейная аппроксимация с угловым наклоном  $3.6 \pm 0.1$ ) и атомных линий  $I_{263,288}$  (соответственно светлые кружки и темные треугольнички) в зависимости от  $F$

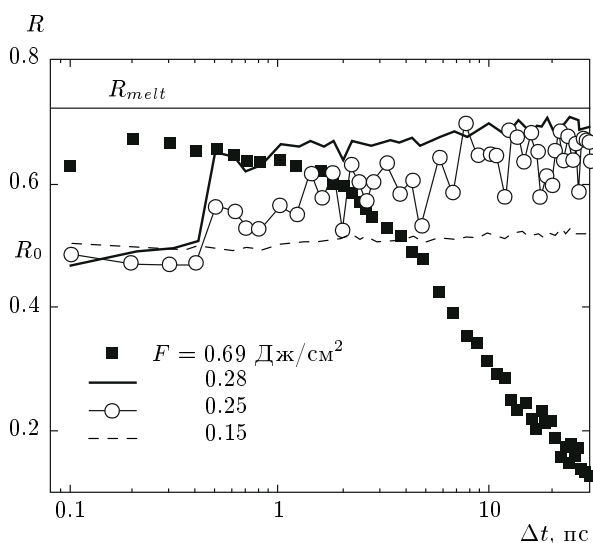


Рис. 8. Пикосекундная динамика коэффициента отражения  $R$  для поверхности кремния при возбуждении УКИ с плотностью энергии в диапазоне  $F = 0.15\text{--}0.69 \text{ Дж/см}^2$  (величины  $F$  и обозначения соответствующих кривых даны на вставке). Метки показывают значения коэффициента отражения для невозбужденной поверхности ( $R_0$ ) и оптически толстого слоя расплава кремния ( $R_{melt}$ , по данным [55])

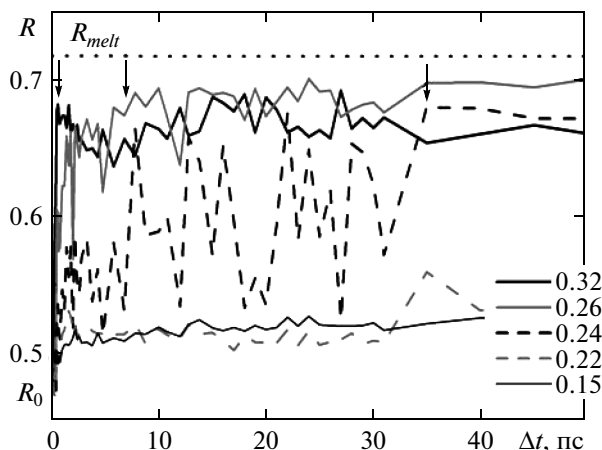
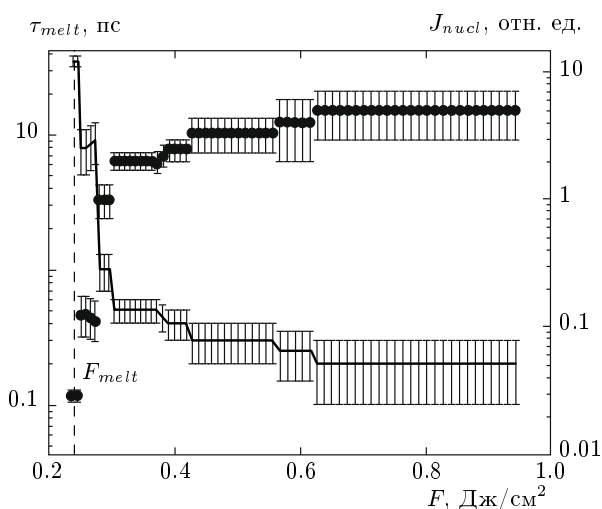


Рис. 9. Детальная пикосекундная динамика коэффициента отражения  $R$  для поверхности кремния при возбуждении УКИ с разной плотностью энергии  $F$  (величины  $F$  и обозначения соответствующих кривых даны на вставке). Стрелки на соответствующих кривых показывают момент достижения плато отражения для слоя расплава

[7, 55], достигается уже в течение первой пикосекунды (рис. 9, 10). Плавление материала при высоких  $F \geq 0.36 \text{ Дж/см}^2$  прослеживается в последующем быстром спаде отражения на временах порядка 10 пс (рис. 8), связанном с термическим расширением горячего расплава при плотностях энергии ниже порога фрагментационного гидродинамического разлета закритического флюида кремния —  $F_{frag} \approx 0.75 \text{ Дж/см}^2$  [7].

При  $F \leq 0.28 \text{ Дж/см}^2$  скачок отражения задерживается до  $\Delta t \approx 0.4$  пс с последующим выходом на плато на том же уровне, однако, начиная уже с  $F \leq 0.24 \text{ Дж/см}^2$  скачок отражения на данном временном интервале  $\Delta t < 30$  пс уже не происходит — отражение растет медленно и монотонно, несмотря на то что порог квазиравновесного термического плавления  $F_{melt} \approx 0.22 \text{ Дж/см}^2$  [7] уже превышен. При данных условиях аналогичный скачок отражения наблюдается, но уже с задержкой  $\Delta t \approx 32$  пс (рис. 9). При уменьшении  $F$  в диапазоне  $0.21\text{--}0.24 \text{ Дж/см}^2$  величина скачка  $R$  вблизи  $\Delta t \approx 32$  пс быстро уменьшается, равно как и амплитуда предшествующих и последующих осцилляций (рис. 9).

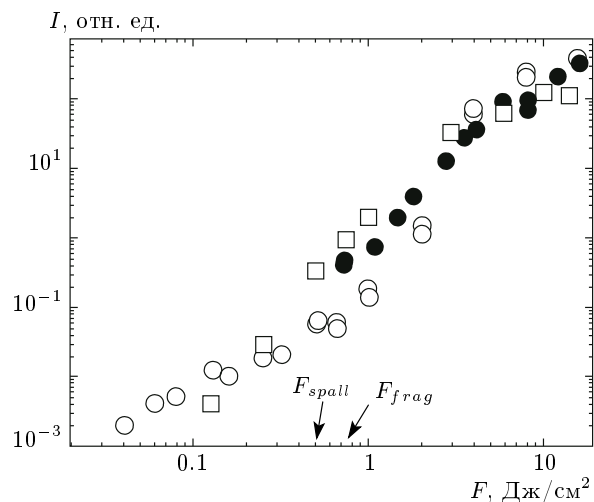
Более детальное рассмотрение зависимости динамики плавления от плотности энергии  $F$  с использованием в качестве параметра момента  $\tau_{melt}$  достижения плато  $R$  для коэффициента отражения оптически толстого расплава обнаруживает при  $F \geq F_{melt}$  достаточно монотонное снижение  $\tau_{melt}$  с ростом  $F$  от



**Рис. 10.** Зависимости  $\tau_{melt}$  (сплошная кривая) и  $J_{nucl}$  (темные кружки) от  $F$  с порогом квазиравновесного термического плавления кремния  $F_{melt}$

35 пс до 0.2 пс (рис. 9, 10), ранее отмечавшееся также в работах [15, 18], которое позволяет качественно рассматривать плавление во всем данном диапазоне плотности энергии как один универсальный процесс. Сопряженный параметр  $J_{nucl} \sim 1/\tau_{melt}$  имеет частоты нуклеации зародышей расплава, быстро нарастающей при  $F \geq F_{melt}$  и насыщающейся при более высоких величинах  $F$  (рис. 10), соответствующих более высоким температурам вещества, в соответствии с классической теорией нуклеации для фазовых переходов первого рода [60]. Стоит также отметить смешанную — электронную и термическую — природу сверхбыстрого размягчения решетки при высоких значениях  $F$ .

Определенный свет на природу сверхбыстрого плавления проливают эксперименты по низкороговой сверхбыстрой лазерно-плазменной эмиссии с поверхности материалов, возбужденных интенсивными УКИ [19, 30, 31, 61, 62] (стоит отметить, что ранее похожий эффект корреляции эмиссии заряженных частиц и плавления кремния для пикосекундных лазерных импульсов отмечался [63]). В частности, для кремния начало эмиссии сильно электронно-возбужденных атомов (возможно, рекомбинационного происхождения) имеет место уже при  $F > 0.2$  Дж/см<sup>2</sup>, тогда как эмиссия ионов регистрируется при  $F > 0.6$  Дж/см<sup>2</sup> (рис. 11). Поэтому можно предположить, что разупорядочение поверхностного слоя происходит еще на временах электронной релаксации, когда ввиду высоких пиковых температур электронной подсистемы на субпикосе-



**Рис. 11.** Зависимости нормированных сигналов электронной (светлые кружки), ионной (темные кружки) и атомной (квадраты, Si I 288 нм) эмиссии кремния  $I(F)$ . Вертикальными стрелками обозначены известные значения порогов термической откольной ( $F_{spall} \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> [7]) и фрагментационной ( $F_{frag} \approx 0.75$  Дж/см<sup>2</sup> [7]) абляции кремния

кундных временах происходит заряджение поверхности и электронная эмиссия с поверхности переходит в непрерывный разлет двойного электрон-ионного электрического слоя, не создающего запирающего объемного заряда [30, 31, 61, 62]. Вместе с тем, при таком существенном опустошении плотности валентных электронов в поверхностном слое может иметь место существенное размягчение кристаллической решетки и структурное разупорядочение материала, которое, напротив, ранее связывалось, в первую очередь, с повышением плотности электрон-дырочной плазмы до  $10^{22}$  см<sup>-3</sup> [33–40]. Таким образом, наблюдаемое сверхбыстрое (субпикосекундное) плавление кремния, возможно, действительно частично имеет нетермическую природу.

### 3.2.2. Эффекты предплавления

Особенности пикосекундного плавления кремния исследовались в режиме предплавления материала ( $F \leq F_{melt}$ ) (рис. 12), когда температура плавления уже достигнута, но полное превращение твердой фазы в жидкую фазу еще не произошло и в первой появляются зародыши жидкой фазы.

На рис. 12 представлены кривые  $R(\Delta t)$  для плотностей энергии, охватывающих этот диапазон. Заметно, что в отличие от кривой  $R(\Delta t)$  при  $F \approx$



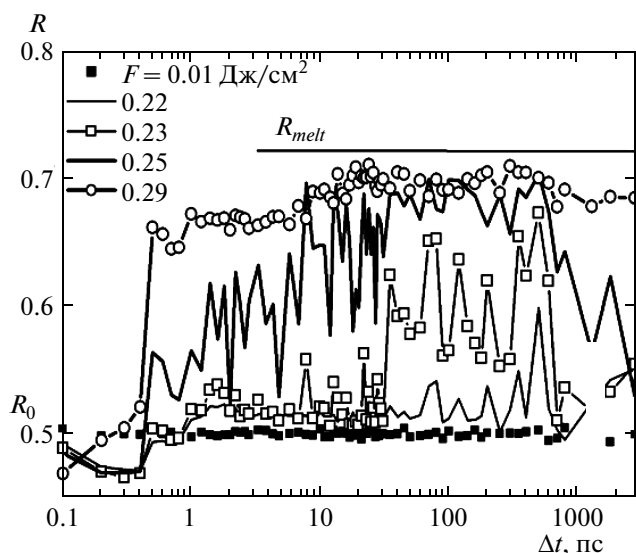


Рис. 12. Мультимасштабная динамика коэффициента отражения  $R$  для поверхности кремния при возбуждении УКИ с разной плотностью энергии  $F$

$\approx 0.29$  Дж/см<sup>2</sup>, когда наблюдается минимальная акустическая модуляция отражения в металлическом «оптически толстом» расплаве, при меньших значениях  $F$  развивается мощная квазипериодическая модуляция отражения, причем в широком временном интервале, но заметно раньше и интенсивнее при более высокой плотности энергии. Например, при  $F \approx 0.25$  Дж/см<sup>2</sup> акустическая модуляция начинается вместе с плавлением уже при  $\Delta t \approx 0.5$  пс и поддерживается до  $\Delta t \approx 35$  пс, после чего сразу падает по амплитуде до субнаносекундных времен. Аналогично, при  $F \approx 0.23$  Дж/см<sup>2</sup> модуляция постепенно нарастает к  $\Delta t \approx 35$  пс от базового уровня  $R \approx 0.52$ , затем отражение скачком растет до плато  $R \approx 0.6$  с уровнем существенно ниже  $R_{melt}$ , на котором тем не менее продолжается интенсивная модуляция. Наконец, при  $F \approx 0.22$  Дж/см<sup>2</sup> модуляция медленно нарастает на том же базовом уровне и становится заметной только на субнаносекундных временах, когда уже начинается охлаждение и отверждение поверхностного слоя, наиболее заметное для высоких  $F$  (рис. 12). При всех значениях  $F$  периоды модуляции нарастают с ростом  $\Delta t$ .

Наблюдаемые эффекты допускают следующее объяснение. Базовый уровень  $R \approx 0.52$ , достигаемый уже спустя 1–2 пс, в соответствии с предыдущими измерениями [64] отвечает коэффициенту отражения кремния, нагретого до квазиравновесной температуры плавления материала, но еще без зароды-

шей жидкой фазы. Модуляция коэффициента отражения на рис. 12 исключительно выше этого уровня отвечает, по-видимому, появлению зародышей жидкой фазы с различной концентрацией, увеличивающейся с ростом  $F$  и  $\Delta t$ , и в пределе достигающей уровня  $R_{melt} \approx 0.72$  для оптически толстого слоя сплошного расплава. Амплитуда модуляции коэффициента отражения в такой эффективной двухфазной системе учитывается степенью ее заполнения зародышами металлического расплава кремния [65] с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_L(3.1 \text{ эВ}) = -14.4 + i15.1$  [55] на фоне полупроводниковой матрицы твердого кремния с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_S(3.1 \text{ эВ}) = 30.2 + i5.7$  [45]. С другой стороны, нуклеация зародышей расплава с резким уменьшением плотности материала примерно на  $-9.6\%$  [66] приводит к формированию в поверхностном слое сжимающих напряжений, инициирующих мощную волну разрежения, проявляющуюся в ее положительной полярности в модуляции коэффициента отражения (см. кривые для  $F \approx 0.22\text{--}0.23$  Дж/см<sup>2</sup> на рис. 12). Такие реверберации поддерживаются исключительно рассогласованием акустических импедансов твердого  $s\text{-Si}$  ( $\rho_s C_{l,s}(100) \approx 2.0 \cdot 10^7$  кг/м<sup>2</sup>·с для плотности  $\rho_s = 2.33 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> и продольной скорости звука в направлении [100]  $C_{l,s}(100) = 8.4$  км/с [51]) и его расплава ( $\rho_m C_{l,m} \approx 1.0 \cdot 10^7$  кг/м<sup>2</sup>·с для плотности  $\rho_m = 2.55 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> [66] и продольной скорости звука  $C_{l,m} \leq 3.9$  км/с, существенно зависящей от температуры [67]) вместе с переходным слоем с промежуточными эффективными характеристиками. При каждом круговом проходе в двухфазном слое волна разрежения усиливается в силу развивающейся нуклеации зародышей расплава, генерирующей сжимающие напряжения, а период обхода может увеличиваться в силу распространения области нуклеации в объем материала. Как свидетельствуют данные рис. 6, нуклеация зародышей расплава может начаться уже при достижении температуры плавления вблизи  $F_{nucl} \leq 0.12$  Дж/см<sup>2</sup> (согласно приведенным в разд. 3.2.1 термодинамическим соображениям — для  $F_{nucl} \approx 0.1$  Дж/см<sup>2</sup>) и быстро нарастать для  $F_{nucl} < F < F_{melt}$ .

Тогда характерный резкий скачок коэффициента отражения на рис. 12 при  $F \approx 0.23$  Дж/см<sup>2</sup> вблизи  $\Delta t \approx 32$  пс от базового уровня  $R \approx 0.52$  до плато  $R \approx 0.6$  можно связать со слиянием зародышей расплава с формированием оптически «тонкой», но сплошной жидкой поверхностной пленки при сохранении двухфазной системы в нижележащих слоях. Предполагаемое слияние зародышей может управляться как кинетическими факторами (формирова-

ние критических зародышей, см. рис. 10), так и акустической разгрузкой двухфазного слоя, снимающей тормозящие нуклеацию сжимающие напряжения (см. завершение акустической релаксации в интервале  $\Delta t \approx 30\text{--}40$  пс на рис. 4).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе впервые экспериментально исследована динамика сильного нагрева и плавления поверхности кремния под действием ультракоротких лазерных импульсов. Обнаружен существенный перегрев поверхности при начале плавления, а также акустическая динамика, связанная с нуклеацией и слиянием зародышей расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-19-00172).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ahn, D. J. Hwang, H. K. Park, and C. P. Grigoriopoulos, *Appl. Phys. A* **108**, 113 (2012).
2. T. Sarnet, J. E. Carey, and E. Mazur, *AIP Conf. Proc.* **1464**, 219 (2012).
3. A. V. Evlyukhin, C. Reinhardt, A. Seidel, B. S. Luk'yanchuk, and V. N. Chichkov, *Phys. Rev. B* **82**, 045404 (2010).
4. F. Aieta, M. A. Kats, P. Genevet, and F. Capasso, *Science* (2015); DOI: 10.1126/science.aaa2494.
5. Yu-T. Lin, N. Mangan, S. Marbach, T. M. Schneider, G. Deng, S. Zhou, M. P. Brenner, and E. Mazur, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 062105 (2015).
6. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, Н. Н. Мельник, А. А. Руденко, П. Н. Салтуганов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, И. А. Тимкин, Р. А. Хмельницкий, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 59 (2014).
7. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, А. Ф. Бункин, В. Н. Леднев, С. М. Першин, *ЖЭТФ* **143**, 403 (2013).
8. M. C. Downer and C. V. Shank, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 761 (1986).
9. A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Schreiner, and D. von der Linde, *J. Appl. Phys.* **85**, 3301 (1999).
10. L. A. Lompre, J. M. Liu, H. Kurz, and N. Bloembergen, *Appl. Phys. Lett.* **43**, 168 (1983).
11. P. Baeri, S. U. Campisano, E. Rimini, and J. P. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 398 (1984).
12. Z. Li, H. Zhang, Z. Shen, and X. Ni, *J. Appl. Phys.* **114**, 033104 (2013).
13. C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 454 (1983).
14. D. Hulin, M. Combescot, J. Bok, A. Migus, J. Y. Vinet, and A. Antonetti, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1998 (1984).
15. E. N. Glezer, Y. Siegal, L. Huang, and E. Mazur, *Phys. Rev. B* **51**, 6959 (1995).
16. K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde, *Phys. Rev. B* **61**, 2648 (2000).
17. С. И. Кудряшов, В. И. Емельянов, *Письма в ЖЭТФ* **73**, 263 (2001).
18. С. И. Кудряшов, В. И. Емельянов, *ЖЭТФ* **121**, 113 (2002).
19. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, А. Р. Шарипов, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 413 (2012).
20. P. A. Danilov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, A. A. Rudenko, P. N. Saltuganov, L. V. Seleznev, V. I. Yurovskikh, D. A. Zayarny, and T. Apostolova, *ЖЭТФ* **147**, 1098 (2015).
21. C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 900 (1983).
22. H. W. K. Tom, G. D. Aumiller, and C. H. Brito-Cruz, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1438 (1988).
23. P. Saeta, J.-K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, and E. Mazur, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1023 (1991).
24. K. Sokolowski-Tinten, H. Schulz, J. Bialkowski et al., *Appl. Phys. A* **53**, 227 (1991).
25. R. Nüske, C. von Korff Schmising, A. Jurgilaitis, H. Enquist, H. Navirian, P. Sondhauss, and J. Larsson, *Rev. Sci. Inst.* **81**, 013106 (2010).
26. M. Beye, F. Sorgenfrei, W. F. Schlotter, W. Wurth, and A. Föhlisch, *PNAS* **107**, 16772 (2010).
27. M. Harb, R. Ernstorfer, C. T. Hebeisen, G. Sciani, W. Peng, T. Dartigalongue, M. A. Eriksson, M. G. Lagally, S. G. Kruglik, and R. J. D. Miller, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 155504 (2008).
28. M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank, *J. Opt. Soc. Amer. B* **2**, 595 (1985).
29. D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten, and J. Bialkowski, *Appl. Surf. Sci.* **109–110**, 1 (1997).

30. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, В. Н. Леднев, С. М. Першин, Письма в ЖЭТФ **101**, 336 (2015).
31. C. T. Hebeisen, G. Sciaini, M. Harb, R. Ernstorfer, S. G. Kruglik, and R. J. D. Miller, Phys. Rev. B **78**, 081403R (2008); H. Park and J. M. Zuo, Appl. Phys. Lett. **94**, 251103 (2009).
32. B. C. Gundrum, R. S. Averbach, and D. G. Cahill, Appl. Phys. Lett. **91**, 011906 (2007).
33. V. Heine and J. A. van Vechten, Phys. Rev. B **13**, 1622 (1976).
34. R. Biswas and V. Ambeokar, Phys. Rev. B **26**, 1980 (1982).
35. M. Combescot and J. Bok, Phys. Rev. Lett. **48**, 1413 (1982).
36. Ю. В. Копаев, В. В. Меняйленко, С. Н. Молотков, ФТТ **27**, 3288 (1985).
37. P. Stampfli and K. H. Bennemann, Phys. Rev. B **42**, 7163 (1990).
38. S. V. Govorkov, V. I. Emel'yanov, and I. L. Shumay, Laser Phys. **2**, 77 (1992).
39. S. Das Sarma and J. R. Senna, Phys. Rev. B **49**, 2443 (1994).
40. V. Recoules, J. J. Clerouin, G. Zerath, P. M. Anglade, and S. Mazevet, Phys. Rev. Lett. **96**, 055503 (2006).
41. P. S. Komarov, S. I. Ashitkov, A. V. Ovchinnikov, D. S. Sitnikov, M. E. Veysman, P. R. Levashov, M. E. Povarnitsyn, M. B. Agranat, N. E. Andreev, and K. V. Khishchenko, J. Phys. A: Math. Theor. **42**, 214057 (2009).
42. D. J. Hwang, C. P. Grigoropoulos, and T. Y. Choi, J. Appl. Phys. **99**, 083101 (2006).
43. S. Lee, D. Yang, and S. Nikumb, Appl. Surf. Sci. **254**, 2996 (2008).
44. A. Couairon and A. Mysyrowicz, Phys. Rep. **441**, 47 (2007).
45. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Academic Press, Orlando (1998).
46. [http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html).
47. S. I. Kudryashov, M. Kandyla, C. Roeser, and E. Mazur, Phys. Rev. B **75**, 085207 (2007).
48. T. Apostolova, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, Opt. Eng. **51**, 121808 (2012).
49. П. Ю. М. Кардона, *Основы физики полупроводников*, Наука, Москва (2002).
50. С. А. Ахманов, В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, В. Н. Семиногов, УФН **147**, 675 (1985).
51. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, Москва (1991).
52. A. Dargys and J. Kundrotas, *Handbook on Physical Properties of Ge, Si, GaAs, and InP*, Science and Encyclopedia Publishers, Vilnius (1994).
53. D. S. Ivanov and L. V. Zhigilei, Phys. Rev. B **68**, 064114 (2003).
54. S. L. Johnson, P. A. Heimann, A. M. Lindenberg, H. O. Jeschke, M. E. Garcia, Z. Chang, R. W. Lee, J. J. Rehr, and R. W. Falcone, Phys. Rev. Lett. **91**, 157403 (2003).
55. К. М. Шварев, Б. А. Баум, Н. В. Гельд, ФТТ **16**, 3246 (1974).
56. J. Bonse, Appl. Phys. A **84**, 63 (2006).
57. R. McCluney, *Introduction to Radiometry and Photometry*, Artech House, Boston (1994).
58. С. И. Кудряшов, В. И. Емельянов, Письма в ЖЭТФ **73**, 551 (2001).
59. S. L. Johnson, P. A. Heimann, A. G. MacPhee, A. M. Lindenberg, O. R. Monteiro, Z. Chang, R. W. Lee, and R. W. Falcone, Phys. Rev. Lett. **94**, 057407 (2005).
60. P. G. Debenedetti, *Metastable Liquids: Concepts and Principles*, Princeton University Press, Princeton (1996).
61. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, Л. В. Селезнев, and Д. В. Синицын, Appl. Phys. A **117**, 1757 (2014).
62. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, Н. Н. Мел'ник, П. Н. Салтуганов, Л. В. Селезнев, and Д. В. Синицын, submitted to Las. Phys. Lett. (2015).
63. J. M. Liu, R. Yen, H. Kurz, and N. Bloembergen, Appl. Phys. Lett. **39**, 755 (1981).
64. M. Harb, R. Ernstorfer, T. Dartigalongue, C. T. Hebeisen, R. E. Jordan, and R. J. D. Miller, J. Phys. Chem. B **110**, 25308 (2006).
65. Л. А. Головань, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров, УФН **177**, 619 (2007).
66. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*, Металлургия, Москва (1988).
67. N. M. Keita and S. Steinemann, Phys. Lett. **72A**, 153 (1979).