

# Нетермическое структурное превращение в квазимонокристаллическом графите в течение лазерного импульса накачки длительностью 100 фс

С. И. Кудряшов<sup>1)</sup>, В. И. Емельянов

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

Поступила в редакцию 28 марта 2001 г.

С помощью метода эллипсометрии получено непосредственное экспериментальное подтверждение нетермического структурного превращения в квазимонокристаллическом графите, возбуждаемом лазерным импульсом длительностью 100 фс.

PACS: 78.47.+p

1. В последнее десятилетие гипотеза “плазменно-индуцированных” нетермических структурных переходов в полупроводниках, инициированных интенсивными фемтосекундными лазерными импульсами, получила ряд экспериментальных и теоретических подтверждений [1–7]. Однако непосредственная идентификация возникающих при этом новых упорядоченных (в том числе жидких) и кристаллических фаз до сих пор затруднительна, поскольку методы оптической линейной и нелинейной диагностики не всегда обеспечивают необходимую структурную чувствительность отклика среды и однозначность его интерпретации [1–5], тогда как более универсальный метод рентгеновской дифрактометрии [6, 7] до сих пор не удовлетворяет требованию субпикосекундного временного разрешения структурных изменений среды. Тем не менее, в отдельных случаях для материалов с ярко выраженной анизотропией оптических свойств, таких, как графит, оптические методы позволяют непосредственно обнаружить нарушение дальнего порядка в материале в субпикосекундном масштабе времени [8]. Графит интересен также тем, что его структурные превращения имеют большую фундаментальную и практическую значимость, причем не только в связи с разработкой новых методов получения алмаза (например, воздействием электронных пучков [9]), но и ввиду отсутствия надежных данных о других, гипотетических фазах углерода – карбине и жидкой фазе [10, 11].

В настоящей работе с использованием метода эллипсометрии (методика самоотражения лазерных

импульсов накачки для *s*- и *p*-поляризаций) получены доказательства нетермического плазменно-индуцированного структурного превращения в квазимонокристаллическом графите в течение лазерного импульса накачки длительностью 100 фс.

2. В работе использовалась стандартная фемтосекундная лазерная установка Института лазерной и плазменной физики университета г.Эссен (Германия), аналоги частей которой – генератор, регенеративный и многопроходный усилители на кристаллах сапфира – описаны в [12]. Параметры выходного лазерного излучения составляли: длина волны  $\lambda \approx 800$  нм, длительность импульса гауссовой формы  $\tau \approx 100$  фс (FWHM), энергия импульса ( $TEM_{00}$ ) – 1.5 мДж, частота следования импульсов – 10 Гц, относительная амплитуда паразитных импульсов – не более 5–7%. Фокусированное поляризованное (*s* или *p*) излучение под углом 45° направлялось на базальную плоскость мишени высокоориентированного пиролитического (квазимонокристаллического) графита марки УПВ1-ТМО, перемещавшейся от импульса к импульсу. Энергия зеркально-отраженного излучения накачки для *s*- и *p*-поляризаций измерялась с помощью пироэлектрического детектора при различных значениях падающей энергии одиночных импульсов. Измеренные зависимости коэффициента самоотражения излучения накачки  $R_s$  и  $R_p$  от энергии импульса накачки были обработаны с целью устранения пространственного усреднения этого коэффициента вследствие неоднородности распределения плотности энергии накачки  $F$  в световом пятне моды  $TEM_{00}$  на мишени. Результирующие зависимости  $R_{1s}$  и  $R_{1p}$  представлены на рис.1 как функции эффективной (интегральной за импульс) плотности энергии накачки  $F_{\text{eff}} =$

<sup>1)</sup>e-mail: sergeikudryashov@chat.ru

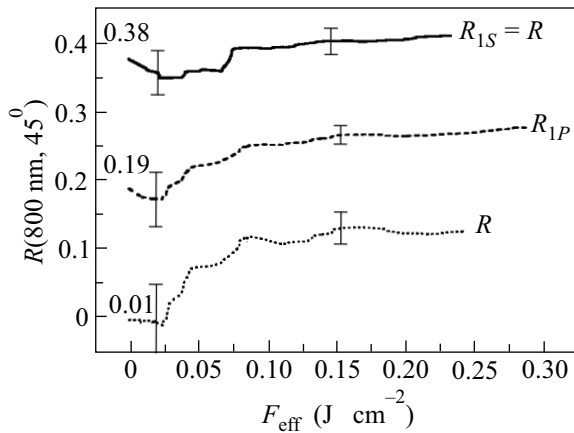


Рис.1. Зависимости коэффициента самоотражения графита  $R_{1s} = R_{\perp}$ ,  $R_{1p}$  и  $R_{\parallel}$  от интегральной эффективной плотности энергии  $F_{\text{eff}}$  излучения накачки. На кривых приведен размах доверительного интервала (для  $P = 0.95$ ,  $N = 15$ ) и расчетные значения соответствующих коэффициентов отражения для невозбужденного графита (данные [14–16])

$= (1 - R_{1s,p}) \cdot F$ , что позволило соотнести их участки, отвечающие одинаковым условиям возбуждения образца.

**3.** Вследствие ярко выраженной анизотропии структуры и физических (в первую очередь, оптических) свойств квазиоднокристаллического графита, анализ данных эллипсометрии, проведенный в [13] для этого материала как для изотропной среды, представляется некорректным. Действительно, в случае наклонного ( $45^\circ$ ) падения излучения на базальную плоскость образца, перпендикулярную оси  $C$ , для  $s$ -поляризации вектор электрического поля  $E$  целиком лежит в плоскости поверхности (компонента  $E \perp C$ ) (см.  $R_{1s}(F_{\text{eff}})$  на рис.2), взаимодействуя с “полуметаллическими” атомными плоскостями графита ( $n_{\perp} = 2.7$ ,  $k_{\perp} = 1.67$  [14],  $n_{\perp} = 3.1$ ,  $k_{\perp} = 1.9$  [15],  $n_{\perp} = 3$ ,  $k_{\perp} = 1.5$  [16], все данные для  $\lambda \approx 800$  нм) и осуществляя возбуждение в них электрон-дырочной (э-д) плазмы. Напротив, в случае  $p$ -поляризации при  $45^\circ$  присутствуют две взаимноперпендикулярные компоненты  $E$  равной амплитуды ( $E \perp C$  и  $E \parallel C$ , далее  $E_{\perp}$  и  $E_{\parallel}$ ), причем последняя действует в направлении между плоскостями графита (вдоль оси  $C$ ), оптические постоянные для которого составляют ( $\lambda \approx 800$  нм):  $n_{\parallel} = 1$ ,  $k_{\parallel} = 0.25$  [14],  $n_{\parallel} = 1.4$ ,  $k_{\parallel} = 0.7$  [15],  $n_{\parallel} = 2$ ,  $k_{\parallel} = 0.13$  [16]. Можно показать, что для квазиоднокристаллического графита, имеющего гексагональную структуру, взаимноперпендикулярные

$E_{\perp}$ -компоненты для  $s$ - и  $p$ -поляризаций практически эквивалентны. Таким образом, взаимодействие излучения, падающего на базальную плоскость графита, с последним при  $s$ - и, в особенности, при  $p$ -поляризации характеризуется двумя парами оптических постоянных (см.  $R_{1p}(F_{\text{eff}})$  на рис.2), которые не могут быть однозначно установлены методом эллипсометрии для двух измеряемых параметров – коэффициентов отражения для разных поляризаций или углов падения. Однако для диагностики структурного перехода в графите более важно, что вклад в отражение для  $p$ -поляризации от компоненты  $E_{\parallel}$ , пренебрежимо малый для невозбужденного образца, в условиях структурного превращения графита в фазу со слабо выраженной анизотропией (аморфное вещество, “холодный” расплав или алмазоподобная фаза) станет сравнимым с вкладом от  $E_{\perp}$  и, следовательно, весьма существенным.

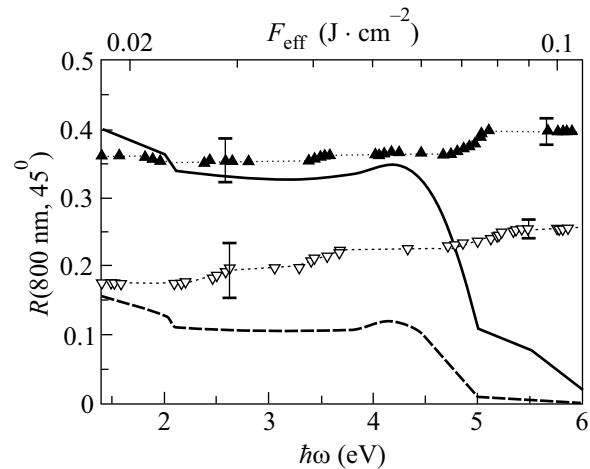


Рис.2. Сравнение зависимостей  $R_{1s}(F_{\text{eff}})$  (темные треугольники) и  $R_{1p}(F_{\text{eff}})$  (светлые треугольники) и соответствующих спектральных зависимостей  $R_{1s}(\hbar\omega)$  (сплошная кривая) и  $R_{1p}(\hbar\omega)$  (пунктирная кривая) для невозбужденного графита, рассчитанных с использованием данных по  $n_{\perp}$  и  $k_{\perp}$  работы [15]

С учетом рассмотренного эффекта анизотропии графита отражение излучения при  $45^\circ$  для обеих поляризаций можно представить для  $E_{\perp}$  и  $E_{\parallel}$  компонент в следующем виде:

$$F_{1s}^R = F \cdot R_{1s} = F \cdot R_{\perp}, \quad (1)$$

$$F_{1p}^R = F \cdot R_{1p} = F_{\perp}^R + F_{\parallel}^R = 0.5F \cdot (R_{\perp} + R_{\parallel}), \quad (2)$$

где  $F_{1s}^R$ ,  $F_{1p}^R$  – плотности энергии отраженного излучения для  $s$ - и  $p$ -поляризаций при плотности энергии падающего излучения  $F$ , то есть при  $R_{\perp} = R_{1s}$ :

$$R_{\parallel} = 2R_{1p} - R_{1s}. \quad (3)$$

С использованием экспериментальных зависимостей  $R_{1s}(F_{\text{эф}})$  и  $R_{1p}(F_{\text{эф}})$  и выражений (1), (3) были получены зависимости  $R_{\perp}(F_{\text{эф}})$  и  $R_{\parallel}(F_{\text{эф}})$  (рис.1), причем для последней зависимости начальный участок  $F_{\text{эф}} \leq 0.025 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  представлен с коэффициентом масштабирования  $\cdot 0.5$  в результате накачки образца преимущественно одной  $E_{\perp}$ -компонентой излучения. Характерно, что величина  $R_{\parallel}$  в области  $F_{\text{эф}} \leq 0.025 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  близка к нулю, что отвечает слабому взаимодействию  $E_{\parallel}$ -компоненты излучения с графитом в соответствии с его оптическими свойствами вдоль оси  $C$ . Кривая  $R_{\perp}(F_{\text{эф}})$  имеет в данной области  $F_{\text{эф}}$  минимум, указывающий на проявление плазменных эффектов – достижения границы плазменного отражения или “красного” сдвига спектра линейного поглощения для  $E_{\perp}$ -компоненты лазерного излучения, соответствующего плазма-индуцированному схлопыванию запрещенной зоны для  $\pi$ -электронов. Действительно, для накачивающей  $E_{\perp}$ -компоненты лазерного излучения в графите имеет место интенсивное линейное поглощение ( $\alpha(800 \text{ нм}) \approx 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$  [15]), которое в данном диапазоне  $F_{\text{эф}}$  при условии равенства скоростей оптической генерации э-д плазмы и ее ожереккомбинации (для оценки взята константа скорости  $\gamma_A = 4 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$  для Si [17]) дает, согласно выражению

$$N_{e-h} \approx \sqrt[3]{\frac{\alpha F_{\text{эф}}}{\hbar \omega \gamma_A \tau}}, \quad (4)$$

верхнюю оценку плотности плазмы выше  $10^{22} \text{ см}^{-3}$ . Соотнесение кривой  $R_{\perp}(F_{\text{эф}})$  и спектральной зависимости  $R_s(\hbar \omega)$  для невозбужденного графита (рис.2), построенной по данным [15], показывает, что изменения величины  $R_{\perp}$  в диапазоне  $F_{\text{эф}} = 0.02 \div 0.07 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  возможно описать в рамках гипотезы о “красном” сдвиге спектра линейного поглощения.

При  $F_{\text{эф}} > 0.025 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  отмечается резкий рост  $R_{\parallel}(F_{\text{эф}})$  (рис.1), отвечающий пороговому изменению оптических свойств вещества для направления вдоль оси  $C$  и выходящий далее на плато  $R_{\parallel}(F_{\text{эф}}) \approx 0.12$  при  $F_{\text{эф}} > 0.08 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ . Быстрый рост  $R_{\parallel}(F_{\text{эф}})$  свидетельствует, что наблюдаемый минимум для кривой  $R_{\perp}(F_{\text{эф}})$  не является исключительно электронным эффектом, так как ожидаемый вклад э-д плазмы не объясняет наблюдаемого

изменения  $R_{\parallel}(F_{\text{эф}})$ . Более вероятным представляется нетермическое структурное превращение графита при  $F_{\text{эф}} > 0.08 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  из двумерной фазы с резко выраженной анизотропией в переходную трехмерную фазу со слабой анизотропией. Это превращение происходит в течение импульса накачки длительностью  $100 \text{ фс}$  (менее периода оптических или акустических колебаний в графите – около  $2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ ) вследствие известного эффекта плазма-индуцированной неустойчивости акустических фоновых мод [18, 19], в данном случае, по-видимому, моды  $TA$ -фононов вблизи границы зоны Бриллюэна. Действительно, возбуждение  $\pi$ -электронов в антисвязывающие состояния (зону проводимости) изменяет межслоевое притяжение на отталкивание, вызывающее взаимный сдвиг атомных плоскостей графита ( $TA E_{2g}$ -мода –  $43 \text{ см}^{-1}$ ), предсказанный в работе [20] и экспериментально установленный в [21]. Неустойчивость данной моды приводит к переходу гексагональной структуры графита в орторомбическую, для которой существует возможность сшивания плоскостей ковалентными связями с образованием гексагонального или кубического алмаза [22]. Плотность вещества ( $2.26 \text{ г} \cdot \text{см}^3$ ) в процессе структурного перехода в течение лазерного импульса длительностью  $100 \text{ фс}$  не изменится, поэтому межатомные расстояния в переходной алмазоподобной фазе будут значительно больше, чем в равновесной структуре алмаза. В результате структура, плотность, а также, по-видимому, и оптические свойства переходной фазы будут близки аналогичным характеристикам кристаллического Si, также обладающего решеткой типа алмаза и плотностью  $2.33 \text{ г} \cdot \text{см}^3$ .

Анализ оптических свойств переходной фазы был проведен в области  $F_{\text{эф}} > 0.08 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  (плато  $R_{\parallel}(F_{\text{эф}})$  на рис.1). Для новой структурной фазы в указанном диапазоне  $F_{\text{эф}}$  величина  $R_{\parallel}$  не является независимой компонентой  $R_{1p}$ , так что оптические свойства фазы будут достаточно однозначно определяться парой значений  $R_{1p}$  и  $R_{1s}$ , причем накачка образца в случае  $p$ -поляризации будет осуществляться обеими компонентами –  $E_{\perp}$  и  $E_{\parallel}$ . Ввиду крайне слабого изменения зависимостей  $R_{1s}(F_{\text{эф}})$  и  $R_{1p}(F_{\text{эф}})$  в диапазоне  $F_{\text{эф}} > 0.08 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  можно пренебречь усреднением истинных значений  $R_{2p}$  и  $R_{2s}$  по длительности лазерного импульса, возникающим вследствие “самовоздействия” импульса накачки, и считать  $R_{2p}$  и  $R_{2s}$  равными  $R_{1p}$  и  $R_{1s}$ , но уже для мгновенных значений  $F_{\text{эф}}(t)$  в течение этого импульса. Наличие плато для этих зависимостей позволяет также предположить, что поверхност-

ный слой возникшей новой фазы является оптически “толстым”. Следовательно, с использованием значений  $R_{1p} \approx 0.28 \pm 0.02$  и  $R_{1s} \approx 0.40 \pm 0.02$  в области плато соответствующих зависимостей на рис.1 можно рассчитать по формулам Френеля оптические постоянные новой фазы, равные  $n(800 \text{ нм}) \approx 3.8 \pm 0.1$  и  $k(800 \text{ нм}) \approx 1.1 \pm 0.6$ . Для данных значений  $n$  и  $k$  угол Брюстера значительно больше  $45^\circ$ , то есть отражение новой фазы для  $\lambda \approx 800 \text{ нм}$  при нормальном падении примерно равняется полусумме  $R_{1p} \approx 0.28 \pm 0.02$  и  $R_{1s} \approx 0.40 \pm 0.02$ , составляя  $0.34 \pm 0.04$  в согласии с расчетным значением  $0.37 \pm 0.05$ .

Таким образом, как и предполагалось при анализе гипотетической структуры переходной фазы, данная фаза является “диэлектрической” на длине волны излучения 800 нм, а ее оптические характеристики, в первую очередь  $n(800 \text{ нм})$ , близки к аналогичным характеристикам кристаллического Si ( $n(800 \text{ нм}) = 3.7$ ,  $k(800 \text{ нм}) = 0.007$  [15]). Значительное линейное поглощение переходной фазы на длине волны 800 нм по сравнению с Si можно объяснить небольшой шириной запрещенной зоны, что обусловлено значительными межатомными расстояниями в новой фазе при существенно меньшем радиусе атома углерода. В то же время, оптическое удельное сопротивление для переходной фазы составляет  $550 \pm 310 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$  при  $\lambda \approx 800 \text{ нм}$ , согласуясь с экспериментальными данными работы [13] для статического удельного сопротивления короткоживущей лазерно-индуцированной жидкой фазы углерода ( $625 \pm 75 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ ), а также с экспериментальными данными для статического удельного сопротивления равновесной жидкой фазы углерода –  $600 \div 900 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$  [23]. Рассчитанный коэффициент нормального отражения переходной фазы –  $0.37 \pm 0.05$  при  $\lambda \approx 800 \text{ нм}$  – хорошо согласуется с аналогичной величиной для равновесной жидкой фазы углерода – 0.4 при  $\lambda \approx 650 \text{ нм}$  [24]. Отмеченные факты указывают на жидкое состояние переходной алмазоподобной фазы, что предсказывается в недавних теоретических работах [10, 11].

Методом “оптической микроскопии” [4] (оптическое зондирование области возбуждения с пространственным разрешением до 2 мкм и временным разрешением до 100 фс) были получены данные по отражению излучения второй гармоники данным образом графита после воздействия излучения накачки. Они указывают на отсутствие различимых следов структурного превращения в соответствующей зоне лазерного воздействия, лежащей вне области повреждения образца графита путем лазерной абля-

ции ( $F_{\text{абл}}(800 \text{ нм}) \approx 0.18 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  для  $p$ -поляризации излучения накачки [20]), спустя значительное время (несколько десятков секунд) после воздействия. Это указывает на обратимый характер наблюдаемого структурного превращения.

4. Таким образом, в настоящей работе для квазиоднокристаллического графита в течение лазерного импульса накачки длительностью 100 фс экспериментально зафиксировано сверхбыстрое нетермическое (плазма-индуцированное) структурное превращение в короткоживущую трехмерную фазу (повидимому, алмазоподобную и жидкую), являющуюся “диэлектриком” на длине волны 800 нм.

Авторы выражают признательность Д. фон дер Линде, К. Соколовски-Тинтену и В. В. Темнову за помощь в организации и проведении экспериментов, а Немецкой службе академических обменов – за частичную поддержку работы (стипендия 2000 г. для СИК).

1. C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirliman, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 454 (1983).
2. H. W. K. Tom, G. D. Aumiller, and C. H. Brito-Cruz, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1438 (1988).
3. S. V. Govorkov, V. I. Emel'yanov, and I. L. Shumay, *Laser Physics* **2**, 77 (1992).
4. K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde, *Phys. Rev.* **B51**, 14186 (1995).
5. L. Huang, J. P. Callan, E. N. Glezer et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 185 (1998).
6. J. Larsson, P. A. Heimann, P. J. Schuck et al., *Appl. Phys.* **A66**, 587 (1998).
7. C. W. Siders, A. Cavalleri, K. Sokolowski-Tinten et al., *Science* **286**, 1340 (1999).
8. M. B. Agranat, S. I. Anisimov, S. I. Ashitkov et al., *JETP* **86**, 1184 (1998).
9. M. Zaiser and F. Banhart, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3680 (1997).
10. J. R. Morris, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *Phys. Rev.* **B52**, 4138 (1995).
11. J. N. Glosli and F. H. Ree, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4659 (1999).
12. C. Rulliere (Ed.), *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*, Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1998.
13. D. H. Reitze, H. Ahn, and M. C. Downer, *Phys. Rev.* **B45**, 2677 (1992).
14. L. G. Johnson and G. Dresselhaus, *Phys. Rev.* **B7**, 2275 (1973).
15. E. D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids II*, Orlando, Academic Press, 1991.
16. R. Ahuja, S. Auluck, J. M. Wills et al., *Phys. Rev.* **B55**, 4999 (1997).

17. D. H. Reitze, T. R. Zhang, Wm. M. Wood et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B7**, 84 (1990).
18. V. Heine and J. A. van Vechten, *Phys. Rev.* **B13**, 1622 (1976).
19. R. Biswas and V. Ambegaokar, *Phys. Rev.* **B26**, 1982 (1982).
20. K. Sokolowski-Tinten, S. Kudryashov, V. Temnov et al., *Springer Series in Chemical Physics* **66** (*Ultrafast Phenomena XI*), Heidelberg, Springer, 2000, p. 425.
21. T. Mishina, K. Nitta, and Y. Masumoto, *Phys. Rev.* **B62**, 2908 (2000).
22. S. Scandolo, M. Bernasconi, G. L. Chiarotti et al., *Phys. Rev. Lett.* **74**, 4015 (1995).
23. M. Togaya, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2474 (1997).
24. A. V. Baitin, A. A. Lebedev, S. V. Romanenko et al., *High Temp.-High Press.* **21**, 157 (1990).