

Коллапс запрещенной зоны и сверхбыстрое “холодное” плавление кремния в течение фемтосекундного лазерного импульса

С. И. Кудряшов¹⁾, В. И. Емельянов

Международный лазерный центр, МГУ им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 января 2001 г.

Экспериментально установлено, что высокая концентрация электрон-дырочной плазмы, создаваемая в кремнии фемтосекундным лазерным импульсом, приводит в течение импульса к последовательному “схлопыванию” запрещенной зоны по направлениям [111] и [100] и образованию “холодной” металлической жидкой фазы.

PACS: 78.47.+p

1. Фемтосекундные лазерные импульсы позволяют создавать в полупроводниках высокую плотность электрон-дырочной (э-д) плазмы [1, 2], дестабилизирующей их кристаллическую структуру. Для такого сильновозбужденного состояния полупроводников предсказаны различные типы субпикосекундных структурных переходов – в новую кристаллическую или металлическую жидкую фазы [3–7].

Сверхбыстрые структурные переходы – в металлическую жидкую фазу в Si, GaAs, InSb и в кристаллическую фазу в аморфном $\text{Ge}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}$ – неоднократно наблюдались с задержкой в несколько сотен фемтосекунд после окончания импульса накачки (ссылки см. в [8]) и интерпретировались как нетермические явления. Альтернативно переходы с такой временной задержкой можно объяснить сверхбыстрой передачей решетке кинетической энергии, превосходящей энтальпию плавления вещества [5, 7] и приводящей к дестабилизации континуума мод акустических фононов.

Нетермические структурные переходы могут происходить за время порядка одного периода колебаний решетки (10^{-13} с) вследствие неустойчивости отдельных мод оптических или акустических фононов, причем время перехода должно уменьшаться с ростом концентрации э-д плазмы [6]. Следовательно, принципиально возможно наблюдать нетермические структурные переходы в течение лазерного импульса длительностью 100 фс при условии значительного превышения плотности его энергии над порогом неустойчивости определенных мод кристаллической решетки полупроводника. Насколько нам известно, эта возможность до сих пор не была экспериментально реализована.

В настоящей работе на основе анализа экспериментальных данных, полученных с использованием методов самоотражения фемтосекундных лазерных импульсов накачки (ПГ, $\hbar\omega = 1.56$ эВ) и линейного отражения пробного излучения второй гармоники (ВГ, $\hbar 2\omega = 3.12$ эВ) с временным разрешением, представлены доказательства плазменно-индуцированного “схлопывания” запрещенной зоны E_g и нетермического плавления кремния в течение лазерного импульса длительностью 100 фс.

2. В работе использовалась стандартная фемтосекундная лазерная установка Института лазерной и плазменной физики (г. Эссен, Германия), аналогичная описанной в работе [9]. Параметры выходного лазерного излучения, направлявшегося в каналы накачки и зондирования, составляли: длина волны 800 нм (ПГ), длительность импульса с нормальным распределением мощности $\tau = 100$ фс (FWHM), энергия импульса (TEM_{00}) – 1.5 мДж, частота следования импульсов – 10 Гц, относительная амплитуда паразитных импульсов – не более 5–7%.

В канале накачки излучение ПГ фокусировалось и под углом 45° направлялось на мишень нелегированного кремния Si(100), размещенную на двухкоординатном столике, перемещавшемся от импульса к импульсу с помощью шаговых двигателей. Энергия зеркально-отраженного излучения накачки для *s*- и *p*-поляризаций измерялась пироэлектрическим детектором. В канале зондирования после установки оптическим путем задержки и удвоения частоты излучения отфильтрованная ВГ использовалась при нормальном падении для зондирования через объектив оптического микроскопа участка мишени Si, возбужденного излучением накачки [10]. Снимок мишени в зеркально-отраженном излучении ВГ регистрировался синхронизированной видеокамерой. Характе-

¹⁾e-mail: sergeikudryashov@chat.ru

ристики канала зондирования позволяли исследовать динамику изменения отражательной способности мишени с пространственным разрешением 2 мкм и временным разрешением около 100 фс.

В эксперименте исследовались для обеих поляризаций зависимости коэффициента самоотражения излучения накачки (ПГ, ω) от его энергии, а также временная динамика отражения зондирующей ВГ (2ω) при фиксированной максимальной плотности энергии p -поляризованного излучения накачки.

3. Измеренные зависимости коэффициента самоотражения излучения накачки на кремнии для обеих поляризаций (R_s^ω и R_p^ω) от энергии импульса накачки были обработаны с использованием пространственного преобразования (условно X -преобразования), устраняющего усреднение этого коэффициента вследствие неоднородности плотности энергии F в световом пятне на мишени (нормальное распределение с параметрами $\sigma_x = 73$ мкм и $\sigma_y = 43$ мкм). Результирующие зависимости R_{1s}^ω и R_{1p}^ω представлены на рис.1 как функции эффективной (интегральной за импульс) плотности энергии излучения накачки $F_{\text{eff}} = (1 - R_{1s,p}^\omega) \cdot F$. Такое представление позволяет соотнести на одном рисунке участки кривых R_{1s}^ω и R_{1p}^ω , отвечающие одинаковым условиям возбуждения образца.

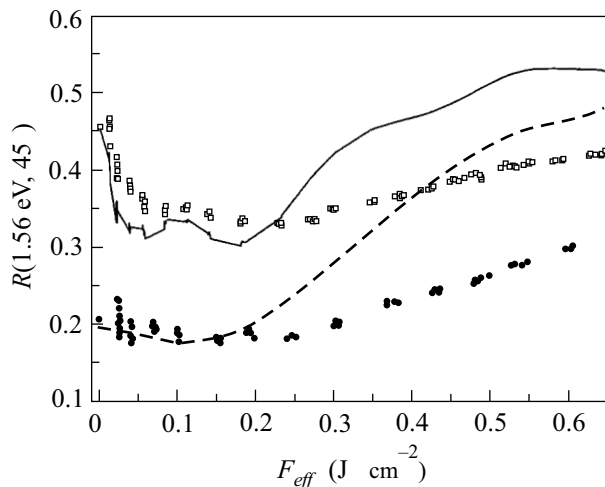


Рис.1. Зависимости коэффициента самоотражения Si для s - и p -поляризованного излучения накачки (ПГ): R_{1s}^ω (светлые квадраты) и R_{1p}^ω (темные кружки) – от интегральной эффективной плотности энергии F_{eff} ; R_{2s}^ω (сплошная линия) и R_{2p}^ω (штриховая линия) – от мгновенной эффективной плотности энергии $F_{\text{eff}}(t)$

Благодаря эффекту “самовоздействия” лазерного излучения [2, 4], проявляющемуся в непрерывном из-

менении оптических характеристик полупроводника в течение лазерного импульса накачки, зависимости R_{1s}^ω и R_{1p}^ω от F_{eff} являются усредненными по времени в пределах длительности лазерного импульса. Эти кривые были подвергнуты дополнительно графической обработке (временному T -преобразованию) в соответствии с выражениями

$$R_1(F_{\text{eff}}) = \frac{\int_{F_{\text{eff}1}}^{F_{\text{eff}2}} R_2(F') dF'}{\int_{F_{\text{eff}1}}^{F_{\text{eff}2}} dF'}, \quad (1)$$

$$R_2(F_{\text{eff}}) = R_1(F_{\text{eff}}) + (dR_1(F_{\text{eff}})/dF_{\text{eff}}) \cdot F_{\text{eff}}, \quad (2)$$

где R_{2s}^ω и R_{2p}^ω (рис.1) являются “истинными” значениями коэффициента отражения кремния для мгновенной величины $F_{\text{eff}}(t)$, представляющей интеграл интенсивности излучения за время t в течение лазерного импульса, а значения $F_{\text{eff}1}$ и $F_{\text{eff}2}$ определяют диапазон интегрирования, для которого справедливо указанное преобразование. Заметим, что T -преобразование зависимостей R_{1s}^ω и R_{1p}^ω от F_{eff} согласно (1), (2) предполагает нестационарность процесса возбуждения вещества, когда в кинетическом уравнении для плотности э-д плазмы можно пренебречь диффузионным и рекомбинационным вкладом. Первое возможно при условии $\alpha l_{\text{дифф}} \ll 1$, где $l_{\text{дифф}} \sim 10$ нм – длина диффузии плазмы в течение лазерного импульса, а α^{-1} – толщина скин-слоя возбужденного полупроводника. Вторым, вкладом можно пренебречь при умеренной ($F_{\text{eff}} \leq 0.5$ Дж · см⁻²) плотности энергии фемтосекундного лазерного импульса, обеспечивающей достижение плотности э-д плазмы, критической для дестабилизации кристаллической решетки полупроводника (порядка 10^{22} см⁻³ [5]), но ниже равновесной плотности плазмы для конкурирующих процессов оптической генерации и оже-рекомбинации, значение которой будет приведено ниже.

Оптическая диагностика возбужденного Si проводилась также с помощью пробного излучения ВГ при его нормальном падении. Изображения образца кремния в отраженном свете пробного импульса для ряда задержек последнего относительно импульса накачки нормировались программным образом на изображение невозбужденного образца и после калибровки представляли собой двумерное распределение коэффициента отражения образца, симметричное относительно центра пятна излучения накачки. Вертикальные сечения нормированных изображений, проведенные через центр пятна излучения накачки на поверхности образца, после приведения

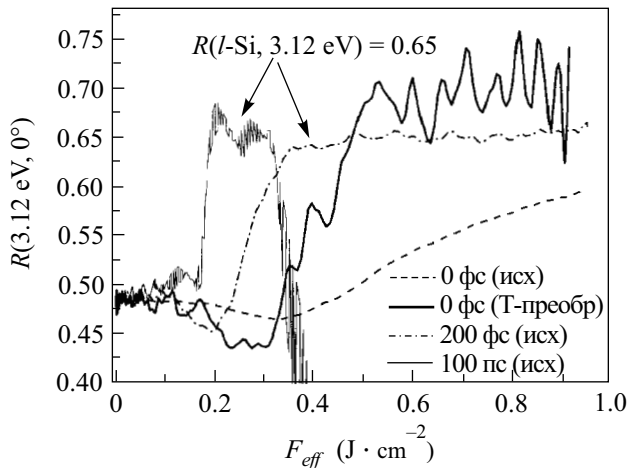


Рис.2. Зависимости коэффициента отражения Si для пробного излучения ВГ от эффективной плотности энергии для различных задержек пробного импульса: кривые 1, 2 – $R_1^{2\omega}(F_{\text{эф}})$ (исходная) и $R_2^{2\omega}(F_{\text{эф}}(t))$ (после T -преобразования) при нулевой задержке пробного импульса; кривая 3 – зависимость $R_1^{2\omega}(F_{\text{эф}})$ для задержки пробного импульса 200 фс; кривая 4 – зависимость $R_1^{2\omega}(F_{\text{эф}})$ для задержки 100 пс. Пик на кривой 4 соответствует коэффициенту отражения области расплава кремния, не подвергшейся абляции

пространственных координат характеризуют зависимости $R_1^{2\omega}$ от интегральной $F_{\text{эф}}$ (рис.2). Поскольку длительности пробного импульса и импульса накачки практически совпадают, то для получения временного разрешения выше 100 фс для малых задержек ($-100 \div 100$ фс) применялась процедура устранения усреднения $R_1^{2\omega}$ в пределах длительности пробного импульса; при этом форма пробного импульса приближенно рассматривалась как прямоугольная с шириной 100 фс (FWHM реального импульса). Описанное выше T -преобразование применялось к кривой $R_1^{2\omega}$ при задержке 0 фс, для которой пробный импульс и импульс накачки совпадают.

Полученные зависимости $R_{2s}^{\omega}(F_{\text{эф}}(t))$ и $R_{2p}^{\omega}(F_{\text{эф}}(t))$ имеют в области малых $F_{\text{эф}}(t) \leq 0.15$ Дж·см $^{-2}$ один широкий минимум для p -поляризации и два совпадающих с ним узких минимума для s -поляризации и проявляют резкий рост при более высоких значениях $F_{\text{эф}}(t)$ (рис.1). Аналогично, зависимость $R_2^{2\omega}$ от $F_{\text{эф}}(t)$, показанная на рис.2 жирной линией, имеет в указанной области при тех же значениях $F_{\text{эф}}(t)$ два небольших минимума с предшествующими максимумами. Заметим, что наличие одного минимума и последующего роста зависимостей линейного отражения от плотности

энергии неоднократно отмечались экспериментально в полупроводниках как признак достижения края плазменного отражения [1, 2]. Однако разрешение двух минимумов R_{2s}^{ω} , полученное в настоящей работе, побуждает дать новую интерпретацию этих особенностей. С этой целью с использованием зависимостей R_{2s}^{ω} и R_{2p}^{ω} были рассчитаны значения оптических констант n^{ω} и k^{ω} возбужденного Si при различных $F_{\text{эф}}(t)$ (рис.3). Расчеты проводились по формулам Френеля путем подбора пар значений $n(\omega)$ и $k(\omega)$, дающих минимальное отклонение расчетных значений R_{2s}^{ω} и R_{2p}^{ω} от экспериментальных.

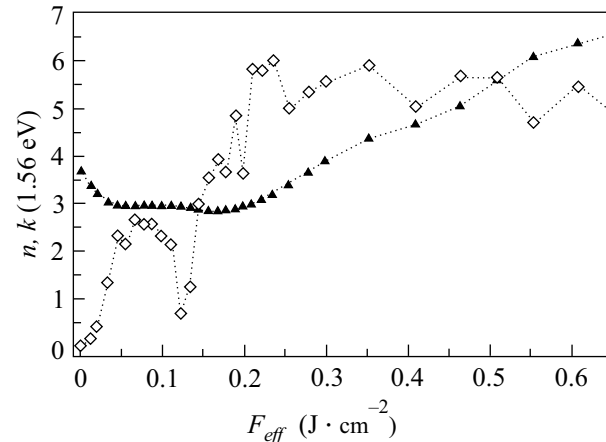


Рис.3. Зависимости действительной n^{ω} (темные треугольники) и мнимой k^{ω} (светлые ромбы) частей показателя преломления Si от мгновенной эффективной плотности энергии $F_{\text{эф}}(t)$

Как видно из рис.3, два минимума кривой R_{2s}^{ω} отвечают двум интенсивным полосам линейного поглощения при $F_{\text{эф}}(t) \approx 0.07$ и 0.17 Дж·см $^{-2}$. Заметим, что для Si в диапазоне $0.05 \div 0.2$ Дж·см $^{-2}$ можно пренебречь двухфотонным поглощением и поглощением на свободных носителях [11], которые меньше остаточного поглощения между пиками зависимости $k^{\omega}(F_{\text{эф}}(t))$. Положение и величина первого максимума $k^{\omega}(F_{\text{эф}}(t))$ хорошо согласуются с данными [11], но второй максимум ранее не наблюдался. Учитывая эффект плазменно-индуцированного “красного” сдвига спектра линейного поглощения полупроводников при высоких плотностях э-д плазмы [12, 13], мы предполагаем, что в настоящей работе в течение импульса накачки зарегистрированы обе полосы E_1 и E_2 (переходы $L_3 \rightarrow L_1$ и $X_4 \rightarrow X_1$) межзонного поглощения Si с максимумами полос, соответственно, на 3.4 и 4.3 эВ [14]. Анализ, проведенный с использованием правила сумм для зависимости оптической проводимости $\sigma(F_{\text{эф}}(t))$ возбужденного кремния и спек-

тральной зависимости $\sigma(\omega)$ невозбужденного кремния, построенной по данным [14], показал соответствие пиков $k^\omega(F_{\text{eff}}(t))$ на рис.3 полосам $E_{1,2}$ кремния в пределах погрешности 5%. Инициирование “красного” сдвига, в частности, для перехода $L_{3'} \rightarrow L_1$, происходит за счет двухфотонного поглощения [11], сменяющегося интенсивным линейным поглощением при уменьшении величины E_g [111].

Из зависимостей $n^\omega(F_{\text{eff}}(t))$ и $k^\omega(F_{\text{eff}}(t))$ следует устанавливаемый также факт, что интенсивная генерация э-д плазмы в Si при превышении порога $F_{\text{eff}}(t) \approx 0.23 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ приводит к сверхбыстрому нетермическому плавлению вещества в течение лазерного импульса (скачок R_{2s}^ω и R_{2p}^ω на рис.1). Это следует из соответствия рассчитанных значений $n^\omega(F_{\text{eff}}(t))$ и $k^\omega(F_{\text{eff}}(t))$ в области $F_{\text{eff}}(t) \geq 0.23 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (рис.3) оптическим постоянным равновесной жидкой фазы $l\text{-Si}$: $n(1.5 \text{ эВ}) = 3.3$, $k(1.5 \text{ эВ}) = 5.7$ [15]. Соотношение порогов термического плавления Si $F_{\text{eff}} \approx 0.16 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (пик кривой $R_{1\omega}^{2\omega}$ для 100 пс на рис.2) и нетермического плавления $F_{\text{eff}}(t) \approx 0.23 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ составляет, примерно, 1.5, что соответствует аналогичным данным для Si и GaAs [16]. Заметим, что при $F_{\text{eff}}(t) \geq 0.23 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ кривая $R_{2\omega}^{2\omega}$ для задержки 0 фс имеет дополнительный минимум (рис.2) по сравнению с кривыми R_{2s}^ω и R_{2p}^ω на рис.1. Эту особенность $R_{2\omega}^{2\omega}$ можно объяснить переходом “металл – диэлектрик” вблизи плазменной частоты ω_p холодного металлического расплава Si при условии $\omega < \omega_p \leq 2\omega$. Наконец, в диапазоне $F_{\text{eff}}(t) \geq 0.5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ для кривой $R_{2\omega}^{2\omega}$ на рис.2, как и для кривых R_{2s}^ω и R_{2p}^ω на рис.1, отмечается насыщение отражения, в данном случае – на уровне 0.66, отвечающем коэффициенту отражения равновесного термического расплава $l\text{-Si}$ при задержке 100 пс и его неравновесного расплава при 200 фс (рис.2). Указанное плато $R_{2\omega}^{2\omega}$, R_{2s}^ω и R_{2p}^ω соответствует “резистивно насыщенной” жидкой фазе Si, для которой $\omega \cdot \tau_{ee} \ll 1$ (τ_{ee} – характерное время электрон-электронных соударений). Этот вывод следует из факта насыщения при $F_{\text{eff}}(t) \geq 0.5 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ оптической проводимости σ^ω , рассчитанной с использованием зависимостей $n^\omega(F_{\text{eff}}(t))$ и $k^\omega(F_{\text{eff}}(t))$, на уровне статической проводимости равновесного $l\text{-Si}$ (10.9 ПГц [15]) вследствие значительного уменьшения τ_{ee} при нагревании расплава.

Непрерывное уменьшение E_g для переходов $L_{3'} \rightarrow L_1$ и $X_4 \rightarrow X_1$ в Si с ростом $F_{\text{eff}}(t)$, проявляющееся в последовательном появлении обеих полос $E_{1,2}$, может быть вызвано как электронными [13], так и структурными [3, 5–6] эффектами. Верхняя оценка плотности э-д плазмы для “синего” края полос $E_{1,2}$

($F_{\text{eff}}(t) \approx 0.1$ и $0.2 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$) из условия равенства скоростей оптической генерации носителей и оже-рекомбинации ($\gamma_A = 4 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ [6]), то есть для верхнего предела применимости T -преобразования, для соответствующих значений $F_{\text{eff}}(t)$ и коэффициента поглощения возбужденного Si $\alpha = 2\omega \cdot k^\omega / c$ (данные k^ω рис.3) согласно выражению

$$N_{e-h}(F_{\text{eff}}) = \sqrt[3]{\frac{\alpha(F_{\text{eff}}) \cdot F_{\text{eff}}}{\hbar\omega \cdot \gamma_A \cdot \tau}} \quad (3)$$

составляет, соответственно, $1.4 \cdot 10^{22}$ и $2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Эти плотности э-д плазмы удовлетворяют как условию коллапса запрещенной зоны шириной $E_g \approx 3 - 4 \text{ эВ}$ – благодаря экранированию ионного остова и многочастичным взаимодействиям в э-д плазме [13], так и условию дестабилизации решетки Si [3, 5]. В последнем случае непрерывное уменьшение E_g по направлению [111] (или [100]) в течение лазерного импульса может быть объяснено непрерывным ростом межатомного расстояния, происходящим, как показывает мгновенное образование “оптически толстого” слоя расплава (рис.3), практически одновременно в пределах скин-слоя. Такое движение обусловлено наличием соответствующих “мягких” продольных оптических мод [6]. Наличие “мягкой” моды является признаком структурного фазового перехода 2-го рода из метастабильной алмазной структуры возбужденного Si, по-видимому, в орторомбическую структуру полуметалла ($E_g[111] = 0$) и далее с ростом $F_{\text{eff}}(t)$ – в разупорядоченную жидкую металлическую фазу. Возможно также образование металлической фазы с тетрагональной структурой белого олова [3], оптические постоянные которой нам неизвестны. Следует отметить, что описанные в настоящей работе явления были обнаружены нами также для образца GaAs(100).

4. Таким образом, в настоящей работе экспериментально обнаружены эффекты последовательного “схлопывания” запрещенной зоны Si по направлениям [111] и [100] с последующим образованием “холодной” металлической жидкой фазы, происходящие в течение лазерного импульса длительностью 100 фс.

Авторы (СИК) выражают признательность Д. фон дер Линде, К. Соколовски-Тинтену и В. В. Темнову – за плодотворные обсуждения и помощь в проведении экспериментов, а также Немецкой службе академических обменов – за частичную поддержку работы (стипендия 1999–2000 гг.)

1. C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirliman, Phys. Rev. Lett. **50**, 454 (1983).

2. K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde, *Phys. Rev.* **B61**, 2643 (2000).
3. Ю. В. Копяев, В. В. Меняйленко, С. Н. Молотков, *ФТТ* **27**, 3288 (1985).
4. S. V. Govorkov, V. I. Emel'yanov, and I. L. Shumay, *Laser Physics* **2**, 77 (1992).
5. P. Stampfli and K. H. Bennemann, *Phys. Rev.* **B42**, 7163 (1994).
6. В. И. Емельянов, Д. В. Бабак, *ФТТ* **41**, 1462 (1999).
7. A. Gambirasio, M. Bernasconi, L. Colombo et al., *Phys. Rev.* **B61**, 8233 (2000).
8. K. Sokolowski-Tinten, J. Solis, J. Bialkowski et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3679 (1998).
9. C. Rulliere (Ed.), *Femtosecond laser pulses: principles and experiments*, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag, 1998.
10. M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank, *J. Opt. Soc. Am.* **B4**, 595 (1985).
11. D. H. Reitze, T. R. Zhang, Wm. M. Wood et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B7**, 84 (1990).
12. E. N. Glezer, Y. Siegal, L. Huang et al., *Phys. Rev.* **B51**, 6959 (1995).
13. K. F. Berggren and B. E. Sernelius, *Phys. Rev.* **B24**, 1971 (1981).
14. E. D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Orlando, Academic Press, 1985.
15. К. М. Шварев, Б. А. Баум, Н. В. Гельд, *ФТТ* **16**, 3246 (1974).
16. K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, M. Boing et al., *Phys. Rev.* **B58**, 11805 (1998).