

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П.Н. ЛЕБЕДЕВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Кудряшов Сергей Иванович

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
В РЕЖИМЕ АБЛЯЦИИ С МЕТАЛЛАМИ И ПОЛУПРОВОДНИКАМИ,
ОБЛАДАЮЩИМИ СИЛЬНЫМ МЕЖЗОННЫМ ПОГЛОЩЕНИЕМ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

Диссертация

на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Научный консультант:

доктор физико-математических наук, профессор А.А. Ионин

Москва 2019

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	17
1.1 Особенности электронной динамики фотовозбужденных материалов с сильным межзонным поглощением	19
1.1.1 Металлы	19
1.1.2 Полуметаллы, полупроводники и диэлектрики	23
1.2 Электрон-фононная релаксация фотовозбужденных материалов с сильным межзонным поглощением	30
1.3 Плавление материалов под действием УКИ	32
1.4 Абляция материалов под действием УКИ	35
1.4.1 Откольная абляция	37
1.4.2 Фазовый взрыв закритического флюида	38
1.5 Заключение к главе 1	45
Глава 2. Экспериментальное оборудование, схемы и материалы	47
2.1 Лазеры	47
2.1.1 Блок-схема и характеристики титан-сапфирового лазера	47
2.1.2 Блок-схема и характеристики волоконного иттербиевого лазера	49
2.2 Схема оптической микроскопии с временным разрешением	52
2.3 Схема измерения само-отражения УКИ накачки	54
2.4 Схема регистрации эмиссии заряженных частиц	55
2.4.1 Условия и схема	55
2.4.2 Вольт-амперные характеристики	57
2.4.3 Кумулятивные зависимости	57
2.4.4 Зависимости от полярности коллектора	58
2.4.5 Исследования в вакууме при высоких плотностях энергии УКИ	59
2.5 Схема регистрации оптической эмиссии	59
2.6 Схема бесконтактной ультразвуковой диагностики	61
2.7 Сканирующая электронная микроскопия, оптическая интерференционная микроскопия	63
2.8 Материалы	63
2.9 Заключение к главе 2	64

Глава 3. Электронная динамика и сверхбыстрые изменения оптических свойств фотовозбужденных металлов с сильным межзонным поглощением	65
3.1 Алюминий	65
3.1.1 Самоотражение УКИ накачки	67
3.1.2 Время-разрешенное отражение пробных УКИ	71
3.1.3 Эмиссия заряженных частиц	74
3.2 Титан	77
3.2.1 Модель фотовозбуждения и электронной динамики титана	78
3.2.2 Самоотражение УКИ накачки	83
3.2.3 Эмиссия заряженных частиц	83
3.3 Заключение к главе 3	86
Глава 4. Электронная динамика и сверхбыстрые изменения оптических свойств фотовозбужденных полупроводников с сильным межзонным поглощением	89
4.1 Теллур	89
4.1.1. Время-разрешенное отражение пробных УКИ	91
4.1.2. Модель электрон-фононного взаимодействия	93
4.1.3. Оценки электронной плотности и температуры	96
4.1.4. Оценки параметров электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия	99
4.2. Арсенид галлия	107
4.2.1. Самоотражение УКИ накачки	108
4.2.2. Время-разрешенное отражение пробных УКИ	110
4.2.3. Моделирование отражения пробных УКИ	111
4.2.4. Эффект перенормировки ширины запрещенной зоны в электронной динамике ..	118
4.3. Кремний	122
4.3.1. Самоотражение УКИ накачки	122
4.3.2. Время-разрешенное отражение пробных УКИ	124
4.3.3. Эмиссия заряженных частиц	131
4.4 Заключение к главе 4	135
Глава 5. Электрон-фононная релаксация фотовозбужденных материалов с сильным межзонным поглощением	136
5.1. Металлы	137
5.1.1. Железо	137

5.1.2. Алюминий	143
5.1.3. Серебро и медь	145
5.2 Кремний	148
5.2.1. Кристаллический кремний	148
5.2.2. Аморфный кремний	150
5.3 Заключение к главе 5	157
Глава 6. Динамика плавления материалов под действием УКИ	158
6.1 Кремний	159
6.1.1. Предплавление	160
6.1.2. Динамическая идентификация плавления	166
6.1.3. Кинетика плавления	168
6.1.4. Движение фронта плавления	172
6.2 Арсенид галлия	177
6.3 Графит	182
6.4 Заключение к главе 6	190
Глава 7. Механизмы абляции материалов под действием УКИ	190
7.1. Откольная абляция	191
7.1.1. Задержанный отрыв пленки расплава	192
7.1.2. Плоский характер кратера и пено-образная наношероховатость его дна	202
7.1.3. Динамика отлета слоя расплава и ее связь с термодинамическими параметрами абляции	209
7.2. Фазовый взрыв	219
7.2.1. Алюминий	219
7.2.2. Титан:	226
7.3 Заключение к главе 7	234
Заключение	236
Благодарности	239
Список публикаций по теме диссертационной работы	241
Список литературы	250

Введение

Актуальность работы

С момента появления в начале 80-х годов лабораторных лазеров с синхронизацией мод [1], генерирующих ультракороткие – фемтосекундные, суб-пикосекундные и пикосекундные (<10 пс) – лазерные импульсы (УКИ), с их помощью были исследованы многие фундаментальные явления в области взаимодействия лазерного излучения с материалами, предполагающие сверхбыстрое вложение энергии с высокой пиковой мощностью, и в том числе – абляция фемтосекундными лазерными импульсами (фемтосекундная лазерная абляция, ФЛА) [2,3]. С тех пор и, в особенности, с выпуском первых коммерческих лазеров в конце 90-х годов, ФЛА как взаимодействие интенсивных УКИ с поверхностью конденсированных материалов в абляционном режиме (плотность энергии – 0.1-10 Дж/см², плотность мощности – 1-100 ТВт/см²) активно исследовалась как важное физическое явление в фундаментальном плане (для генерации высокоэнергетических состояний вещества [4], мощных ударных волн [5]) и в практических применениях – для высокопроизводительной прецизионной нано- и микромасштабной обработки различных материалов [6], включая диэлектрики, с помощью лазеров УКИ с высокой частотой повторения (до нескольких ГГц) или профилированных (суб)пикосекундных импульсов [7,8]. В частности, в единственной пока работе [7] для УКИ (0.1-10 пс) по сравнению с короткими – субнаносекундными и более длинными – лазерными импульсами (КИ) при прочих равных условиях была показана значительно – на порядок величины – более высокая эффективность удаления металлов на единицу падающей энергии лазерного излучения.

Степень разработанности темы исследований

Принципиальной особенностью характеристик УКИ в плане обработки материалов является высокая пиковая мощность (благодаря малой длительности) при невысокой энергии импульсов, что позволяет осуществлять нелинейную электромагнитно-силовую модификацию оптических характеристик материалов на временах возбуждения электронной подсистемы (в масштабе УКИ) – например, превращать диэлектрик в проводник [9]. Этим же начальным нелинейным воздействием запускается цепь неравновесных (релаксационных) электронных и решеточных процессов с динамикой, предопределенной объемной плотностью вложенной энергии, на которую излучение уже напрямую не влияет – поглощение энергии лазерного излучения происходит без влияния абляционного лазерного факела, в отличие от случая КИ. В результате, иницирование и длительность ФЛА определяются временными масштабами

внутренних элементарных стадий данного явления, а не продолжительностью лазерного импульса, как в случае КИ, и может последовательно изучаться на разных временных масштабах с помощью схем «возбуждение-зондирование» с фемтосекундным временным разрешением как традиционная модуляционная спектроскопия с электронной, термической, акустической и фазово-структурной модуляцией оптических свойств возбужденного вещества.

Сложная мультимасштабная временная и пространственная динамика ФЛА может быть условно разбита на последовательность основных стадий: 1) поглощение энергии УКИ в результате нелинейной и неравновесной электронной динамики, определяющей также сами оптические свойства фотовозбужденного материала; 2) перенос энергии из электронной подсистемы в решетку, 3,4) нагревание и плавление последней, 5) абляционное удаление материала и завершающая термическая релаксация. В последнее десятилетие было показано [10-12], что для самых важных, задающих стадий ФЛА – стадий 1 и 2 – электронная динамика значительно усложняется для металлов со сложной структурой зон (например, для целого класса переходных металлов с зоной d-электронов – основных структурных компонентов конструкционных материалов, материалов плазмонных элементов нанофотоники и ювелирных изделий) в силу возможности, наряду с оптическими, термически-индуцированных межзонных переходов. В результате, основные характеристики электронной подсистемы – электронная теплоемкость, теплопроводность и константа электрон-фононной связи – оказываются для разных металлов разнообразными (в том числе – немонотонными) функциями электронной температуры в зависимости от положения уровня Ферми относительно потолка зон d-электронов с многократно более высокой плотностью состояний. При этом, в работах [10-12] предполагается термализованная электронная подсистема с внутризонным откликом свободных электронов и невозмущенным вкладом резонансных межзонных переходов (приближение низких лазерных интенсивностей), что характерно, скорее, для эволюции электронной подсистемы существенно позже окончания УКИ накачки и термализации электронной подсистемы. В этом отношении, существует определенная аналогия с описанием оптического отклика полуметаллов, полупроводников и диэлектриков, где обычно также рассматривают внутризонный отклик фотовозбужденных электронов в зоне проводимости (в валентной зоне – дырок) и невозмущенный вклад от резонансных межзонных переходов [13] (иногда качественно демонстрируется [14] или только гипотетически упоминается [15] возможность его насыщения при высоких интенсивностях УКИ накачки материала). Вместе с тем, сопутствующая оптическая динамика в переходных металлах с сильным межзонным поглощением (по критерию величины мнимой части линейной компоненты диэлектрической проницаемости – межзонный вклад много больше внутризонного) под действием возбуждающих УКИ до сих пор изучалась только при относительно низких интенсивностях (менее 1 ТВт/см^2) – как линейное [16-18], так и нелинейное

поглощение [19], а в единичных исследованиях для преабляционного режима воздействия УКИ оптический отклик исследовался, но не анализировался [20]. В частности, оптическая динамика переходных металлов под действием УКИ в абляционном режиме рассматривалась до сих пор без учета возможного насыщения межзонного поглощения [3-8,13,21], несмотря на многократную – практически на порядок величины – разницу в плотности электронных состояний их s,p- и d-зон, предполагающую возможность такого насыщения не только для линейного, но и многофотонного поглощения за счет интенсивной фотоинжекции электронов из d- в s,p-зоны и заселения соответствующих энергетических состояний с невысокой плотностью, а также, как и для полуметаллов, полупроводников и диэлектриков, сопутствующую интенсивную Оже-рекомбинацию d-дырок [22-24]. Кроме того, в качестве важного качественного отличия оптического отклика полуметаллов, полупроводников и диэлектриков – материалов с зонной щелью – при высоких уровнях электронного возбуждения может проявиться теоретически предсказанная возможность сильной электронной перенормировки зонного спектра этих материалов (в частности – сужения зонной щели до 50% от исходной величины) [25], впрочем, до сих пор однозначно и количественно не подтвержденная экспериментально [26]. Таким образом, основные закономерности определяющей нелинейной и неравновесной стадии ФЛА – поглощения энергии УКИ – для различных (проводящих, полупроводящих) материалов с сильным межзонным поглощением при соответствующих высоких интенсивностях УКИ (10-100 ТВт/см²) и уровнях электронного возбуждения до сих пор не установлены. Более того, распределение электронов по состояниям по итогам стадии одно- и многофотонного фотовозбуждения может существенно влиять на последующую стадию релаксации электронной подсистемы – на величины скорости термализации [17] и средней частоты рассеяния электронов, коэффициента электронной теплопроводности и скорости переноса энергии в решетку, задавая общий нелинейный характер электронной динамики; в случае материалов с зонной щелью в абляционном режиме воздействия УКИ такую же роль играет ее сужение, зависящее от уровня фотовозбуждения (плотности электрон-дырочной плазмы) и само определяющее этот уровень.

Дополнительно, для других вышеупомянутых основных стадий ФЛА также существует ряд ключевых физических эффектов, которые в общем смысле качественно известны и теоретически предсказаны, но до сих пор экспериментально не исследованы в количественном отношении и потому их вклад, динамика или диапазон действия не установлены:

- а) электронная и плазменная эмиссия в масштабе УКИ,
- б) электрон-фононная релаксация – в плане изменения ее параметров в зависимости от уровня электронного возбуждения материала,
- в) плавление материалов – в плане определения механизмов (гомогенный или гетерогенный) и параметров (скорости, глубины),

г) откольная абляция – в плане определения механизмов (механический отрыв, гомогенное вскипание или их комбинация) и параметров,

д) взрывная абляция (фазовый взрыв, фрагментация) с разлетом закритического флюида – в плане измерения величин внутреннего давления флюида на поверхности материалов в зависимости от плотности энергии УКИ, экспериментальному наблюдению и определению диапазона реализации эффектов диссипативного и сверхупругого распространения в материалах мощных ударных волн, индуцированных УКИ.

Таким образом, в отсутствие ясных представлений о каждой из основных стадий ФЛА – в первую очередь, для материалов с сильным межзонным поглощением – целостная феноменологическая картина явления до сих пор отсутствует и для ее формирования требуются экспериментальные исследования закономерностей ключевых стадий с использованием новых подходов к методологии исследований, самим измерениям и к интерпретации экспериментальных данных.

Цели и задачи работы

Целью диссертационной работы являлось экспериментальное обоснование целостной феноменологической мультстадийной картины нелинейного и неравновесного взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с поверхностью материалов с сильным межзонным поглощением – металлов и полупроводников – в абляционном режиме.

Для формирования целостной феноменологической картины ФЛА было необходимым установить путем экспериментальных исследований основные закономерности ключевых стадий ФЛА материалов с сильным межзонным поглощением под действием УКИ в видимой/ближней ИК-области в результате решения следующих задач:

1. Исследование нелинейной, неравновесной динамики оптических характеристик и электронной подсистемы металлов и полупроводников с выявлением эффектов насыщения межзонных переходов, оже-рекомбинации и перенормировки зонного спектра, электронной и ионной эмиссии, транспорта энергии (теплопроводность, амбиполярная диффузия);
2. Идентификация процессов и определение параметров неравновесной электрон-фононная релаксации и нагрева металлов и полупроводников в абляционном режиме;
3. Идентификация и определение параметров неравновесного плавления полупроводников;
4. Идентификация механизмов и определение параметров неравновесной откольной и взрывной сверхкритической (фрагментационной) абляции металлов и полупроводников.

Научная новизна работы

В работе получены следующие новые научные результаты, определяющие основные закономерности ключевых стадий ФЛА под действием УКИ в видимой/ближней ИК-области для металлов и полупроводников с сильным межзонным поглощением и формирующие ее целостную феноменологическую картину:

1. При фотовозбуждении ЭДП теллура с плотностью $\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ запрещенная зона безынерционно, линейно и изотропно сужается, что соответствует «красному» сдвигу спектра оптических постоянных материала;
2. Изменения коэффициента отражения кремния и арсенида галлия в масштабе УКИ накачки при фотовозбуждении ЭДП с плотностью $<10^{22} \text{ см}^{-3}$ хорошо описываются с учетом безынерционной и сильной (до 50%) электронной перенормировки ширины запрещенной зоны, тогда как соответствующая решеточная перенормировка (до 50%) развивается на субпикосекундных временах. Электронная перенормировка зонной щели нелинейно увеличивает коэффициент ожерекомбинации;
3. Для абляционного режима воздействия на металлы (алюминий, титан) и полупроводники (кремний, графит) существует корреляция по плотности энергии УКИ между началом сильного нагревания ($\sim 1 \text{ эВ}$) электронного газа (после насыщения межзонных переходов) и началом сверхбыстрой эмиссии электрон-ионной плазмы через механизм зарядки поверхности;
4. Пороговые плотности энергии одноимпульсной абляции различных металлов (алюминий, медь, железо, серебро) имеют минимум при длительности УКИ в диапазоне 1-3 пс, что соответствует характерным временам переноса энергии из электронной в ионную подсистему практически на порядок быстрее предсказаний теории и в результате существенно обостряет температурные градиенты в поверхностном слое и увеличивает диссипацию вложенной энергии;
5. Выше пороговой плотности энергии УКИ для плавления полупроводников (кремния, арсенида галлия, графита) наблюдается квазипериодическая модуляция коэффициента отражения из-за высокочастотных ревербераций акустической волны в расплаве с существенно отличным акустическим импедансом. Временные зависимости периода модуляции (времени обхода звуковой волной слоя расплава) указывают на распространение в мишени фронта плавления в пикосекундном масштабе времени, позволяют измерить мгновенные и максимальные толщины расплава в зависимости от плотности энергии УКИ;
6. В доабляционном режиме толщина слоя расплава кремния, арсенида галлия и графита ограничивается положением определенной изотермы плавления материала (в случае кремния на 20% превышающей равновесную температуру плавления), в абляционном режиме – отрывом части слоя расплава;

7. На аблируемой УКИ поверхности алюминия и титана измерены давления мегабарного уровня, указывающие на сверхзвуковой гидродинамический разлет слабоионизованного закритического флюида с характерными пикосекундными временами, определяющимися плотностью энергии УКИ. На примере алюминия оценена температура ионной подсистемы на момент начала взрывной абляции, соответствующая известной критической температуре материала, на примере титана экспериментально продемонстрированы диссипативный и сверхупругий режимы пробега волны высокого давления в мишени;

8. Откольная абляция поверхностного слоя расплава нанометровой толщины для алюминия, кремния, арсенида галлия и графита происходит после его акустической релаксации в результате субнаносекундного наномасштабного подповерхностного гомогенного вскипания, пенообразования и образования паровой полости в термически-расширенном расплаве с субнаносекундными задержками, определяющимися плотностью энергии УКИ.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана экспериментальная методика регистрации электронной и ионной эмиссии в абляционном режиме воздействия УКИ в воздухе с высокими экстрагирующими электрическими полями, расширяющая возможности электронно- и плазма-эмиссионных измерений в область высоких токов и соответствующих плотностей энергии УКИ накачки (от единиц мДж/см² для вакуумных экспериментов – до единиц Дж/см²). Низкопороговый выход плазмы, коррелирующий также с выходом положительных ионов и электронно-возбужденных нейтралов в абляционном факеле, представляет интерес – в сочетании с оптико-эмиссионной спектроскопией – для лазерного ультрамикрoанализа поверхностей (на глубину в несколько нм) с отбором ультрамалых количеств вещества.
2. Обнаруженная сверхбыстрая низкопороговая лазерно-плазменная абляция с удалением нескольких нанометров вещества имеет хорошие перспективы для ультрапрецизионной ФЛА поверхностей материалов, в том числе – для их многоимпульсного наноструктурирования в режиме формирования периодических поверхностных структур с целью контроля поверхностных характеристик, определяющих течение процессов трения, вскипания, электронной эмиссии, смачивания и развития микробиологических культур;
3. Измеренные характерные времена электрон-фононной релаксации и термализации различных полупроводников и металлов в режиме ФЛА являются справочными данными для разработки технологических режимов обработки материалов под действием УКИ и ее теоретического моделирования;

4. Разработана термо-модуляционная рефлектометрическая методика с временным разрешением для измерения тепловой деформации и температуры поверхностного слоя материалов, представляющая широкий интерес для фундаментальных и прикладных исследований процессов обработки материалов;
5. Разработана акусто-модуляционная рефлектометрическая методика с временным разрешением для динамической идентификации плавления поверхностного слоя материалов и динамического измерения глубины плавления, представляющая широкий интерес для фундаментальных и прикладных исследований процессов обработки материалов. Измеренные скорости распространения фронта плавления в разных материалах являются реперными значениями для практических оценок параметров плавления в ходе ФЛА и его теоретического моделирования;
6. Разработана методика широкополосной ультразвуковой диагностики УВ в воздухе при абляции поверхности материалов УКИ, позволяющая установить для различных материалов начальные давления и скорости расширения абляционного факела в воздухе в зависимости от параметров ФЛА и связать их с параметрами выходных волн давления на тыльной стороне мишени – для исследования распространения и взаимодействия сверхмощных УВ с материалами, характеристиками УВ-упрочненного поверхностного слоя материалов, а также далее использовать эту методику для бесконтактной количественной диагностики этих явлений в конденсированной фазе или контроля режимов ее обработки УКИ.
7. В совокупности, предлагаемая целостная феноменологическая картина ФЛА является основой для практической разработки новых перспективных режимов лазерной обработки поверхности материалов и теоретических моделей взаимодействия УКИ с материалами с сильным межзонным поглощением в абляционном режиме.

Методология и методы исследования

Фемтосекундная лазерная абляция является комплексным, мультимасштабным релаксационным физическим явлением, представленным на различных – суб-пикосекундных, пико- и наносекундных – временных интервалах рядом последовательных стадий электронной, решеточной и фазовой динамики вещества, а также гидродинамического разлета продуктов абляции. Поэтому, для формирования целостной феноменологической мультистадийной картины ФЛА удобно и информативно исследовать ее для непрозрачных объемных мишеней в одноимпульсном режиме воздействия оптическим методом «возбуждение – зондирование» в схеме измерения отражения низкоинтенсивных зондирующих (пробных) УКИ, задержанных относительно высокоинтенсивных возбуждающих УКИ накачки с помощью оптической линии

задержки, обеспечивающей временное разрешение измерений от нескольких фемтосекунд до нескольких наносекунд. Калибровка коэффициента отражения пробных импульсов с помощью эталонных оптических зеркал позволяет измерять его абсолютные значения, которые на каждой из основных стадий ФЛА модулируются соответствующим физическим фактором (электронным возбуждением, температурой решетки, акустическими волнами, продуктами абляции и т.д.). Осуществление измерений в варианте оптической микроскопии – с пространственным разрешением регистрации отраженного пробного пучка, накрывающего область фокусировки УКИ накачки – позволяет для каждого снимка отраженного пучка для фиксированной оптической задержки установить распределение мгновенной модуляции коэффициента отражения в пределах данной области, то есть в зависимости от (поверхностной) плотности энергии УКИ накачки, а для больших – секундных – задержек – окончательное стационарное распределение модуляции коэффициента отражения в пределах сформированного абляционного кратера и прилегающих областей модификации материала с возможностью измерения их геометрических размеров и определения соответствующих порогов появления. Дополнительно, топография и размеры областей одноимпульсной абляции исследовались в работе методами оптической и электронной микроскопии, а также оптической интерферометрии (профилометрии). На стадии интенсивной электронной динамики – в течение самого УКИ накачки – информативным методом ее характеристики в плане сверхбыстрого изменения оптических свойств и поглощенной плотности энергии УКИ накачки является калориметрический метод измерения коэффициента (само)отражения УКИ накачки.

В сочетании с время-разрешенными оптическими исследованиями электронной динамики в работе использовались электрические низковакуумные зондовые (коллекторные) измерения, характеризующие с наносекундным временным разрешением эмиссию электронов или электронно-ионной плазмы с поверхности металлов и полупроводников. Поскольку временные масштабы оптических и электрических процессов, а также временное разрешение соответствующих методов не совпадают, для их сопоставления при абляции разноплановых материалов с сильным межзонным поглощением осуществлялся поиск корреляции зависимостей оптических и электрических сигналов от плотности энергии УКИ накачки.

Аналогично, контактные и бесконтактные широкополосные (1-100 МГц) фотоакустические методы регистрации волн давления непосредственно в аблируемых материалах или индуцируемых продуктами абляции (абляционным факелом) в атмосфере воздуха, проводились с наносекундным временным разрешением, которое было согласовано с временными характеристиками импульсов давления в области регистрации фотоакустического сигнала и временными масштабами эволюции этих импульсов на пути из области абляции в область регистрации. Данные методы позволяют непосредственно установить относительную величину

амплитуды импульсов давления, однако, в случае бесконтактных измерений после соответствующей модельной обработки характеризуют также абсолютные значения внутреннего давления вещества в зоне абляции в диапазоне ГПа-ТПа. Установленные абсолютные значения давления характеризуют потенциальное упрочнение поверхностного слоя в условиях ФЛА и поэтому сопоставляются с величинами микротвердости по Виккерсу облученных образцов алюминиевого сплава, степенью фазовых превращений и уровнем остаточных напряжений облученных титановых сплавов, а также с известными характерными – диссипативным (давление на фронте волны менее 10 ГПа) и сверхупругим (давление на фронте волны более 10 ГПа) – режимами распространения ударных волн в материалах.

В целом, совокупность использованных в работе экспериментальных методов охватывает временные масштабы и характеризует основные параметры всех ключевых стадий ФЛА.

Положения, выносимые на защиту

В результате проведенных экспериментальных исследований установлены основные закономерности ключевых стадий ФЛА под действием УКИ в видимой/ближней ИК-области для материалов с сильным межзонным поглощением, формирующие целостную феноменологическую мультистадийную картину нелинейного и неравновесного взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с поверхностью материалов с сильным межзонным поглощением – металлов и полупроводников – в абляционном режиме, и сформулированы положения, выносимые на защиту:

1. Насыщение исходно преобладающего межзонного поглощения в алюминии и титане при их возбуждении УКИ ближнего ИК-диапазона длительностью ≈ 100 фс в абляционном режиме приводит к резкому усилению нагревания электронной подсистемы металлов за счет внутризонных переходов и сопровождается нелинейной по плотности энергии излучения эмиссией электрон-ионной плазмы. Для полупроводников (теллура, кремния, арсенида галлия) такое межзонное возбуждение приводит к частичной (до 50%) электронной перенормировке ширины запрещенной зоны в масштабе лазерного импульса (при ее аналогичной субпикосекундной решеточной перенормировке) и соответствующему увеличению коэффициента и скорости нелинейной оже-рекомбинации, что резко замедляет рост плотности электрон-дырочной плазмы в пользу ее нагревания и эмиссии электрон-ионной плазмы, нелинейной по плотности энергии излучения;
2. В отсутствие маскирующего эффекта многофотонного поглощения пороговые плотности энергии одноимпульсной абляции металлов (железо, алюминий, медь, серебро), а также аморфного кремния при воздействии УКИ накачки варьируемой длительности имеют минимум

зависимости при различных длительностях импульса в диапазоне 0.6-3 пс, соответствующих для этих материалов характерному времени переноса энергии из электронной в ионную подсистему;

3. Неравновесное плавление полупроводников (кремний, арсенид галлия, графит) в абляционном режиме воздействия УКИ происходит в пикосекундном масштабе времени в результате распространения фронта плавления от поверхности материала и останавливается при достижении границы с определенной изотермой порога фазового превращения. В ходе этого процесса абляция слоя расплава уменьшает его толщину с формированием откольного кратера фиксированной глубины;

4. При умеренных (<1 Дж/см²) плотностях энергии УКИ длительностью ≈ 100 фс откольная абляция-отрыв поверхностного слоя расплава металлов (алюминий) и полупроводников (кремний, арсенид галлия, графит) происходит уже после его акустической релаксации в результате подповерхностного гомогенного вскипания и пенообразования в термически-расширенном расплаве с характерными субнаносекундными задержками и скоростями отлета слоя, определяющимися поверхностной плотностью энергии УКИ;

5. При высоких (>1 Дж/см²) плотностях энергии УКИ длительностью ≈ 100 фс фрагментационная абляция (иначе называемая «фазовый взрыв») металлов (алюминий, титан) происходит путем сверхзвукового гидродинамического разлета закритического флюида при давлениях, достигающих мегабарного уровня, с характерными пикосекундными временами, определяющимися плотностью энергии УКИ.

Достоверность результатов

Достоверность полученных в работе экспериментальных результатов обеспечивается тщательной отработкой экспериментальных методик и использованием современного аттестованного научно-исследовательского оборудования, обеспечивающего необходимую чувствительность и точность измерений, их воспроизводимостью и согласием с выводами теоретических моделей.

Апробация исследований

Основные результаты диссертации докладывались автором на международных и российских научных конференциях: International Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science CLEO/QELS (USA-2000, 2005), International Conference on Non-resonant Laser-Matter Interactions NLMI'10 (Russia, 2000), International Conference on Coherent and Non-Linear Optics and Laser Assisted Technologies ICONO/LAT (Belorussia-2001, 2007, Russia-

2010, 2013), High Power Laser Ablation (USA-2002, 2004, 2006, 2010, 2012), Boulder Damage Symposium (USA-2004,2005), Photonics West (USA, 2005, 2006, 2009), International Conference on Photoexcited Processes and Applications ICPEPA-V,XI (USA-2006, Lithuania-2018), Международный научный семинар «Математические модели и моделирование в лазерно-плазменных процессах» LPpM3-V,VII (Россия, 2008, 2010), International Conference on Laser Optics (Russia, 2008), International Conference on Modern Problems of Laser Physics MPLP-5 (Novosibirsk, 2008), III-я Всероссийская конференция «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине» (Новосибирск, 2009), International conference “Lasers and Laser Information Technologies” ILLA (Bulgaria-2009, Россия-2014), Indo-Russian Symposium on Nanotechnology and Plasma Physics IRNANO-2009 (India, 2009), International Symposium Photonics-Europe 2010 (Belgium, 2010), International Conference on Fundamentals of Laser-Assisted Micro- and Nanotechnologies FLAMN (Russia, 2010, 2013, 2016), 10-ой Международная конференция «Модификация материалов пучками частиц и потоками плазмы» (Россия, 2010), International conference on Advanced Laser Technologies ALT (Bulgaria-2011, France-2014), International Symposium on Laser Precision Microfabrication LPM (USA-2012, Lithuania-2014, China-2016), International symposium on Progress In Electromagnetic Research PIERS (Malaysia-2012, Sweden-2013, Czech Republic, 2015), VII Международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» ФПО (Россия, 2014), CECAM (Ireland, 2015), ASCO-NANOMAT (Россия, 2015), International Conference METANANO-2017 (Россия, 2017), International Conference on Ultrafast Optical Science UltrafastLight-2017 (Россия, 2017,2018), International Conference on Photonics and Applications ICPA (Vietnam-2016,2018), где было сделано 25 приглашенных и устных докладов по различным аспектам диссертационной работы.

Результаты, представленные в диссертационной работе, также неоднократно докладывались автором на семинарах Отделений квантовой радиофизики, оптики и физики твердого тела ФИАН, Института общей физики РАН, университета Информационных технологий, механики и оптики и Белгородского государственного университета.

Публикация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 54 печатных работах (из них – две главы в монографиях и 52 работы в научных реферируемых журналах, индексируемых в наукометрической базе данных Web of Science), а также в 25 публикациях по докладам на международных конференциях.

Личный вклад автора

В ходе получения результатов диссертационной работы автор лично осуществлял постановку задач исследований, планировал и разрабатывал экспериментальные схемы и протоколы измерений, участвовал в планировании, подготовке и выполнении экспериментов, обработке экспериментальных данных, выполнял интерпретацию результатов и проводил их обсуждение с сотрудниками ФИАН и других организаций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, семи основных глав и заключения. Работа содержит 271 страницу печатного текста, 129 рисунков и 3 таблицы. Библиография включает 336 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

С момента появления в начале 80-х годов лабораторных лазеров с синхронизацией мод [1], генерирующих фемтосекундные, суб-пикосекундные и пикосекундные (<10 пс) ультракороткие лазерные импульсы (УКИ), с их помощью были исследованы различные фундаментальные явления в области взаимодействия лазерного излучения с материалами, предполагающие сверхбыстрое вложение энергии с высокой пиковой мощностью, в том числе – фемтосекундная лазерная абляция (ФЛА) [2,3]. С тех пор и, в особенности, после разработки техники усиления чирпированных импульсов [27,28] и выпуском первых коммерческих лазеров с высокой пиковой мощностью (> 1-10 ГВт) в конце 90-х годов, ФЛА как результат взаимодействия интенсивных УКИ с поверхностью конденсированных материалов в абляционном режиме (плотность энергии – 0.1-10 Дж/см², плотность мощности – 1-100 ТВт/см²) исследовалась особенно активно. Это было связано с ключевой ролью ФЛА как в фундаментальных исследованиях (генерация высокоэнергетических состояний вещества [4], мощных ударных волн [5]), так и практических применениях – для высокопроизводительной прецизионной нано- и микромасштабной обработки различных материалов, включая диэлектрики, с помощью лазеров УКИ с высокой частотой повторения (до нескольких ГГц) или профилированных (суб)пикосекундных импульсов [6-8]. В частности, в единственной пока работе [6] для УКИ (0.1-10 пс) по сравнению с короткими (субнаносекундными и более длинными) лазерными импульсами (КИ) при прочих равных условиях была показана на порядок величины более высокая эффективность удаления металлов (медь, сталь) на единицу падающей энергии.

При реализации ФЛА оказались существенными такие важные характеристики УКИ как высокая пиковая мощность (благодаря малой длительности) при невысокой энергии импульсов. Это позволило не только осуществлять нелинейную электромагнитно-силовую подстройку оптических характеристик материалов на временах возбуждения электронной подсистемы (в масштабе УКИ) – например, превращать диэлектрик в проводник [9], но и таким ультракоротким начальным воздействием запускать цепь нелинейных и неравновесных электронных и решеточных процессов со сложной мультимасштабной временной и пространственной динамикой, предопределенной объемной плотностью вложенной энергии, на которую излучение уже напрямую не влияет – поглощение энергии лазерного излучения происходит без влияния абляционного лазерного факела, в отличие от случая КИ. В результате оказалось, что инициирование и длительность ФЛА определяются временными масштабами внутренних элементарных процессов данного явления – от поглощения энергии УКИ до абляционного удаления материала и завершающей термической релаксации, а не продолжительностью

лазерного импульса, как в случае КИ, и может последовательно изучаться на разных временных масштабах с помощью схем «возбуждение-зондирование» с фемтосекундным временным разрешением как традиционная модуляционная спектроскопия с электронной, термической, акустической и фазово-структурной модуляцией оптических свойств возбужденного вещества.

Физическая природа многих составных процессов ФЛА исследовалась еще на первом этапе экспериментальных исследований начала 80-х – конца 90-х [2-3,9,13,29-31], связанных с появлением в довольно немногих лабораториях первых самодельных лазеров УКИ, и сопровождавших его теоретических исследований [32-35], но была выяснена на этой стадии крайне фрагментарно. Впоследствии, с появлением в конце 90-х более мощных и стабильных коммерческих лазеров УКИ исследования ФЛА получили многократно более широкое, практически всемирное распространение с соответствующим более чем 10-кратным ростом числа публикаций (Рисунок 1.1).

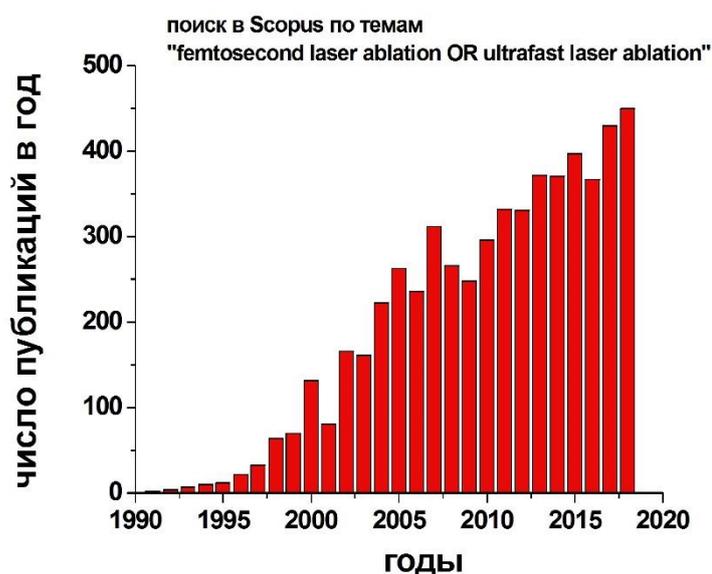


Рисунок 1.1 – Рост числа публикаций, посвященных ФЛА, за последние три десятилетия (согласно данным поиска в накометрической системе Scopus по теме «femtosecond laser ablation OR ultrafast laser ablation»)

В результате, в последнее десятилетие было открыт ряд новых физических явлений и установлено много новых разнообразных экспериментальных фактов, которые, как будет показано ниже, более детально уточняют сложившиеся представления о ФЛА. Междисциплинарные исследования ФЛА проводились на разных временных масштабах в отношении самых разных ее аспектов – физики и оптики твердотельной (электрон-дырочной, ЭД) плазмы в полупроводниках/диэлектриках или горячего электронного газа в металлах,

физики электрон-фононных и фонон-фононных эффектов в твердом теле, теплофизики теплопереноса, фазовых и химических превращений, гидродинамики потоков аблированного вещества. Соответственно, сложная, мультимасштабная временная и пространственная динамика ФЛА может быть условно разбита на последовательность основных стадий, следующих от поглощения энергии УКИ в мишени, переноса энергии из ее электронной подсистемы в решетку, нагрева и плавления последней, до абляционного удаления материала. Данные основные стадии будут рассмотрены ниже в рамках обзора научной литературы по вопросам физической картины ФЛА.

1.1 Особенности электронной динамики фотовозбужденных материалов с сильным межзонным поглощением

На первом, самом раннем этапе исследований поглощение энергии УКИ поверхностью конденсированной фазы, в отличие от КИ, считалось протекающим без само-воздействия – в первую очередь, без традиционного взаимодействия с экранирующей – поглощающей и рассеивающей – газофазной эрозионной электрон-ионной плазмой абляционного факела, динамически изменяющей поглощательную способность мишени. Однако, уже в самых первых исследованиях электронной динамики с использованием УКИ было показано, что уже в течение УКИ накачки существенно изменяются отражательная и поглощательная способности самих конденсированных мишеней – благодаря нагреванию электронного газа в металлах, генерации и нагреванию ЭД плазмы в полупроводниках и диэлектриках [3-9,13-15,17,20-21,26,29-41], то есть фотовозбуждение материалов УКИ изменяет населенности их электронных состояний и, таким образом, оказывает влияние на мгновенные оптические свойства, определяющие дальнейшее фотовозбуждение. В результате, в условиях интенсивного фотовозбуждения материалов в абляционном режиме воздействия УКИ динамики оптических и электронных свойств (оптическая и электронная динамика, соответственно) в масштабе возбуждающего УКИ накачки оказываются нелинейно взаимосвязанными. Представленная в литературе природа взаимосвязей оптической и электронной динамики для металлов, полуметаллов и полупроводников рассмотрена ниже.

1.1.1 Металлы

В течение последних десятилетий сверхбыстрое зондирование оптических и электронных свойств металлов, сильно возбужденных УКИ, было центральной темой исследований высокотемпературных состояний вещества около-твердотельной плотности (“warm dense matter”) [4-5,13,21,33-48]. Многочисленные оптические исследования с временным разрешением

проводились для изучения электронного нагрева металлов при низких и умеренных уровнях накачки УКИ и их перехода в состояние плотной, горячей плазмы при высоких уровнях возбуждения УКИ. В рамках данного «квази-плазменного» подхода, оптические свойства металлов с простой (алюминий) и сложной (переходные металлы) структурой зонного спектра долгое время рассматривались как оптический отклик газа свободных электронов (модель Друде [13,30]) (иногда – с поправкой на вклад межзонных переходов ε_{IB} [13]) в виде

$$\varepsilon^*(\omega, T_e) = \varepsilon_{IB} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau_{ee}^2(\omega, T_e)}} \left(1 - \frac{i}{\omega \tau_{ee}(\omega, T_e)} \right), \quad (1.1)$$

где $\omega_{pl} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_0}}$ и время релаксации для константы электрон-электронного рассеяния K_{ee}

(выражение в первой скобке формулы 1.2) дается как [30]

$$\tau_{ee} = \left(\frac{128E_F^2}{\pi^2 \sqrt{3}\omega_{pl}} \right) \frac{1 + \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right]}{(\pi k_B T_e)^2 + (\hbar\omega)^2}, \quad (1.2)$$

или в других, более упрощенных формах [32]. Это позволило во многих случаях оценить важный параметр меж-электронного взаимодействия – частоту рассеяния электронов [16-18,21,37-40,42,49-54].

Между тем, уже в самый начальный период указывалась необходимость учета межзонных переходов в металлах с простой (алюминий) [55,56] и сложной (переходные металлы) структурой зонного спектра [13]. Особенно очевидной эта необходимость стала после пионерской работы [10], где роль дополнительных зон с высокой плотностью электронов (например, d-зон в переходных металлах) в электронной динамике (электронная теплоемкость, постоянная электрон-фононной связи) рассматривалась в отношении тепловых возбуждений электронов, имеющих место существенно позже окончания УКИ накачки и термализации электронной подсистемы. В плане описания мгновенной электронной и оптической динамики в течение УКИ накачки, только в самые последние годы вклад межзонных переходов в оптические свойства металлов при высоких уровнях их фотовозбуждения начали учитывать в рамках модели Друде-Лоренца – правда, пока только в единственной работе [57]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{f\Omega^2}{\omega^2 - \Omega^2 - i\omega\Gamma} - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma}, \quad (1.3)$$

где ε_∞ – высокочастотная постоянная, ω_{pl} – плазменная частота, Ω – частота межзонного резонанса, Γ – частота электрон-электронного рассеяния. Существенно, что для многих – в первую очередь, переходных – металлов межзонное поглощение в видимом и ближнем ИК-диапазонах оказывается сильнее внутризонного, что выражается соответствующим

соотношением межзонного и внутрizonного вкладов в мнимую часть линейной компоненты их диэлектрической проницаемости. Тем не менее, в моделировании мгновенных оптических характеристик металлов с сильным межзонным поглощением другие важные явления – насыщения межзонного поглощения и связанного с ним повышения нелинейности многофотонного межзонного возбуждения, оже-рекомбинации d-дырок с электронами s,p-зон [22-24], имеющие место в условиях интенсивного фотовозбуждения УКИ металлов со сложной структурой зонного спектра, до сих пор в явном виде не учитывались и даже не рассматривались гипотетически, как традиционно нетипичные для плазмы и умеренных интенсивностей лазерных импульсов, а сами параметры этих процессов оценивались либо при низких интенсивностях УКИ (порядка ГВт/см² – в измерениях коэффициентов двухфотонного поглощения [19]), пренебрегая вкладом свободных носителей, или не учитывались вообще (как, например, условия насыщения межзонного поглощения и оже-рекомбинации) как относящиеся скорее к полуметаллам [14]. Таким образом, сложившееся в настоящее время описание оптической и электронной динамики в металлах до сих пор носит довольно приближенный характер (приближение низких интенсивностей УКИ и низкого уровня фотовозбуждения материала), зачастую – с неопределенными вкладами участвующих линейно- и нелинейно-оптических процессов, без учета насыщения межзонного поглощения и связанного с ним заполнения зоны свободных носителей. Более адекватной в данном случае фотовозбуждения металлов с сильным межзонным поглощением под действием УКИ представляется модель связанных уравнений для плотности возбужденных электронов и объемной плотности вложенной энергии излучения, разработанная ранее для полупроводников [58].

С другой стороны, электронно-возбужденный металл и плазма относительно хорошо описываются существующими для этих состояний моделями в отличие от переходной области [40], для которой до сих пор неясны даже сами физические механизмы перехода между этими состояниями в условиях воздействия УКИ. В этой связи, сверхбыстрая электронная термализация и термоэлектронная эмиссия при низких и умеренных уровнях накачки УКИ, а также неравновесная эмиссия высокоэнергетичных ионов (поверхностный «кулоновский взрыв») при высоких уровнях возбуждения УКИ в последнее десятилетие интенсивно исследуются методами коллекторной диагностики и времяпролетной масс-спектропии [59-70]. Дополнительный интерес к высоковозбужденным состояниям металлов был связан с гипотезой о потере когезии и сверхбыстром разупорядочении электронно-возбужденных металлов [71].

Традиционно, для коротких (пико-, нано- и микросекундных) лазерных импульсов высокопороговая лазерно-плазменная абляция поверхности материалов считается следующей за низкопороговой термической абляцией [72-74], в том числе – потому, что формирование

лазерной плазмы инициируется оптическим пробоем абляционного (эрозионного) факела термической природы [74]. Аналогичная точка зрения общепринята и для абляции ультракороткими (фемтосекундными и пикосекундными) лазерными импульсами (УКИ) [67,75], хотя в этом случае термическая динамика вещества предваряется высокотемпературной электронной динамикой и электронной эмиссией [3,62,65-70], которые принято описывать в рамках двухтемпературной модели (ДТМ) с отдельными температурами $T_{e,i}$, коэффициентами теплоемкости $C_{e,i}$ и теплопроводности $\kappa_{e,i}$ для нетермализованных и термализованных с решеткой электронов (термализация внутри электронной подсистема предполагается мгновенной – на масштабах ~ 10 фс – в масштабе длительности УКИ ~ 100 фс), а также константы электрон-фононной связи G_e [65,67]

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - G_e (T_e - T_i) + Q^*, \quad C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) + G_e (T_e - T_i). \quad (1.4)$$

Из-за низкой теплоемкости $C_e \ll C_i$ [10,11,65,67] электронные температуры всегда многократно превосходят решеточные (в том числе, в равновесии электронной и решеточной подсистем), что приводит к интенсивной теплопроводности с участием нетермализованных электронов, отличающихся по коэффициентам $\kappa_{e,i}$ фактором C_i/C_e [3,10-12,32,76] (более детально электронный транспорт в сильновозбужденных металлах рассматривался в работах [12,77-78]). Эффективный источник Q^* , с учетом термоэлектронной эмиссии с характерной глубины l_{esc} , описывается в виде

$$Q^* = (1 - R)\alpha I - \frac{J_e(T_e)}{l_{esc}} \exp\left[-\frac{z}{l_{esc}}\right], \quad (1.5)$$

где R и α – мгновенные значения коэффициентов отражения и поглощения материала при интенсивности УКИ I (как обсуждалось выше, вообще говоря, тоже функции T_e), а J_e – плотность эмиссионного потока энергии [67]. Электронная эмиссия считается быстро насыщающейся уже при низких плотностях энергии УКИ ($F \sim 10$ мДж/см²) из-за сильного запирающего эффекта пространственного электронного заряда [66,68-70]. В результате, долгое время электронная эмиссия считалась практически насыщенной во всем диапазоне от низких (\sim мДж/см²) до высоких (\sim Дж/см²) плотностей энергии УКИ, то есть вплоть до режима формирования горячей электрон-ионной плазмы ($F \sim 10$ Дж/см²) [75], и ее обычно пренебрегали в энергетическом балансе сверхбыстрой электронной динамики (см., например, [3-8,13,16-24]).

Вместе с тем, в последние годы для различных материалов был обнаружен интенсивный нелинейный рост эмиссии заряженных частиц обоих знаков (электронов, положительных ионов) уже при умеренных (~ 0.1 Дж/см²) плотностях как множественных, так и одиночных УКИ [60-64,66]. Хотя этот наблюдаемый эффект пока не получил должного объяснения (иногда также

связывался с многоимпульсным наноструктурированием поверхности ниже порога термической абляции [60]), очевидно, что разлет с поверхности квазинейтрального двойного электрон-ионного электрического слоя может снимать «запирающий» эффект пространственного заряда на эмиссию заряженных частиц, то есть на формирование тонкой приповерхностной эрозионной плазмы уже при умеренных плотностях энергии УКИ $F \sim 0.1-1$ Дж/см². Кроме того, нелинейный характер эмиссии электронов можно объяснить комбинированным механизмом эмиссии, включающим при высоких интенсивностях УКИ ($\sim 1-10$ ТВт/см²) не только термическую и многофотонную, но и комбинированную эмиссию по N-фотонному механизму Фаулера – ДюБриджа [79-82]

$$J = \sum_0^{\infty} J_N, \quad J_N = \sigma_N I^N, \quad \sigma_N = a_N A_N \left[\left(\frac{e}{\hbar\omega} \right) (1-R) \right]^N T_e^2 F(X_N), \quad X_N = \frac{N\hbar\omega - \Phi}{kT_e}, \quad (1.6)$$

где используются все те же стандартные обозначения, а Φ - работа выхода электрона из материала. Очевидно, что в рамках этого механизма появляются новые возможности для сверхбыстрых наномасштабных (по глубине удаления) лазерной абляции и наноструктурирования (в плоскости мишени) поверхности материалов под действием УКИ с существенным уменьшением роли транспорта энергии в мишени, однако, за счет такой плотной приповерхностной плазмы ухудшается, например, контраст мишеней при взаимодействии с высокоинтенсивными УКИ суб- и релятивистской интенсивности. Однако, систематические исследования эмиссии заряженных частиц обоих знаков (электронов, положительных ионов) при высоких интенсивностях УКИ ($\sim 1-10$ ТВт/см²) до сих пор не проводились, а теоретические предсказания [82] опровергают саму возможность этого процесса вплоть до режима прямого формирования плазмы при еще более высоких интенсивностях УКИ (>100 ТВт/см²) и соответствующих высоких энерговкладах ($\sim 10^5$ Дж/см³) [37]. Кроме того, даже в экспериментах с наблюдением эмиссии заряженных частиц обоих знаков (электронов, положительных ионов) при высоких интенсивностях УКИ ($\sim 1-10$ ТВт/см²) не установлены «электронный» характер и динамика эмиссии – связана ли эмиссия с электронной динамикой и происходит в масштабе УКИ, или реализуется на пикосекундных временах в результате разлета высокотемпературного закритического флюида [60-66,68].

1.1.2 Полуметаллы, полупроводники и диэлектрики

В отличие от простых металлов, полуметаллы, полупроводники и диэлектрики обладают щелью (запрещенной зоной) в зонном спектре, где электронные состояния с энергиями ниже щели (валентная зона) заполнены электронами (e), а состояния с энергиями выше щели (зона проводимости) – пусты [83]. Незначительное термическое заполнение зоны проводимости

электронами с соответствующим опустошением валентной зоны (заполнением ее дырками h) в результате смыкания или даже частичного перекрытия этих зон в определенных точках зоны Бриллюэна имеет место для полуметаллов, обладающих в силу этого незначительной статической и динамической электропроводностью. Полуметаллы, полупроводники и диэлектрики количественно отличаются лишь шириной (не)прямой зонной щели – от нуля для полуметаллов до 9-12 эВ для широкозонных диэлектриков (флюорит, кварц и плавленые кварц, и др.), а полупроводники занимают промежуточное положение с условным размером щели до 4-5 эВ [84]. В условиях слабых световых потоков, когда фотовозбужденные электроны быстро рекомбинируют с дырками и не накапливаются, соответственно, в зоне проводимости и валентной зоне, межзонные переходы в полуметаллах, полупроводниках и диэлектриках доминируют над внутризонными. Тем не менее, в более общем смысле, переходные металлы с заполненными d -зонами в определенных спектральных диапазонах, определяемых, как правило, энергетической щелью между потолком d -зон с высокой плотностью электронных состояний и уровнем Ферми в s, p -зонах с низкой плотностью электронных состояний (см. далее в главе 3 для титана), и даже такой простой металл как алюминий (в довольно узкой области вблизи 800 нм – см. главу 3) демонстрируют доминирующие межзонные переходы [84] и ведут себя в данных диапазонах как полупроводники. Поэтому далее в данной работе все материалы – металлы, полуметаллы и полупроводники – с сильными межзонными переходами в оптическом диапазоне будут обобщенно рассматриваться в оптической динамике как полупроводники.

Особенностью взаимодействия полупроводников с высокоинтенсивными УКИ (0.1-10 ТВт/см²) является сверхбыстрая фотоинжекция носителей за счет межзонных переходов, которая реализуется в течение УКИ – на временах, меньших характерных масштабов двухчастичной радиационной ($e-h$) и трехчастичной ($e, e-h, e-h, h$) оже-рекомбинации, согласно кинетическому уравнению для плотности ЭДП ρ_{eh} [85,86]

$$\frac{\partial \rho_{eh}}{\partial t} \approx G(I(t)) - \beta(\rho_{eh})\rho_{eh}^2 - \gamma(\rho_{eh})\rho_{eh}^3 - \frac{\rho_{eh}}{\tau_R}, \quad (1.7),$$

где первый член описывает фотогенерацию (включая многофотонный, туннельный и столкновительный механизмы внутренней ионизации материалов), второй член – двухчастичную радиационную рекомбинацию с коэффициентом β , третий – трехчастичную рекомбинацию с коэффициентом γ [87], четвертый – захват носителей на дефектах и их автолокализацию [88] (иногда им ошибочно описывают также трехчастичную рекомбинацию при высоких плотностях ЭДП [85]). При этом времена радиационной и оже-рекомбинации в зависимости от плотности ЭДП достигают, соответственно, $\tau_R \sim (1/\beta\rho_{eh})$ и $\tau_A \sim (1/\gamma\rho_{eh}^2)$, так что

оже-рекомбинация начинает доминировать над радиационной (характерное время ~ 1 нс) и приближается к длительности УКИ (~ 100 фс) при плотностях $\rho_{eh} > 10^{21}$ см $^{-3}$ [86].

В результате накопления носителей до уровня плотности $\rho_{eh} \sim 10^{21}$ см $^{-3}$ в течение УКИ, полупроводники могут существенно перестраиваться в плане оптических характеристик за счет отклика свободных носителей – от среднего ИК-диапазона при возбуждении разреженного газа электрон-дырочных (ЭД) пар до оптического диапазона при фотовозбуждении плотной электрон-дырочной плазмы (ЭДП), что позволяет успешно применять их для целей плазмоники, сверхбыстрого оптического переключения, оптики ТГц-вого излучения и других применений [89-91]. В рамках модели доминирующего внутризонного отклика свободных носителей – e-h пар

ЭДП (модель Друде) с оптической массой $m_{opt}^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ (для эффективных масс проводимости электронов и дырок m_e^* и m_h^*), линейная компонента диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ фотовозбужденного полупроводника имеет вид [15]

$$\varepsilon^*(\omega, \rho_{eh}) = \varepsilon_{IB}(\omega^*) \left(1 - \frac{\rho_{eh}}{\rho_{bf}} \right) - \frac{\omega_{pl}^2(\rho_{eh})}{\omega^2 + \frac{1}{\tau_e(\rho_{eh})^2}} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau_e(\rho_{eh})} \right), \quad (1.8)$$

с учетом анализа всех основных вкладов – перенормировки и заполнения зон (первый член) и оптического отклика ЭДП (второй член). Эффект электронной перенормировки для кремния считается незначительным [15], основываясь на довольно старых расчетах для плотностей ЭДП ρ_{eh} , не превосходящих 10^{21} см $^{-3}$ [92,93], в том числе – как экстраполяция данных по легированию кремния донорными примесями. Эффект насыщения межзонного поглощения формально присутствует в выражении (1.8) и качественно экспериментально наблюдался для графита [14], однако, количественно не учитывался в связи с неопределенностью величины ρ_{bf} и ее возможной незначительностью относительно полной плотности носителей в зоне проводимости кремния ($\approx 1 \times 10^{23}$ см $^{-3}$ [94]), то есть без учета возбуждения конкретных типов долин, емкости которых обычно меньше или только достигают 10^{22} см $^{-3}$ [94]. Далее, характерное время электрон-электронного рассеяния τ_e предполагается зависящим от плотности ЭДП, но обычно для плотной ЭДП ($\rho_{eh} \sim 10^{22}$ см $^{-3}$) берется равным 0.2 фс, при том, что эта величина была определена из экспериментальных данных работ [9,15] с использованием очень грубых допущений (отсутствие электронной перенормировки зонной щели и насыщения межзонного поглощения, дисперсии оптической массы и др.) и не согласуется даже с измеренными суб-пикосекундными временами для благородных металлов [17]. В процессе фотовозбуждения кремния через прямую щель более 3 эВ (L-долины и окрестность Г-точки [94]) для УКИ ближнего ИК (БИК) диапазона обычно участвует механизм двухфотонного поглощения [15,95-96], что еще более усложняет

интерпретацию сверхбыстрой динамики ЭДП с помощью формулы (1.7). Стоит также заметить, что при воздействии на поверхность кремния в абляционном режиме УКИ фемто- и пикосекундной длительности наблюдалась эмиссия заряженных частиц [61,73,82,97-99] и зарядение поверхности [98,100] (потенциально, в результате генерации «горячих» носителей с энергией порядка энергии прямой щели при оже-рекомбинации [86,87]), что может вносить дополнительный существенный, но до сих не установленный вклад в динамику ЭДП и оптических характеристик материала.

В силу взаимной связи сложных и нелинейных динамик мгновенных оптических характеристик и ЭДП в высоко-возбужденных полупроводниках, довольно немногочисленные экспериментальные время-разрешенные и расчетные теоретические исследования дают большой разброс результатов [9,14-15,26,29,31,36,41,61,63,73,75,85-88,95-106] (см. также исторический обзор в [86]) лишь для некоторых длин волн в диапазоне 400-1250 нм в зависимости от поверхностной плотности энергии F (или пиковой интенсивности I) УКИ, а не плотности ЭД-плазмы ρ_{eh} . Так, в одной из первых работ в начале 80-х годов [29], плотность ЭДП $\rho_{eh} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ была оценена на поверхности объемного кремния исходя из динамики коэффициента отражения на длине волны 625 нм, используя упрощенную модель Друде. Позднее, аналогичные исследования при более сильном фотовозбуждении УКИ с той же длиной волны позволили в рамках модели Друде предположительно идентифицировать более плотную ЭД-плазму ($\rho_{eh} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$) [9]. В работах [15,29,99,104-106] сверхбыстрая сильная модуляция диэлектрической проницаемости полупроводников вплоть до достижения их металлического состояния связывалась непосредственно с оптическим откликом плотной ЭДП (преимущественно внутризонные переходы носителей, модель Друде), а перенормировка зонного спектра считалась при этом незначительной, используя оценки для легированных полупроводников и расчеты для более низких плотностей ЭДП [15]. Заметим, что в этих работах зачастую при анализе экспериментальных данных игнорировались ключевые уравнивающие процессы [86] – например, нелинейная (трех-частичная) оже-рекомбинация плазмы при ее плотностях $\rho_{eh} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [15,105], что приводило к ошибочным оценкам плотности плазмы вплоть до 10^{23} см^{-3} [99]. Аналогично, сверхвысокие плотности $\rho_{eh} \sim 10^{22}-10^{23} \text{ см}^{-3}$ предполагались при фотовозбуждении кремния УКИ с длиной волны 1240 нм в абляционном режиме, привлекая анализ неоднородно-возбужденного поверхностного слоя с градиентами плазмы [41]. В целом, предшествующие фундаментальные экспериментальные исследования сильно-возбужденных полупроводников в зависимости от плотности энергии F или пиковой интенсивности I , как правило, упускали в своем анализе разные важные физические эффекты и поэтому представляли не только зачастую ошибочные и противоречивые картины фотовозбуждения и релаксации ЭДП в полупроводниках,

но и аномально широкий разброс ее параметров – например, плотности ρ_{eh} в пределах $5 \times 10^{21} - 10^{23}$ см^{-3} – даже для схожих условий фотовозбуждения материалов под действием УКИ.

В этом отношении, хотя спектры диэлектрической проницаемости невозбужденных полупроводников хорошо известны [84], их динамические оптические характеристики существенно отличаются в условиях умеренных и высоких уровней фотовозбуждения (плотность ЭДП $\rho_{eh} \approx 10^{16} - 10^{22}$ см^{-3}). При этом, хотя время-разрешенные экспериментальные исследования мгновенных оптических постоянных полупроводников являются достаточно тривиальными при плотностях ЭДП $\rho_{eh} < 10^{21}$ см^{-3} , где доминирует вклад внутрizonных переходов свободных носителей [29,101], драматически сильная модуляция диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ имеет место при $\rho_{eh} > 10^{21}$ см^{-3} , когда на внутри-зонные и межзонные фото-индуцированные переходы носителей дополнительно существенно влияет заметная мгновенная электронная перенормировка зонного спектра полупроводников и, в первую очередь, зонной щели [26,103]. В частности, аккуратные измерения работы [95] для коэффициента пропускания субмикронной пленки кремния на сапфире по отношению к УКИ с той же длиной волны позволили наблюдать не только двухфотонное возбуждение плазмы при умеренных интенсивностях (< 0.3 ТВт/ см^2), но и последующее скачкообразное пороговое увеличение коэффициента поглощения материала на несколько порядков (до $\sim 10^5$ см^{-1}) при немного более высоких интенсивностях. Аналогичную сильную мгновенную модуляцию диэлектрической проницаемости наблюдали в сильно фотовозбужденных полупроводниках Si, GeSb и GaAs [26,103], что качественно связывалось с мгновенным электронным схлопыванием зонной щели вплоть до полного. В действительности, последующие теоретические расчеты электронной перенормировки в GaAs показали ограниченность сужения зонных щелей на уровне около 50% при плотности ЭДП порядка 5% от плотности валентных электронов ($\rho_{eh} \sim 10^{22}$ см^{-3}) из-за эффектов плазменного экранирования кулоновского потенциала и обменно-корреляционного взаимодействия [25], с последующим медленным восстановлением ширины щели по мере роста плотности ЭДП (Рисунок 1.2).

Предложенные теоретические описания фотогенерации плотной ЭД-плазмы в полупроводниках в режиме ФЛА ($\rho_{eh} \sim 10^{22}$ см^{-3}), во многом основанные на моделях и подходах, разработанных еще в 80-е годы для исследований менее плотной ЭДП ($\rho_{eh} \sim 10^{20} - 10^{21}$ см^{-3}) [58,86,107], являются по ряду причин неудовлетворительными. В ряде из них используется кинетическое уравнение для плотности ЭДП с членами, учитывающими скорости фотогенерации, оже-рекомбинации и диффузии носителей вида уравнения (1.7), однако, электронная перенормировка зонной щели не учитывается даже для $\rho_{eh} \sim 10^{22}$ см^{-3} [15,82,99]. В другом подходе используются балансовые уравнения для энергии электронной и ионной подсистем полупроводника [82,99], также без учета эффектов электронной перенормировки. В

наиболее полном виде описание соответствует двух-температурной модели (ДТМ) вида уравнения (1.4) на основе полуклассического уравнения Больцмана, связанного с кинетическим уравнением для плотности плазмы с учетом одно- и двух-фотонного поглощения, диффузии и оже-рекомбинации [108-111], но опять без учета влияния на них перенормировки зонного спектра [58]

$$C_{eh} \frac{\partial T_{eh}}{\partial t} = -\frac{\partial U_{eh}}{\partial \rho_{eh}} \frac{\partial \rho_{eh}}{\partial t} - \frac{\partial U_{eh}}{\partial E_g} \frac{\partial E_g}{\partial t} - \nabla W - G_{eh} (T_{eh} - T_i) + S(t), \quad (1.9)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = -\nabla \kappa_i \nabla T_i + G_{eh} (T_{eh} - T_i), \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial \rho_{eh}}{\partial t} = W_{imp} \rho_{eh} + W_{SF}(I) - \gamma_A \rho_{eh}^3 - \nabla J, \quad (1.11)$$

где T_{eh} и T_i , C_{eh} , C_i и κ_i – мгновенные температуры и коэффициенты теплоемкости ЭДП и решетки, а также теплопроводности последней, U_{eh} – внутренняя энергия ЭДП, E_g – ширина зонной щели с учетом пондеромоторного эффекта, W – поток энергии, G_{eh} – константа электрон-фононной связи для ЭДП, $S(t)$ – функция источника для поглощенной лазерной энергии, W_{imp} – константа скорости ударной ионизации, $W_{SF}(I)$ – скорость фотоионизации для мгновенной интенсивности I , γ_A – коэффициент оже-рекомбинации, J – поток плазмы.

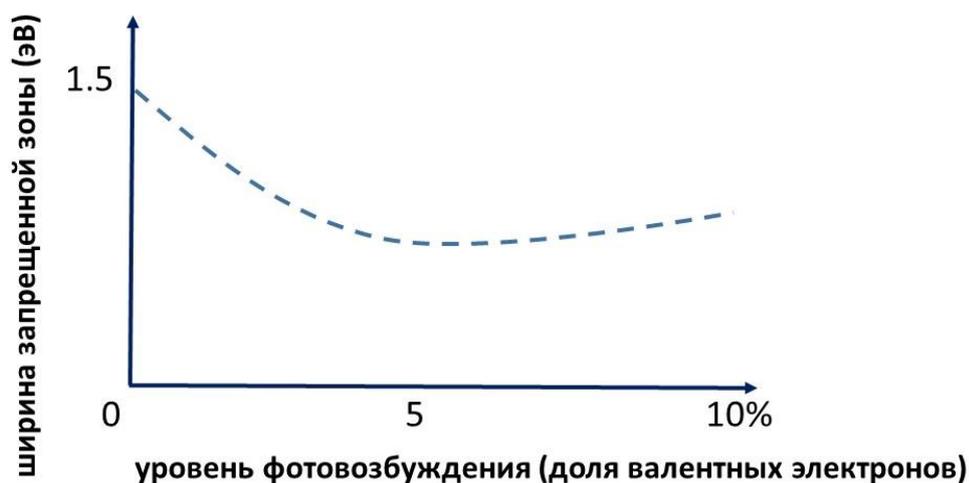


Рисунок 1.2 – Схематичное представление перенормировки ширины запрещенной зоны GaAs в зависимости от уровня возбуждения электронной подсистемы (по данным [25]).

Позднее, аналогичная модель была связана с молекулярно-динамическим расчетом для описания переноса энергии от электронов в решетку [112]. Наконец, более аккуратные описания были предложены на основе уравнения Больцмана или кинетических расчетов по методу Монте-

Карло [113-114], также, впрочем, игнорируя существенную динамическую взаимосвязь процессов фотовозбуждения плотной ЭДП и определяющих их мгновенных изменений оптических и электронных свойств высоковозбужденных полупроводников. Кроме того, вышеуказанные модели использовали транспортные параметры ЭДП – коэффициент амбиполярной диффузии D , известный для умеренных плотностей ЭДП $\rho_{eh} \sim 10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$ [107], несмотря на предсказанные сильные зависимости $D(\rho_{eh})$ [107], а также неизвестные константы электрон-фононной связи в полупроводниках (см., например, [86]).

Таким образом, основные причины неточностей и противоречий в количественной интерпретации экспериментальных данных и результатах численного моделирования высоковозбужденных полупроводников связаны с ограниченным выбором и неточным количественным описанием основных процессов, определяющих фотовозбуждение УКИ плотной ЭД-плазмы в полупроводниках. Такая совокупность процессов для плотной ЭДП ($\rho_{eh} > 10^{21} \text{ см}^{-3}$) включает (но неограничена): заполнение зон [14-15,95], плазменное экранирование многочастичных взаимодействий (например, оже-рекомбинации [87]), статического потенциала ионов решетки и мгновенной электронной перенормировки зонного спектра [25,92-93], захват и автолокализацию [88], а также междолинный перенос носителей в результате электрон-фононного рассеяния [115], возбуждение когерентных оптических фононов [116-119] и задержанную решеточную перенормировку зонного спектра [120-121], влияния перенормировки на сечения линейного и нелинейного фотовозбуждения, амбиполярный транспорт ЭДП (включая ее возможную автолокализацию [122] в приповерхностной потенциальной яме с перенормированным зонным спектром), а также скорости ударной и туннельной ионизации, оже-рекомбинации, эмиссии зарядов и заряжения поверхности [98,100]. Некоторые из указанных процессов даже никогда явно не наблюдались в экспериментах и поэтому их вклады даже не оценивались. Однако, в условиях сильной нелинейности динамики плотной ЭД-плазмы любые недо- или переоценки отдельных уравнивающих эффектов приводят не только к искаженной физической картине, но и большим ошибкам в расчете основных параметров – плотности и температуры ЭД-плазмы, ее коэффициента поглощения и вложенной объемной плотности энергии, определяющих последующую динамику не только плазмы, но и ФЛА в целом. В особенности, по причине слабой изученности эффект мгновенной электронной перенормировки зонной щели [25,92-93] игнорировался наиболее часто в анализе модуляции оптических характеристик высоковозбужденных полупроводников, что могло приводить к переоценке вклада внутризонных процессов (Друде) в ущерб вкладу межзонных процессов. В результате, интенсивное сверхбыстрое фотовозбуждение полупроводников, как первичная стадия ФЛА, оставалось недостаточно изученным.

1.2 Электрон-фононная релаксация фотовозбужденных материалов с сильным межзонным поглощением

Неравновесные носители в металлах и полупроводниках теряют избыточную энергию, рассеиваясь на поверхностях и интерфейсах, акустических и оптических фононах (для металлов – лантаноиды), нейтральных дефектах и ионизованных примесях, исключительно в полупроводниках – на дырках [83]. Процесс является квантовым и в квантовой теории электропроводности описывается выражением для функции распределения электронов Ферми-Дирака [83]

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{scat} = \sum_{k' \neq k} [P(k', k) f_{k'} (1 - f_k) - P(k, k') f_k (1 - f_{k'})], \quad (1.12)$$

для вероятности рассеяния электрона $P(k', k)$ с изменением волнового вектора $k' \rightarrow k$ (первый член) и назад (второй член), а суммирование включает все процессы с сохранением энергии и волнового вектора. С использованием принципа детального равновесия и ряда других допущений [83], формулу (1.12) в приближении времени релаксации, можно выразить в виде

$$\left(\frac{\partial f_k}{\partial t}\right)_{scat} = -(f_k - f_k^0) \sum_{k' \neq k} P(k', k) = \frac{-(f_k - f_k^0)}{\tau_{scat}}, \quad (1.13)$$

где вероятность рассеяния $P(k', k)$ выражается с помощью «золотого правила Ферми» как [83]

$$P(k', k) = \left(\frac{2\pi}{\hbar}\right) \left| \langle k | H_{scat} | k' \rangle \right|^2 \rho_f, \quad (1.14)$$

где H_{scat} – гамильтониан одного из процессов рассеяния, а ρ_f – плотность конечных состояний рассеяния. Наиболее эффективным рассеяние носителей считается для примесей и фононов, причем только второй тип является неупругим и приводит к изменению энергии носителей. Для полупроводников различают внутризонное рассеяние на акустических фононах посредством акустического деформационного потенциала и пьезоэлектрического взаимодействия, на оптических фононах – посредством оптического деформационного потенциала и фрелиховского взаимодействия, а также междолинные перебросы посредством оптического деформационного потенциала, причем полярные взаимодействия – пьезоэлектрическое и фрелиховское – сильно экранируются ЭДП [83]. Кроме того, в металлах и полупроводниках возможны umklapp-процессы с перебросом носителей путем рассеяния на фононах с большими волновыми числами.

На практике, используются как квантовые выражения для суммарных матричных элементов рассеяния вида 1.14 (например, [123]), так и различные феноменологические выражения для изменения энергии носителей в полупроводниках и металлах [65,67,86,124]. Одно из первых было предложено для релаксации электронных каскадов [124], последующие были адаптированы

уже непосредственно для условий лазерного воздействия и приобрели вид широко известной двухтемпературной модели (ДТМ [65,67]), представленной выражением (1.4) или, более детально, в виде

$$\left. \frac{\partial E_e}{\partial t} \right|_{ep} = G_e (T_l - T_e), \quad G_e = \frac{\pi^2 m_e C_s^2 n_e}{6\tau(T_e)T_e}, \quad (1.15)$$

где E_e – внутренняя энергия электронной подсистемы, T_l, T_e – температуры решетки и электронной подсистемы, m_e, n_e и τ – масса и плотность электронов, а также их постоянная ЭФ релаксации при $T_l \approx T_e$, C_s – продольная скорость звука. Ключевой параметр электрон-фононного взаимодействия (ЭФВ), константа электрон-фононной связи G_e , выводилась для простых металлов с параболической зоной проводимости и акустическим спектром фононов [65,67].

Около десятилетия назад двухтемпературная модель с почти полувековой историей была подвергнута существенному уточнению в плане теоретического выявления точной зависимости коэффициентов электронной теплоемкости, теплопроводности и электрон-фононной связи от электронной температуры в связи с учетом немонотонных энергетических распределений электронной плотности состояний для металлов со сложной электронной структурой (например, переходных металлов [10]). В частности, стандартное выражение квантовой теории для динамики энергии электронной подсистемы [124]

$$\left. \frac{\partial E_e}{\partial t} \right|_{ep} = \frac{4\pi}{\hbar} \sum_{k' \neq k} \hbar \omega_q |P(k', k)|^2 S(k, k') \delta(\varepsilon_k - \varepsilon_{k'} + \hbar \omega_q), \quad (1.16)$$

где q – волновое число фонона, ε – кинетические энергии электронов, $S(k, k')$ – термический фактор, связанный с заполнением состояний [124], было адаптировано в следующем виде [10]

$$G(T_e) = \frac{\pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle}{g(\varepsilon_F)} \int_{-\infty}^{+\infty} g^2(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (1.17)$$

где $\lambda \langle \omega^2 \rangle$ – множитель, описывающий ЭФВ в теории проводимости и сверхпроводимости [124]. С использованием формулы 1.17, учитывающей плотность электронных состояний, были проведены расчеты для разных переходных металлов в зависимости от T_e в диапазоне до 20 кК [10]. Аналогично, плотность электронных состояний учитывалась при расчетах электронной теплоемкости в общем виде как интеграл от производной свободной энергии по T_e

$$C_e(T_e) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T_e)}{\partial T_e} g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \quad (1.18)$$

с учетом величины химического потенциала выше/ниже уровня Ферми, при том, что теплоемкость входит также в качестве множителя в выражение для коэффициента теплопроводности [10]. Разложение Зоммерфельда для свободной энергии при низких T_e дает

известную стандартную линейную зависимость для $C_e(T_e)$. Заметим, что, несмотря на учет важного вклада плотности электронных состояний в работе [10], предложенные выражения для внутренне термализованного электронного газа не учитывают процессы интенсивного линейного и нелинейного межзонного поглощения в переходных металлах, которые дают неравновесные носители, иначе взаимодействующие с фононами согласно представленной выше квантовой модели, а систематическая экспериментальная верификация расчетных зависимостей работы [10] не проводилась.

В случае полупроводников ДТМ уточнялась как в плане транспорта плотной ЭДП (амбиполярная диффузия) [107,125-126], так и термализации поглощенной энергии, однако, такой ключевой параметр как коэффициент электрон-фононной связи в отсутствие каких-либо справочных экспериментальных значений брался оценочно, возможно – с большой погрешностью [86,109-114]. Фактически, экспериментальные высокотемпературные измерения для металлов и полупроводников для условий их возбуждения УКИ в абляционном режиме до сих пор не проводились, а последние такие исследования для КИ можно отнести к 90-м годам [127]. В результате, в отсутствие количественных экспериментальных исследований температурных полей в металлах и полупроводниках транспорт вложенной энергии УКИ в этих материалах до сих пор полуколичественно рассчитывался в рамках ДТМ-моделей или оценивался из несистематических единичных не прямых измерений параметров теплового воздействия УКИ – размеров области аморфизации материала и т.п. [99,106].

1.3 Плавление материалов под действием УКИ

С момента изобретения лазеров УКИ быстрое лазерно-индуцированное плавление и абляция материалов интенсивно исследовались, начиная с пионерских работ Shank и др. [29] и Downer и др. [2] в середине 80-х годов, когда был разработан весьма информативный метод исследования этих явлений путем измерения оптического отражения со сверхвысоким (фемтосекундным) временным разрешением. Впоследствии, этот метод и его более современная интерферометрическая версия были успешно применены для визуализации *микромасштабных* процессов сверхбыстрого поверхностного плавления [106,128-129], а также теплового или гидродинамического расширения, соответственно, суб- и сверхкритических флюидов [13], откольной абляции расплава (наблюдаемой в форме динамических колец Ньютона) и его фрагментации путем взрывной дезинтеграции при гидродинамическом расширении его сверхкритического флюида в виде паро-капельной смеси (жаргонное название «фазовый взрыв») [99,130,131], аморфизации поверхности материалов [106], нагретых УКИ. Это позволило получить важную и надежную информацию о пороговых поверхностных плотностях энергии для указанных процессов (порогов F_{melt} для плавления, F_{spall} для откольной абляции и F_{frag} для

фрагментации), их характерных временных масштабах, скоростях отлета откольного слоя расплава [5,132], отдельные оценки максимальной толщины расплава [106,133], мгновенных оптических постоянных расплава [106] или абляционного факела [132].

В последние годы, наряду с достаточно традиционными оптическими методами ГВГ и ГТГ [128-129,134-138], были разработаны более изощренные экспериментальные структурные методы регистрации и мониторинга структурной динамики конденсированной фазы с высоким временным и пространственным разрешением, основанные на дифракции или рассеянии ультракоротких (субпикосекундных) импульсов рентгеновского излучения или электронов, а именно – рентгеновская дифракция с временным разрешением (ВРРД) [139-143], поглощение рентгеновского излучения с временным разрешением [144-145], малоугловое рентгеновское рассеяние (МРР) [146], электронная дифракция с временным разрешением (ВРЭД) [147-152]. Указанные методы использовались для информативной пространственно-временной визуализации динамики плавления [139-141,144-149,151], кипения [142,145], абляции [145,150] на *атомных* масштабах. При этом, саму динамику плавления пока удалось исследовать в единичных работах только методами ГТГ и МРР [137,146], причем в первом случае на надежности результатов измерений, как известно, может сказываться отсутствие внутренней калибровки (влияние неконтролируемого изменения линейных и нелинейных оптических свойств и т.п. [31]). Во втором случае, динамика толщины расплава была измерена методом рассеяния рентгеновских лучей с *наносекундным* временным разрешением [146], которое, однако, недостаточно для характеристики быстрой (пикосекундной) динамики толщины расплава. Кроме того, эффект плавления исследовался вне связи с температурой поверхностного слоя конденсированной фазы, которая непосредственно предлагаемыми способами не измерялась, а вспомогательные методы высокотемпературных измерений в абляционном режиме до сих пор не применялись. В результате, многие важные явления взаимодействия УКИ с конденсированным веществом, включая постепенное формирование поверхностного слоя расплава [106], его собственные акустические реверберации и фазовые превращения (плавление, кавитация, кристаллизация или аморфизация [142,145]), коррелированные коллективные около- и закритические превращения жидкость-пар [142], связанные с инициированной УКИ тепловой динамикой поверхности на промежуточных ($10\text{-}10^2$ нм) масштабах, характеризуются в настоящее время одиночными, несвязанными фактами и поэтому остаются пока слабоизученными. К сожалению, пока упомянутые выше существующие широкие экспериментальные возможности лучевых и оптических исследований (также недавно – XFEL, x-ray free-electron laser – рентгеновский лазер на свободных электронах [153]) тепловых эффектов, соответственно, на атомных и субмикронных масштабах, не позволяют непосредственно исследовать наномасштабные тепловые эффекты, инициированные УКИ на поверхности материалов.

В результате, основные представления и характеристики плавления нагретого поверхностного слоя материалов до недавнего времени были получены, в основном, в рамках нуклеационных кинетических моделей (см. обзор в [154]), но в последнее десятилетие для описания механизмов и динамики сверхбыстрого термического плавления стала интенсивно применяться молекулярная динамика (МД [35,76,131,155-157]). В результате, в настоящее время основное представление о микроскопической природе теплового плавления и абляции материалов под действием УКИ получают из результатов МД исследований, наглядно иллюстрирующих сверхбыструю атомную динамику и определяющих основные термодинамические параметры плавления [47,155-158], кавитации [48], а также откольной и фрагментационной абляции конденсированного вещества [46-48,155-160]. Однако, пространственные и временные особенности эффектов неоднородного нагревания, теплопроводности, плавления и сопровождающей его акустической эмиссии изучены пока недостаточно. Между тем, указанные эффекты являются весьма существенными в условиях высокой ($10\text{-}10^2$ нм) пространственной локализации области воздействия УКИ – в нагретых наномасштабных гетероструктурах, короткоживущих пленках расплава на поверхности однородных материалов [140-141,143,146], а также для сильнокоррелированных около- и закритических термодинамических состояний конденсированного вещества [161], характерных для фемтосекундной лазерной абляции. Следовательно, без тщательного разностороннего экспериментального подтверждения физическая картина элементарных микроскопических процессов фемтосекундной лазерной абляции, получаемая исключительно из результатов МД-исследований, остается, в лучшем случае, справедливой только в качественном отношении.

В частности, недавние МД-исследования фемто- и пикосекундного лазерного плавления и абляции кремния [47] представили ряд важных теоретических выводов о микроскопических механизмах плавления и абляции материала, а также практических оценок термодинамических параметров указанных процессов (включая параметры критической точки кремния). Ввиду сложности МД-моделирования ковалентных материалов (см., например, более ранние исследования [162]) и практической значимости данного материала для современной промышленности, результаты МД-расчетов [47] требуют надежной экспериментальной проверки, в том числе, для возможного уточнения параметров таких расчетов для кремния в будущем.

В экспериментальном плане, сверхбыстрая динамика при ФЛА кремния под действием УКИ, представляющая, как отмечалось выше, большой практический интерес, многократно исследовалась с использованием различных подходов – в основном, оптического отражения с временным разрешением [2,9,15,29,31,41,79,86,95-101,103-106,163] и профилометрии [164,165]. В то же время, сам переход от фотовозбуждения к тепловой динамике, предшествующей

плавлению и абляции, подробно исследовался лишь в единичных работах [2,59,166-167], 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 исследования ее ключевых стадий.

Кроме того, с интенсивным оптическим возбуждением полупроводников связан необычный, интересный эффект, зачастую называемый «нетермическое разупорядочение/плавление» [9,15,29,31,41,86,104-106,128-130,134-139,141,147-149,163]. В свое время, в результате единичных работ было экспериментально показано, что уже в течение УКИ накачки существенно изменяется поглощательная способность самих конденсированных мишеней – благодаря генерации и нагреванию плотной ЭДП [9,15,29,86,104-106,128,163], причем в абляционном режиме воздействия УКИ для металлов, полуметаллов и полупроводников наблюдалось плато коэффициента отражения как на зависимостях от плотности энергии накачки, так и на временных зависимостях. Для полупроводников на основании данных измерений выхода поверхностной второй гармоники (ГВГ) и интенсивности рентгеновской дифракции с временным разрешением (ВРРД) [31,86,129-130,134-139,141,147-149,163] данный эффект связывался со сверхбыстрым разупорядочением («нетермическим плавлением») поверхностного слоя при плотности ЭДП $\sim 10^{22}$ см⁻³. Теоретические расчеты механической стабильности решетки показывают возможности как стабилизации [71], так и размягчения решетки полупроводников [120,168-174] при таком сильном возбуждении электронной подсистемы с высокой степенью разрыва валентных связей. Таким образом, феноменологическая картина динамики расплава в металлах и полупроводниках, возбужденных УКИ, до сих пор остается существенно неполной в плане механизмов плавления и количественных динамических характеристик расплава, а ее теоретическое модельное представление также оказывается не подтвержденным соответствующими прямыми экспериментами.

1.4 Абляция материалов под действием УКИ

Последняя стадия абляционного удаления вещества может происходить через целый ряд термических и нетермических механизмов – суб-абляционную эрозию поверхности с образованием упорядоченных или хаотических наноструктур [175,176], термомеханический откол (отрыв) слоя расплава [33,35,46-48,76,131,156-157,159-160], гидродинамический разлет около- или закритического флюида [2-4,6,8,13,21,33,35,37,43,46-48,59-62,67,76,131,156-157,159-

160,177] (так называемый «фазовый взрыв» [82]), «кулоновский взрыв» (лазерно-плазменная абляция) [60-61,63,82,97-100].

Суб-абляционная эрозия поверхности в многоимпульсном режиме стала экспериментально и теоретически исследоваться в последние годы в связи с возможными применениями в области плазмонного [178,179] и кумулятивного [180] наноструктурирования поверхности материалов, однако, ее механизм в силу многоимпульсного характера процесса пока неясен, а для одноимпульсного режима имеются только единичные работы с различным пространственным разрешением [5,175,181-183].

Термомеханическая откольная абляция по аналогии с механическим тыльным отколом при столкновительном возбуждении мощных ударных волн долгое время рассматривалась в плане взаимодействия двойной – прямой (разгрузочной) и обратной (отраженной на тыльной поверхности) – УВ разрежения [33], и даже позднее в МД-исследованиях термомеханический характер откола даже для одиночной – прямой (разгрузочной) – УВ разрежения считался определяющим [35,46-47]. Вместе с тем, в последнее десятилетие появились отдельные МД-работы, отмечающие эффекты подповерхностного наномасштабного кипения и пенообразования в термически «растянутом» расплаве при откольной абляции [48], что внесло дополнительную неопределенность в понимание качественной природы эффекта. Напротив, механизм гидродинамического разлета около- или закритического флюида («фазовый взрыв», фрагментационная абляция) достаточно ясен, однако, его характерные параметры – начальное давление, скорость разлета, скорость УВ в конденсированной фазе – измерялись только в единичных работах [5,38,184-187] и зачастую с противоречивыми результатами. Особенности вышеуказанных фрагментационного и откольного механизмов ФЛА является их термомеханическая природа, которая обобщенно описывается на фазовой P,V -диаграмме (Рисунок 1.3) областями, соответственно, надкритического состояния пара (надкритическое адиабатическое расширение закритического флюида – область «пар» на Рисунке 1.3) и двухфазной области метастабильного равновесия «жидкость-пар» (центральная заштрихованная область на Рисунке 1.3), ограниченной границей метастабильности (бинодалью «жидкость-пар») и содержащей две ветви спинодали (границы абсолютной термодинамической неустойчивости) для указанных фаз с заходом ветви для жидкости в область отрицательных давлений [188]. При сильно неравно-неравновесных условиях ФЛА возможны различные траектории процесса превращения «жидкость-пар» в данной области – в том числе, в зависимости от начальной температуры жидкости и соответствующего энерговклада (энтальпии), которые приводят к различным временным масштабам и продуктам абляции, и будут более подробно рассмотрены ниже.

Наконец, так называемый нетепловой «кулоновский взрыв» положительно заряженных поверхностных слоев материалов при инициировании интенсивной электронной эмиссии под действием УКИ является одним из наиболее слабоизученных механизмов лазерно-плазменной абляции [60-61,63,82,97-100] и поэтому зачастую бесосновательно применялся для объяснения многих непонятных абляционных эффектов – иногда даже гладкого откольного кратера. Строго говоря, механизм «кулоновского взрыва» применим только к малым многозарядным кластерам, распадающимся с разделением зарядового числа по кластерным фрагментам, тогда как для поверхности конденсированной фазы, даже если зарядение поверхности в ходе электронной эмиссии происходит (теоретически предсказано только для диэлектриков [82]), абляция вещества носит характер континуального разлета двойного (электрон-ионного) электрического слоя, хорошо известного по эффекту ускорения ионов быстрыми электронами на фронте плазмы [189]. Однако, в экспериментальном плане имеющиеся для этого абляционного механизма факты также крайне противоречивы [60-61,63,97-100].

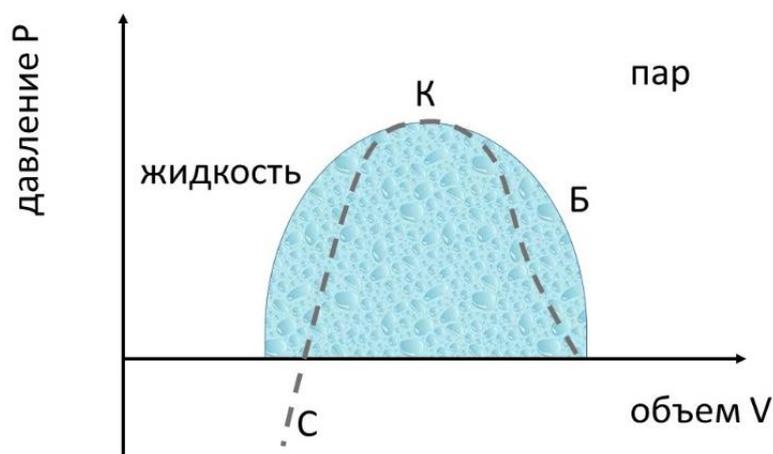


Рисунок 1.3 – Схематическая диаграмма состояния «жидкость-пар» в координатах давление-объем (P,V). Обозначения: К – критическая точка, Б – бинодаль, С – спинодаль с ветвями для жидкости и пара, область двухфазных состояний заштрихована.

1.4.1 Откольная абляция

Под отколом обычно понимают «холодный» разрыв твердой мишени при фронтальном ударе, взрыве или высокоинтенсивном импульсном лазерном воздействии [34,190-196], генерирующем мощную прямую ударную волну, которая быстро распространяется в мишени и отражается на тыльной стороне в виде мощной обратной волны разрежения. Последняя складывается с прямой волной разрежения, формирующейся по мере разгрузки области удара на

фронтальной стороне, и в области сложения волн разрежения происходит разрыв материала с инерциальным выходом «болванки» с тыльной стороны мишени (Рисунок 1.4а).

Соответственно, аналогичная «двухволновая» картина была сначала принята для объяснения наносекундного отлета расплавленной пленки материала при откольной абляции поверхности полупроводников и металлов под действием ультракоротких лазерных импульсов, демонстрирующем известные из классической оптики интерференционные кольца Ньютона, но в динамическом варианте [33,195] (Рисунок 1.5). Хотя первоначально для объяснения таких

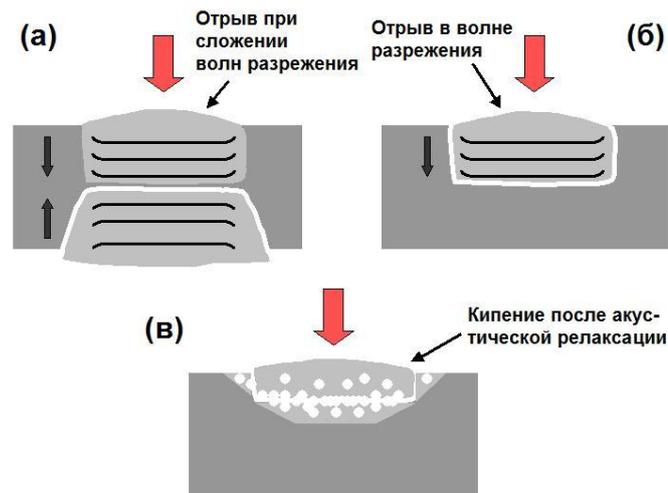


Рисунок 1.4 – Иллюстрация основных предполагаемых механизмов отрыва пленки расплава при фемтосекундной лазерной абляции: а – двухволновой механизм с волной разрежения (отраженной волной сжатия) и прямой волной разрежения; б – термомеханический механизм с прямой волной разрежения; в – механизм, связанный с расширением подповерхностной паровой полости.

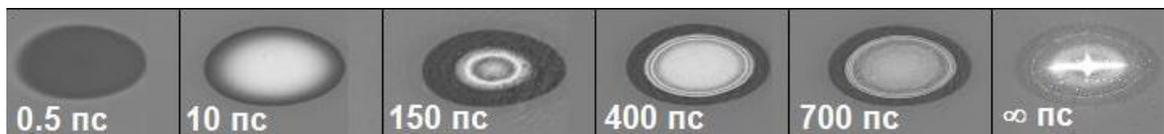


Рисунок 1.5 – Динамика интерференционных колец Ньютона на поверхности кремния, аблированного ультракоротким лазерным импульсом накачки и подсвечиваемой падающим по нормали пробным ультракоротким лазерным импульсом (адаптировано из [33]).

колец привлекалась гипотеза о разлете паро-капельной смеси как эффективной среды с высоким показателем преломления [196], далее всегда рассматривалась именно интерференционная

модель [33,195]. В ее рамках, учитывалось отражение нормально падающего на мишень пробного ультракороткого лазерного импульса от поверхности отлетающей частично прозрачной пленки из микроскопической (типичный размер $\sim 30-100$ мкм) области видимого расплава материала, отражение его реплики, прошедшей через эту пленку, от поверхности расплава под ней, и их итоговая интерференция на поверхности пленки, наблюдаемая в варианте оптической микроскопии время-разрешенного отражения (схема оптического микроскопа в режиме на отражение с заменой стационарной подсветки низкоинтенсивным пробным ультракоротким лазерным импульсом) [195]. В результате, вышеупомянутая традиционная «двухволновая» модель откольной абляции была применена для объяснения такого фронтального откола в предположении, что внутри мишени в инерционно нагретом поверхностном слое происходит обращение фазы мощной волны сжатия, возникшей при сверхбыстром нагревании мишени [33]. Далее, на временах акустической разгрузки прямая волна разгрузки поверхности и отраженная волна разрежения взаимодействуют с последующим отрывом пленки расплава.

Последующее моделирование тех же эффектов инициирования отрыва и отлета пленки расплава при откольной абляции под действием ультракороткого лазерного импульса в рамках молекулярной динамики во многом находилось под влиянием отмеченных выше первых работ [33,197] и рассматривало также термомеханический отрыв пленки, но, вместе с тем, уже только в прямой бегущей волне разрежения [5,157,198] (Рисунок 1.4б). Опять же предполагалось, что отрыв пленки расплава происходит в определенной плоскости внутри слоя расплава в определенный момент ($\sim 10-10^2$ пс) прохождения мощной волны разрежения, возникающей при разгрузке этого инерционно сжатого слоя и оказывающей определяющее влияние на формирование поверхности откола, а пороговый отрыв считался связанным с преодолением прочности на разрыв на временах акустической разгрузки расплава. Экспериментальным основанием для этого подхода являются наблюдаемые лазерно-индуцированное подповерхностное вскипание и отрыв жидкой пленки в волне разрежения в прозрачных «мягких» объемных средах типа гелей [199] и слабопоглощающих жидкостей [200]. Последующие, более детальные молекулярно-динамические расчеты показали выраженное наномасштабное пенообразование в плоскости откола, которое не только сопровождает отрыв пленки и инерционное формирование наноострий [5,198], но и может вызывать, за счет конечной упругости пены, возврат пленки обратно к поверхности с отрицательной скоростью. Вместе с тем, фактическое сопоставление предсказанных теорией положений плоскости откола и экспериментально измеренных значений глубины кратера до сих пор не проводилось, равно как и детальное экспериментальное исследование динамики разгрузки расплава и начала откола его пленки.

Далее, в результате различных теоретических оценок вкладов волны разрежения и объемного вскипания, в некоторых работах было сделано предположение об отрыве пленки расплава в фазе завершенной акустической релаксации [5] (Рисунок 1.4в), когда расплав находится в квазиравновесном (при нормальном давлении) терморасширенном состоянии и имеет определенное временное окно, определяемое его охлаждением вследствие теплопроводности, для подповерхностного гомогенного вскипания. Такая более сложная пространственно-временная динамика кавитации перегретого расплава в формировании поверхности откола внутри него, предполагающая существенную акустическую разгрузку расплава и определенный, довольно длительный ($\sim 10^2$ - 10^3 пс [142]) индукционный период формирования паровых нанополостей и их перколяционной коалесценции (Оствальдовское созревание) была предсказана в ряде недавних теоретических исследований [5]. Кроме того, теорией отмечалось, что при воздействии на мишень УКИ с плотностью энергии выше порога откола F_{spall} кавитация зачастую развивается не только в бегущей волне разрежения с отрицательным давлением, но и в ее отсутствие – при положительных давлениях, что приводит сначала к абляции более горячего поверхностного слоя расплава путем его фрагментации – околоспинодального выброса парокапельной смеси и лишь затем к отрыву более глубокого, но тонкого слоя расплава [46,131].

Качественно похожая задача ранее решалась автором диссертационной работы в рамках технологии лазерной очистки критических поверхностей в микроэлектронике, где поглощающая поверхность нагревалась импульсным лазерным излучением наносекундной длительности через слой легкокипящей прозрачной жидкости – обычно воды или изопропилового спирта [201-204]. Было обнаружено, что пороговое околоспинодальное вскипание жидкости происходит на субнаносекундных временах [203,204], скорости отлета пленки жидкости выше порога вскипания слабо зависят от плотности энергии лазерного излучения [205] и обратно пропорциональны толщине пленки [202]. Кроме того, были проведены акустические исследования и выполнен анализ временной динамики давления в кипящем пристеночном слое жидкой пленки по мере роста и перколяции пузырей [206], оценены характерные временные масштабы перколяции [206-208], а также выдвинуто предположение о резком росте давления в нанопене при ее слиянии в микроскопическую паровую полость слоя вследствие резкого уменьшения роли поверхностного натяжения, стабилизирующего пузыри против внутреннего давления пара [188].

Аналогично, о подповерхностном кипении непосредственно свидетельствовала сегрегация химических элементов в приповерхностном слое – в частности, существенное (в 1.5 раза) обеднение поверхности более легколетучим элементом при абляционном наноструктурировании УКИ поверхности химических соединений типа GaAs [209], а также наномасштабное вскипание сплавных пленок «золото-палладий» под действием УКИ [210]. Наконец, этот механизм

подтверждается также исследованиями ФЛА полупроводниковых мишеней Si и GaAs методом масс-спектрометрии [59]: для обоих указанных материалов, начиная от порога откольной абляции (примерно в два раза выше порога термического плавления) температура поверхности расплава превышает 3×10^3 К, а выход атомов и положительных атомных ионов носит характер развитого околоскритического испарения, поскольку выход этих частиц нелинейно – примерно квадратично – растет с увеличением плотности энергии УКИ накачки, но относительно медленно по сравнению с их экспоненциальным подпороговым выходом [59].

Качественно схожие результаты показал динамический анализ интерференционного эффекта (кольца Ньютона) при откольной фемтосекундной лазерной абляции (Рис. 1.5). При этом учитывалось, что в зависимости от расстояния отлета пленки от поверхности кольца Ньютона в виде максимумов и минимумов освещенности в отражении наблюдаются как по поверхности пленки в различные моменты времени, так и с течением времени в выбранной точке пленки с фиксированной локальной плотностью энергии УКИ. Это позволило определить, с допущением о слабопреломляющей ($n \approx 1$ для пробного ультракороткого лазерного импульса) паровой фазе в промежутке под пленкой [59,196], по угловому наклону временной зависимости смены интерференционных максимумов и минимумов скорость отлета пленки в зависимости от плотности энергии УКИ – минимальную (или даже с последующей сменой знака) вблизи края откольного кратера и максимальную (до нескольких км/с [163,196,211-212]) вблизи порога фазового взрыва, который происходит на пикосекундных временах в виде микрогетерогенной сильнорассеивающей паро-капельной смеси [59,163,196,211-212].

Визуализация процессов такого приповерхностного кипения была недавно экспериментально приведена для объемной мишени меди чуть ниже порога откольной пикосекундной лазерной абляции методом сканирующей электронной микроскопии высокого увеличения [175]. Следы гомогенного кипения наблюдались в виде наномасштабных ямок или подповерхностных полостей на глубине в десятки нанометров внутри мишени [175] (см. также [5]), легкодоступных для визуализации с помощью электронного пучка с энергией электронов порядка 15-20 кэВ и глубиной проникновения первичных электронов около 1-2 мкм. Внутри откольного кратера отмечается интенсивное вспенивание с развитой остаточной шероховатостью, которая является само-организованной наномасштабной плазменной текстурой для целей хемо- и биосенсорики [182,183].

Таким образом, за последние два десятилетия теоретические представления об откольном механизме фемтосекундной лазерной абляции с фронтальным отрывом пленки расплава развивались от «двухволновой» модели почти механического отрыва через «одноволновую» термомеханическую модель до недавней модели парового разрыва акустически-релаксированного (термически-расширенного) поверхностного расплава, представляя собой, в

первом и последнем случаях, предельные механизмы низко- и высокотемпературного ($T \geq T_{пл}$ и $T \leq T_{крит}$, соответственно, где $T_{пл}$ и $T_{крит}$ – нормальная температура плавления и критическая температура вещества) пересечения спинодали «жидкость-пар» на фазовой диаграмме. Тем не менее, физическая картина откольной абляции расплава, тем более с учетом возможного наложения на нее поверхностной фрагментационной абляции, представляется довольно сложной и надежных прямых экспериментальных доказательств в пользу какого-либо из данных механизмов – в то числе, именно временных масштабов их реализации – до сих пор не было получено. Поэтому, экспериментальные исследования закономерностей динамики отрыва пленки расплава имеют важное фундаментальное значение для выяснения основных закономерностей как откольной, так и фрагментационной абляции, их соотношения в реальных условиях абляционного воздействия УКИ, определения соответствующих характерных параметров абляционного наноткола и сопоставления с предсказаниями теории.

1.4.2 Фазовый взрыв закритического флюида

Гидродинамический абляционный разлет вещества при высоких внутренних давлениях и температурах с сильным межзонным взаимодействием (закритического или сверхкритического флюида, иначе – низкотемпературной плазмы, в англоязычной литературе – *warm dense matter*), инициированный интенсивным ультракоротким лазерным импульсом накачки на поверхности нескольких металлов – Al, Cu и W [13], а также диэлектрика и полуметалла – алмаза и графита [36], впервые исследовался в начале 90-х годов с временным разрешением в пикосекундном масштабе времени с использованием схемы «оптическое возбуждение-оптическое зондирование» при высоких плотностях энергии накачки $\approx 1-10$ Дж/см². Было обнаружено, что коэффициент отражения гладко и монотонно – практически экспоненциально – падает в несколько раз до аномально низких значений $\approx 0.1-0.2$, далее постепенно восстанавливаясь до исходного уровня на субнаносекундных временах. Глубина и скорость спада коэффициента отражения зависели от плотности энергии накачки. Вместе с тем, термодинамический анализ процесса абляции отсутствовал.

Напротив, полный термодинамический анализ гидродинамического разлета вещества в абляционном режиме фазового взрыва через сверхкритические состояния вещества был проведен в работах [33,211] как раз в сопоставлении с откольным режимом абляции для более детального выяснения механизма последнего. Откольная абляция и фазовый взрыв экспериментально визуализировались посредством динамического наблюдения интерференционных колец Ньютона в варианте оптической микроскопии время-разрешенного отражения (схема оптического микроскопа в режиме на отражение с заменой стационарной подсветки пробным

ультракоротким лазерным импульсом). Фазовый взрыв имел место при более высоких значениях плотности энергии в центре фокального пятна накачки на поверхности, где интерференционная картина колец Ньютона нарушалась в субнаносекундном масштабе времени пикосекундных временах областью сильнорассеивающей паро-капельной смеси [33,163,212]. Бесструктурный экспоненциальный спад коэффициента отражения с формированием паро-капельной смеси связывался с адиабатической разгрузкой закритического флюида, анализируемой с использованием диаграммы состояния вещества в координатах «плотность-температура».

Для аналогичного режима фемтосекундной лазерной абляции поверхностей методами время-разрешенной интерферометрии [38], теневой фотографии [43,99,213], время-разрешенной оптической эмиссионной спектроскопии [21,213], зондовой диагностики [62] и масс-спектрометрии [21,59] были исследованы динамика разлета лазерного факела, а методом теневой фотографии – генерация ударных волн в воздухе, вызванных этим разлетом в результате мгновенного «точечного взрыва», с четкой корреляцией движения фронта факела и фронта ударной волны с начальными скоростями до десятков км/с [43,99,213], где соотношение между радиусом пробега УВ в воздухе и энергией УКИ связывается размерным соотношением Седова-Тэйлора [214,215]

$$R = \lambda \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/(2+\beta)} t^{2/(2+\beta)}, \quad (1.19)$$

где λ – константа, близкая к 1, ρ – начальная плотность воздуха, t – время пробега, а β – параметр размерности задачи, равный 3 для сферической симметрии, 2 – для цилиндрического распространения и 1 – для плоского одномерного разлета. Экспериментальные данные показывают для УВ в воздухе для условий ФЛА и наносекундной абляции в режиме фазового взрыва сферическую симметрию разлета на (суб)наносекундных временах и суб-миллиметровых масштабах [213]. Аналогично, в вакууме масс-спектральные исследования обнаружили вблизи порога фазового взрыва выход быстрых ионов с такими же скоростями, к которым при более высоких плотностях энергии ультракоротких лазерных импульсов добавляются медленные ионы из хвоста абляционного факела с резким увеличением скорости абляции за импульс [21]. Более современные методы исследования закритического флюида и плазмы с прицелом на инерционный лазерный термоядерный синтез включают рентгеновские исследования с фемтосекундным временным разрешением, демонстрирующие сверхбыстрое разупорядочение вещества (x-ray absorption near-edge spectroscopy) [144,145,216], электронную динамику в твердом теле и плазмо-паро-капельную структуру лазерного факела в динамике (x-ray absorption fine-structure spectroscopy) [217,218], а также сверхмощные ударные волны в веществе (x-ray scattering) [4], однако, в целом, пока еще только развиваются.

Проведенные экспериментальные и теоретические исследования показали, что характерным временным масштабом протекания фазового взрыва в условиях фемтосекундной лазерной абляции является время акустической разгрузки (за)критического флюида (равное соотношению толщины поверхностного слоя флюида к скорости звука в нем), которая начинается сразу после быстрой – в течение нескольких пикосекунд – электрон-фононной релаксации. Сверхкритический характер исходного термодинамического состояния вещества (энерговклады $\sim 10^5$ - 10^6 Дж/см³ и более) в ходе фазового взрыва при фемтосекундной лазерной абляции при высоких плотностях энергии накачки ≈ 1 - 10 Дж/см² вызывает его быстрый гидродинамический разлет [13,21,33,36,38,97,99,163,211-212,213]. При этом, в результате быстрого энерговыделения и, в зависимости от его величины, последующей электрон-фононной релаксации (энерговклады $\sim 10^5$ Дж/см³) или плазмообразования (энерговклады $\sim 10^6$ Дж/см³ и выше) в поглощающем поверхностном слое мишени помимо абляционного удаления вещества ожидается «настолярная» генерация сверхмощных (мегабарного уровня, $\sim 10^2$ - 10^3 ГПа) волн давления [5,38,184-186,192-194], что заканчивается генерацией в мишени мощных ударных волн (УВ). При этом, поскольку регистрация волн давления на тыльной стороне мишени стандартными интерференционными оптическими методами (VISAR, ORVIS, фемтосекундная интерференционная микроскопия [5,185-186,192-194]) не отражает величину давления в абляционном источнике из-за сильной диссипации ударной волны уже на микрометровых масштабах [185-187], а использование фольг или пленок (на подложках) субмикронной толщины не всегда возможно, зачастую – особенно в технологических приложениях – представляют интерес соответствующие исследования на лицевой стороне с оценкой начального давления в источнике через параметры разлета лазерного факела. Однако, в режиме генерации докритической эрозивной плазмы (интенсивности ультракоротких импульсов менее 10^{14} Вт/см² [38]) непрозрачность и рассеивающий характер лазерного факела не позволяют выполнять информативные фронтальные интерферометрические [38,184] или рефлектометрические измерения [163,211-212] скоростей его разлета. В то же время, в воздухе в процессе разлета плотного лазерного факела возникают мощные ударные волны, которые в дальней акустической зоне трансформируются в звуковые волны и могут быть бесконтактно зарегистрированы с использованием широкополосных ультразвуковых пьезоэлектрических сенсоров [74] для разных материалов – например, графита – в зависимости от плотности энергии лазерного импульса. Одним из достоинств этого метода применительно к исследованию ударных волн в воздухе при разлете факела закритического флюида является возможность фронтальных измерений средней скорости пробега волны давления в воздухе практически для любых геометрий эксперимента и профиля поверхности мишени, в отличие от других доступных методов динамической оптической диагностики с боковой визуализацией

(пространственным разрешением) в ближней акустической зоне – теневой фотографией [43,99,214], оптико-эмиссионной фотографией или спектроскопией [213,214].

Примечательно, для генерируемых под действием УКИ в абляционном режиме мощных ударных волн (давления $\sim 10^2$ - 10^3 ГПа) был ранее теоретически предсказан эффект их сверхупругого распространения [219]. При этом показывалось, что для более слабых ударных волн (давления ~ 1 - 10 ГПа) сверхупругое распространение сменялось более диссипативным, связанным в работах [5,185-187] с предполагаемыми ударно-волновыми структурными превращениями в железе и ванадии. Однако, сам режим сверхупругого распространения УВ до наших исследований, представленных ниже, экспериментально не наблюдался.

1.5 Заключение к главе 1

Выполненный обзор литературных источников по теме ФЛА показал, что сложная, мультимасштабная временная и пространственная динамика явления может быть условно разбита на последовательность основных стадий – от поглощения энергии УКИ, переноса энергии из электронной подсистемы в решетку, нагревания и плавления последней, до абляционного удаления материала и завершающей термической релаксации. Для этих основных стадий существует ряд ключевых физических эффектов, которые качественно известны и теоретически предсказаны, но до сих пор экспериментально не исследованы в количественном отношении и потому их вклад, динамика или диапазон действия не установлены. В отношении ФЛА это относится, в первую очередь, к следующим явлениям:

1) нелинейная динамика оптических характеристик и электронной подсистемы переходных металлов с их сложной структурой спектра плотности электронных состояний, учитывающая линейное и многофотонное межзонное поглощение, его насыщение, оже-рекомбинацию, электронную термализацию и релаксацию, электронную и ионную эмиссию, транспортные процессы (электронная теплопроводность);

2) нелинейная динамика оптических характеристик и электронной подсистемы полуметаллов, полупроводников и диэлектриков, учитывающая линейное и многофотонное межзонное поглощение, его насыщение, электронную и решеточную перенормировку зонного спектра электронов, оже-рекомбинацию, электронную термализацию и релаксацию, электронную и ионную эмиссию, транспортные процессы (амбиполярная диффузия);

3) неравновесная электрон-фононная релаксация – в плане изменения ее параметров в зависимости от уровня электронного возбуждения материала,

4) неравновесное плавление материалов – в плане определения механизмов (гомогенный или гетерогенный) и параметров (скорости, глубины),

5) неравновесная откольная абляция – в плане определения механизмов (механический отрыв, гомогенное вскипание или их комбинация) и параметров,

б) неравновесная взрывная абляция (фазовый взрыв, фрагментация) с разлетом закритического флюида – в плане измерения величин внутреннего давления флюида на поверхности материалов в зависимости от плотности энергии УКИ, экспериментальному наблюдению и определению диапазона реализации эффектов диссипативного и сверхупругого распространения в материалах мощных ударных волн, индуцированных УКИ.

В результате отсутствия ясных представлений о каждой из основных стадий ФЛА целостная феноменологическая картина ФЛА до сих пор отсутствует и для ее формирования требуются экспериментальные исследования закономерностей всех указанных ключевых стадий ФЛА с использованием новых подходов к методологии исследований, самим измерениям или к интерпретации экспериментальных данных. Соответственно, в рамках настоящей диссертационной работы такие исследования для ряда широко используемых материалов с сильным межзонным поглощением – металлов и полупроводников – были выполнены при воздействии УКИ в видимой/ближней ИК-области в абляционном режиме.

Глава 2. Экспериментальное оборудование, схемы и материалы

2.1 Лазеры

В работе использовались лазеры импульсов фемтосекундной длительности с активными средами на кристалле сапфира, легированного ионами титана Ti^{+3} , а также силикатного волокна, легированного ионами иттербия Yb^{+3} .

2.1.1 Блок-схема и характеристики титан-сапфирового лазера

Лазерная система Старт-248М (Avesta Project, Россия) состоит из основных модулей – генератора, стретчера, регенеративного и многопроходного усилителей с их лазерами накачки на базе второй гармоники (532 нм) неодимового лазера, а также выходного компрессора, связанных согласно блок-схеме, приведенной на Рисунке 2.1. Основные модули имеют стандартную оптическую схему, широко описанную в литературе. Аналогичная система, расположенная в Институте лазерной и плазменной физики (ИЛПФ) университета Эссена (ФРГ), представляла совокупность генератора, стретчера, регенеративного и многопроходного усилителей с их лазерами накачки на базе второй гармоники (532 нм) неодимового лазера, а также выходного компрессора, связанных согласно блок-схеме, приведенной на Рисунке 2.1.

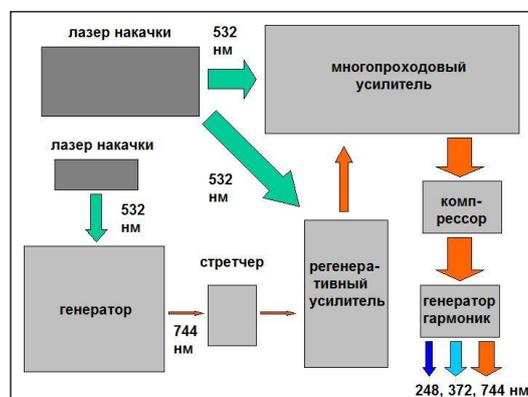
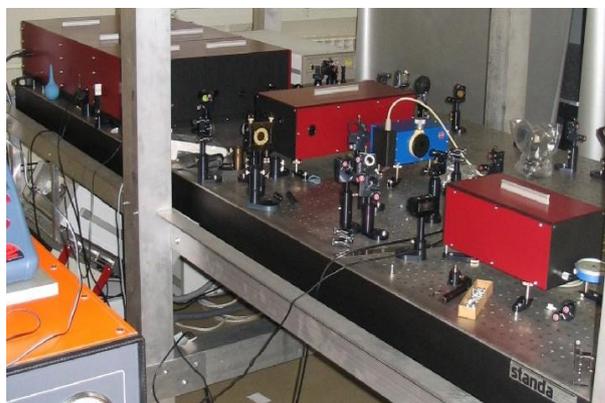


Рисунок 2.1 – Внешний вид (слева) и блок-схема титан-сапфировой лазерной установки Старт-248М (справа).

Основные характеристики излучения ультракоротких лазерных импульсов первой гармоники (УКИ ПГ) для лазерной системы Старт-248М приведены на Рисунках 2.2-2.4 и в Таблице 2.1. Энергия УКИ измерялась с помощью калиброванного пироэлектрического калориметра (монитора Nova II Display и датчиков 10A-V1.1-SH и PE50-SH-V2, OPHIR), спектр УКИ – с помощью однорешеточного спектрометра ASP-150 (Авеста-Проект), длительность – с помощью автокоррелятора ASF 20 CrossCorrel (Авеста-Проект) на эффекте пространственно-

разрешенной двухфотонной люминесценции, распределение энергии в пучке – с помощью оптического профилометра Spiricon SP620U (Ophir), стабильность энергии – с помощью быстрого кремниевого фотодиода DET-210 (Thorlabs, время отклика – 1 нс) и цифрового осциллографа Tektronix TDS 2014 (полоса – 200 МГц, входное сопротивление – 50 Ом).

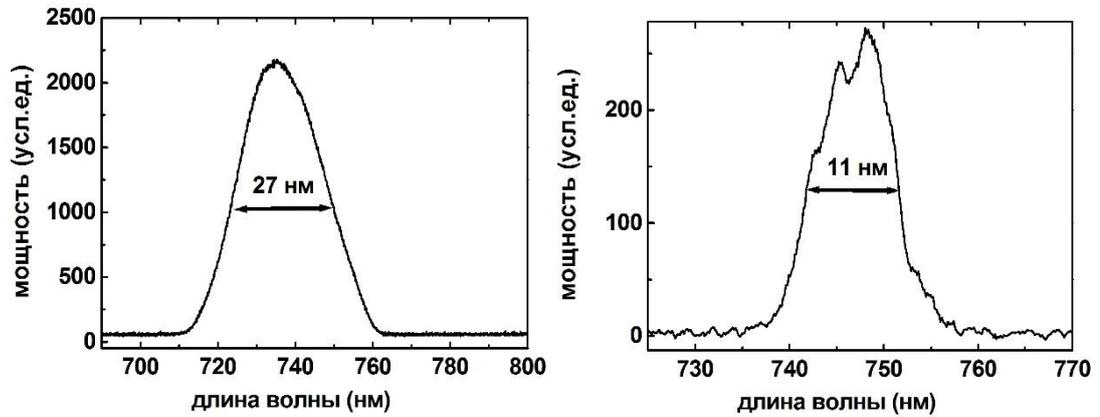


Рисунок 2.2 – Типичный спектр УКИ ПГ: импульс задающего генератора (слева) и усиленный импульс (справа).

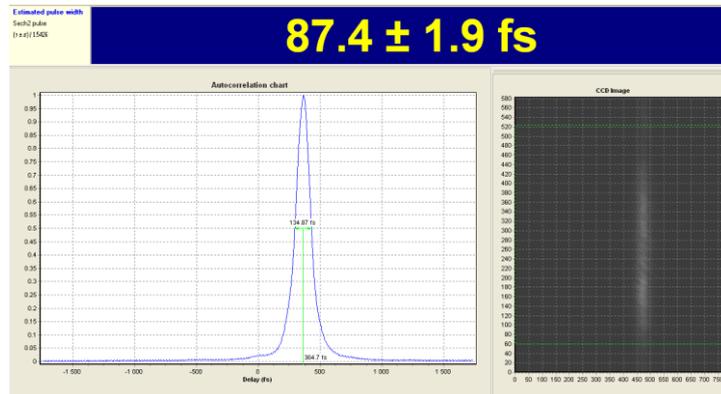


Рисунок 2.3 – Типичный автокорреляционный сигнал УКИ ПГ.

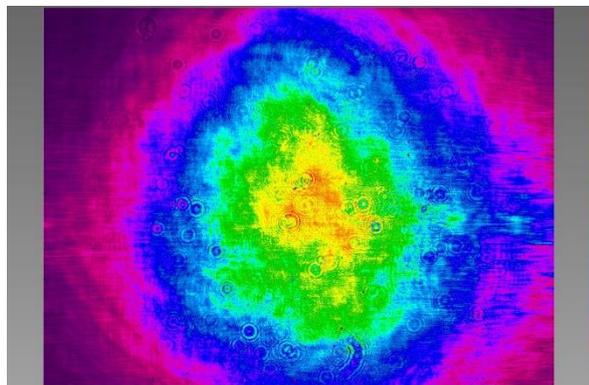


Рисунок 2.4 – Типичное пространственное распределение энергии УКИ ПГ в сечении пучка (размер снимка – $5.3 \times 7 \text{ мм}$).

В Таблице 2.1 также приведены параметры УКИ для титан-сапфировой лазерной системы Института лазерной и плазменной физики (ИЛПФ) университета Эссена (ФРГ), использовавшейся в ряде экспериментов.

Таблица 2.1 – Основные параметры титан-сапфировых лазеров

Параметр	Значение, единицы	
	ФИАН	ИЛПФ
Центральная длина волны, нм	744±1	798±1
Полная ширина спектра на полувысоте, нм	13±1	15±1
Полная длительность на полувысоте, фс	108±5	92±3
Энергия в импульсе, нестабильность энергии	8 мДж, 5%	1.5 мДж, 3%
Пространственная мода	TEM ₀₀	TEM ₀₀
Радиус пучка на уровне 1/e, эллиптичность	7.6±0.3 мм, 7%	2.7±0.2 мм, 3%
Частота следования импульсов, Гц	10	10

Основные характеристики выходного лазерного излучения ультракоротких лазерных импульсов первой и второй гармоник (УКИ ПГ и ВГ) приведены на Рисунках 2.6-2.9 и в Таблице 2.2. Вторая гармоника генерировалась за один проход в тонком (толщина – 1.5 мм) кристалле бета-бората бария (ВВО). Энергия УКИ измерялась с помощью калиброванного пирозлектрического калориметра (монитора Nova II Display и датчиков 10A-V1.1-SH и PE50-SH-V2, Ophir), спектр УКИ – с помощью однорешеточного спектрометра ASP-150F (Avesta Project, Россия), распределение энергии в пучке – с помощью оптического профилометра Spiricon SP620U (OPHIR), стабильность энергии – с помощью быстрого кремниевого фотодиода DET-210 (Thorlabs, США, время отклика – 1 нс) и цифрового осциллографа Tektronix TDS 2014 (полоса – 200 МГц, входное сопротивление – 50 Ом).

2.1.2 Блок-схема и характеристики волоконного иттербиевого лазера

Лазерная система Satsuma (Amplitude Systemes, Франция) состоит из основных модулей – генератора со стретчером и многопроходного усилителя с их диодными лазерами накачки (850 нм), а также выходного компрессора и акусто-оптического модулятора с компьютером внешнего управления, связанных согласно блок-схеме, приведенной на Рисунке 2.5. Основные модули имеют стандартную оптическую схему, широко описанную в литературе.

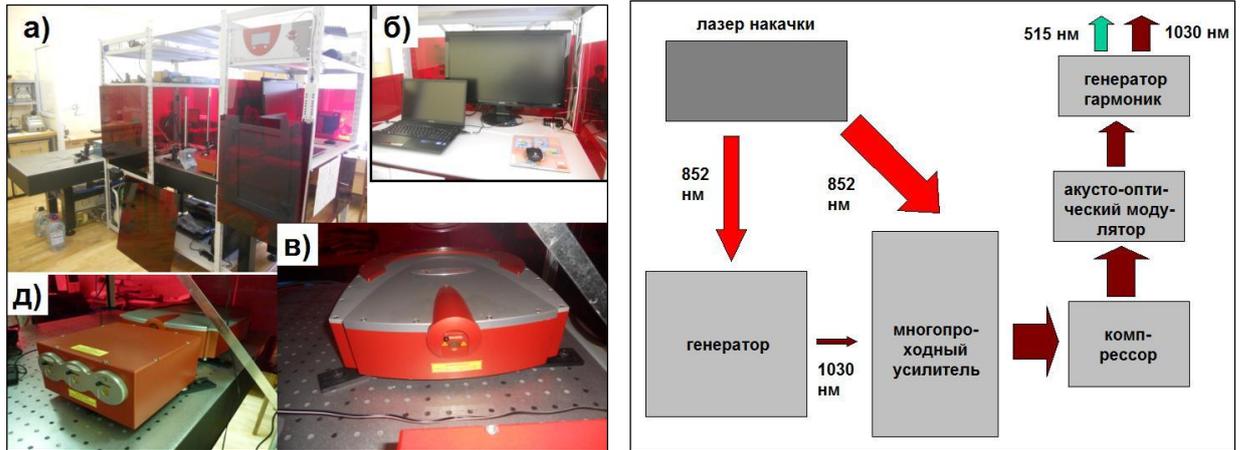


Рисунок 2.5 – Слева: внешний вид волоконной лазерной установки Сатсума - а) общий вид, б) компьютер и монитор управления, в) усилитель, компрессор и акусто-оптический модулятор, г) генератор ВГ. Справа: блок-схема лазерной системы.

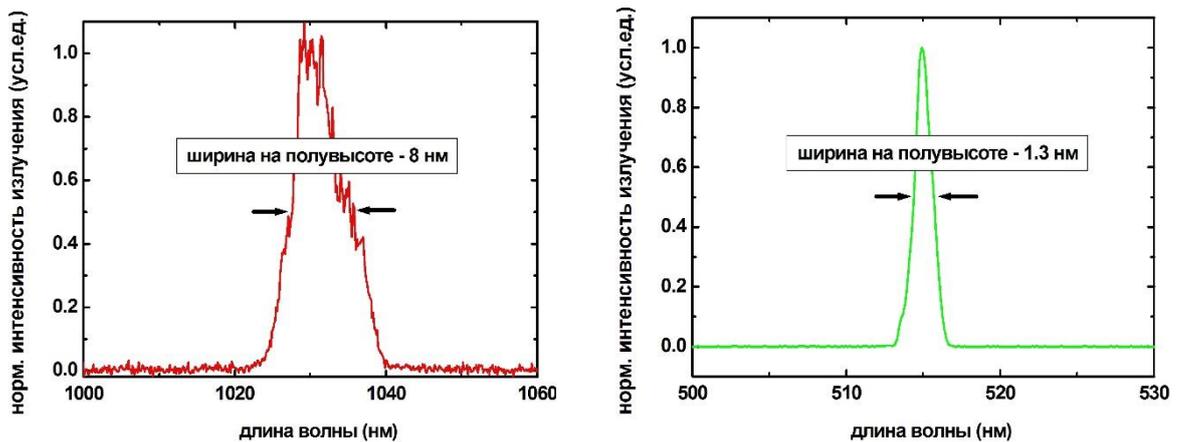


Рисунок 2.6 – Типичные спектры нормированной интенсивности УКИ ПГ (слева) и ВГ (справа).

Длительность УКИ ПГ (на полувысоте) τ_{las} варьировалась с помощью выходного компрессора в интервале 0.3-12 пс (для ВГ – 0.2-8 пс) и измерялась с помощью сканирующего интерференционного автокоррелятора AA-20DD (Авеста проект, диапазон – 10-30 000 фс), показывая на Рисунке 2.7 монотонно спадающие плечи как для коротких (суб-пикосекундных), так и более длинных – пикосекундных лазерных импульсов (некоторая ступенчатость автокорреляционных временных профилей проявлялась только в переходном режиме для $\tau_{las} = 2-6$ пс). Длительность УКИ ВГ (на полувысоте) τ_{las} варьировалась с помощью выходного компрессора излучения ПГ в интервале 0.23-13 пс и измерялась с помощью с помощью самодельного автокоррелятора на базе равносветового двухлучевого интерферометра Майкельсона с одним плечом варьируемой длины, ячейки с красителем – родамином 6Ж и

спектрометром ASP-150F (Avesta Project, Россия) для измерения амплитуды и интегрального сигнала двухфотонной люминесценции в зависимости от задержки УКИ из разных плечей.

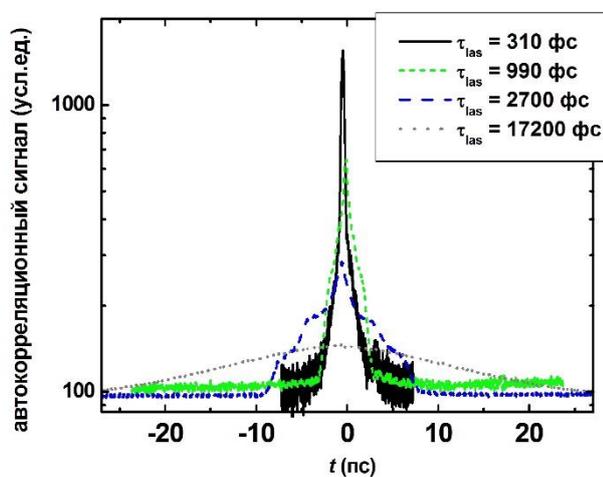


Рисунок 2.7 – Типичные автокорреляционные сигналы УКИ ПГ.

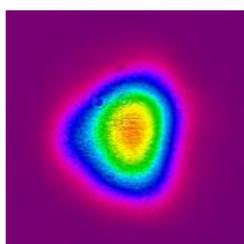


Рисунок 2.8 – Типичное пространственное распределение энергии УКИ ПГ в сечении пучка.

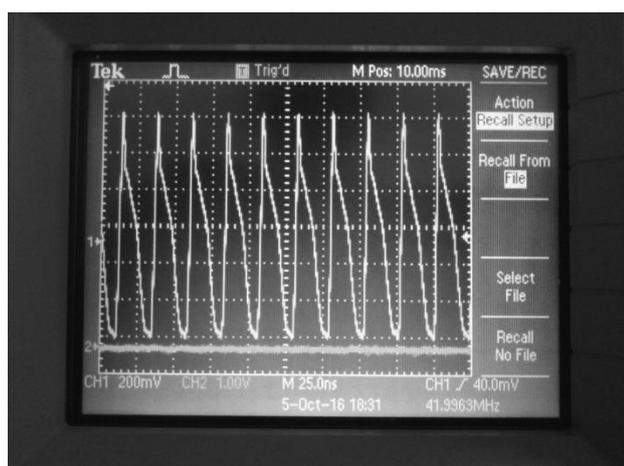


Рисунок 2.9 – Цуги выходных УКИ ПГ.

Таблица 2.2 – Основные параметры волоконного лазера Сатсума

Параметр (единицы)	УКИ ПГ	УКИ ВГ
Центральная длина волны, нм	1030±1	515±1
Полная ширина спектра на полувысоте, нм	8±1	1.3±0.2
Полная длительность на полувысоте, фс	0.31-17.2 пс	0.2-13 пс
Энергия в импульсе в мкДж, нестабильность энергии в %	10, 0.5	4, 0.3
Пространственная мода	TEM ₀₀	TEM ₀₀
Радиус пучка на уровне 1/e в мм, эллиптичность в %	0.75, 10	0.75, 10
Частота следования импульсов, МГц	0-2	0-2

2.2 Схема оптической микроскопии с временным разрешением

В экспериментах использовались образцы, размещенные на трех-координатном моторизованном микро-столике с компьютерным управлением и сканируемые от лазерного импульса к импульсу для облучения свежих участков мишени (Рисунок 2.10). Одноимпульсное лазерное облучение мишени осуществлялось одиночными УКИ титан-сапфирового лазера (длина волны – 800 нм, длительность импульса на полувысоте $\tau_{\text{las}} \approx 90$ фс, энергия импульса в TEM₀₀-моду – до 1.5 мДж, частота следования – 10 Гц), используя электромеханический затвор. Энергия УКИ плавно изменялась в сторону уменьшения с помощью полуволновой пластинки и призмы Глана, до уровня ≈ 0.2 мДж во избежание деградации волнового фронта импульса вследствие самофокусировки в воздухе (критическая мощность самофокусировки в воздухе для данной длины волны ≈ 3 ГВт [220], т.е. ≈ 0.3 мДж для УКИ длительностью на полувысоте 90 фс) и рассеяния/рефракции на воздушной плазме.

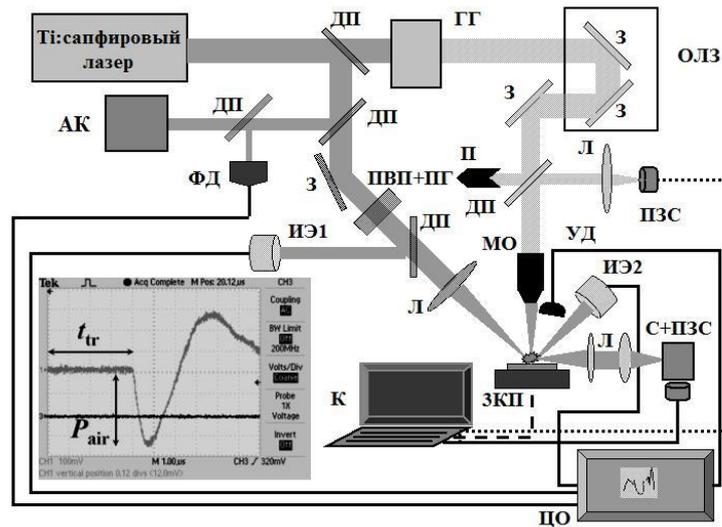


Рисунок 2.10 – Схема экспериментальной установки с модулями для оптической микроскопии с временным разрешением, измерения само-отражения, оптической эмиссии факела и акустической диагностики. Обозначения: ДП – делитель пучка, АК – автокоррелятор, ФД – фотодиод запуска, ПВП+ПГ – ослабитель энергии из полуволновой пластины и призмы Глана, ИЭ1,2 – термопарные измерители энергии, З – зеркало, Л – фокусирующая линза, ГГ – генератор оптических гармоник, ОЛЗ – моторизованная оптическая линия задержки, ПЗС – ПЗС камера, С+ПЗС – спектрометр с ПЗС-камерой и усилителем яркости, П – поглотитель, ЦО – цифровой осциллограф, УД – ультразвуковой датчик, МО – микрообъектив, ЗКП – трехкоординатная моторизованная микроподвижка, К – компьютер для управления и сбора информации. Вставка: осциллограмма ультразвукового сигнала с временем задержки прихода на датчик t_{tr} и амплитудой давления P_{air} .

В схеме оптической микроскопии отражения с временным разрешением (оптическая микроскопия фотовозбужденной поверхности с импульсной зондирующей подсветкой) УКИ с s - или p -поляризацией фокусировались под углом 45° стеклянной линзой (КИ-8, фокусное расстояние $f = 50$ см) на поверхность мишени в эллиптическое пятно (радиусы $\varnothing_{1/e,x} \approx 0.10$ мм и $\varnothing_{1/e,y} \approx 0.05$ мм) с центровкой на оптической оси выходной апертуры микро-объектива канала зондирования (числовая апертура $NA = 0.37$) (Рисунок 2.10). В данной схеме использовались мощный ИК (800 нм) УКИ накачки и вдесятеро более слабый пробный, задержанный ($\Delta t = 0.1$ –3000 пс) УФ УКИ (2ω , 400 нм), генерируемый в виде второй гармоники в тонком (1.5 мм) кристалле бета-бората бария (ВВО). Исходное отражение пробных УКИ $R_{2\omega,0}$ для поверхности мишени было откалибровано с помощью алюминиевого зеркала (отражение для 400 нм при нормальном падении ≈ 0.92), соответствуя величине ≈ 0.50 в согласии с расчетным значением \approx

0.48 [84]. Получались оптические микроснимки поверхности мишени для различных задержек УКИ ВГ $\Delta t = -0.2 \div +35000$ (пики интенсивности УКИ накачки и пробного УКИ совпадают в момент $\Delta t = 0$ пс), использованные для построения поперечных профилей его отражения $R_{2\omega}(\Delta t)$ для различных значений F УКИ накачки вплоть до 1.5 Дж/см^2 . 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 при различных значениях энергии УКИ.

2.3 Схема измерения само-отражения УКИ накачки

В схеме измерения само-отражения УКИ накачки импульсы фокусировались в наклонном падении под углом 45° (s - или p -поляризация) стеклянной линзой (КИ-8, фокусное расстояние $f \approx 50$ см) в эллиптическое фокальное пятно (основные гауссовские $1/e$ -радиусы эллипса – $\varnothing_{1/e,x} \approx 64$ мкм и $\varnothing_{1/e,y} \approx 40$ мкм) на поверхности мишени оптического качества (Рисунок 2.10). Энергии падающих УКИ $E_i \leq E_{\max}$ измерялись пироэлектрическим измерителем энергии (ОРНИР), а энергии отраженных УКИ – другим аналогичным детектором с усреднением по 3-5 событиям для каждой энергии на свежих участках мишени, с итоговой зависимостью $R_{P,S}(45^\circ, E_i)$. Калибровка падающей плотности энергии (пиковой величины F_0) выполнялась путем одноимпульсной абляции мишени при различных значениях E_i и последующим измерением основных радиусов абляционных кратеров с помощью оптического микроскопа Альтами-6, оборудованного ПЗС-камерой.

Существенно, что в данных условиях измерений падающей и отраженной энергии УКИ – E_i и $E_{R,i}$, соответственно, измеренные значения $R_{P,S}(45^\circ, E_i)$ представляют их истинные значения $R_{P,S}(45^\circ, I_i)$, усредненные по длительности УКИ накачки с профилем интенсивности $I(t)$ и по фокальному пятну с распределением интенсивности $I(x,y)$ для пиковой величины I_i

$$R_{P,S}(45^\circ, E_i) = \frac{E_{R,i}}{E_i} = \frac{\iiint R_{P,S}(45^\circ, I_i) I_i(x, y, t) dx dy dt}{\iiint I_i(x, y, t) dx dy dt}, \quad (2.1)$$

где x, y – пространственные координаты на поверхности мишени. Временное усреднение коэффициента отражения представляет неизвестную заранее динамику фотовозбуждения мишени, тогда как для больших фокальных пятен (существенно превышающих масштабы энергопереноса – теплопроводности или амбиполярной диффузии – в мишени в течение УКИ) пространственное усреднение может быть снято с помощью простой итерационной процедуры, используя значения $R_{P,S}(45^\circ, E_i)$, измеренные при меньших E_i (F_i)

$$R_{P,S}(45^0, F_i) = \frac{R_{P,S}(45^0, E_i) - \sum_{k=1}^{i-1} R_{P,S}(45^0, F_k) P_k(E_i, F_k, F_{k-1})}{P_i(E_i, F_i, F_{i-1})}, \quad (2.2)$$

где локальные значения коэффициента отражения считаются постоянными по фокальному пятну в пределах каждого диапазона $F_{k-1} \div F_k$ и учитываются со статистическими весами $P_k(E_i, F_k, F_{k-1})$. Последние при каждом значении E_i равняются энергии в кольце площадью $\Delta S_k(E_i, F_k, F_{k-1})$, ограниченном локальными значениями плотности энергии F_{k-1} и F_k

$$P_k(E_i, F_k, F_{k-1}) = \frac{\Delta E_k(E_i, F_k, F_{k-1})}{E_i} = \frac{F_k \Delta S_k(E_i, F_k, F_{k-1})}{E_i}, \quad \frac{\sum_{k=1}^i F_k \Delta S_k(E_i, F_k, F_{k-1})}{E_i} = 1. \quad (2.3)$$

Пространственная деконволюция начинается с минимального значения E_1 (F_1), где величина коэффициента отражения $R_{P,S}(45^0, E_i)$ отвечает его табличному значению для невозбужденной поверхности [84], и следует в сторону более высоких энергий и плотностей энергии.

2.4 Схема регистрации эмиссии заряженных частиц

2.4.1 Условия и схема

В наших исследованиях выполнялась одно- или многоимпульсная лазерная абляция свежих участков различных мишеней с поверхностью оптического качества – например, атомно-гладкой пластины нелегированного кремния Si(100) толщиной 0.45 мм с естественным оксидным слоем толщиной в 2-3 нм, незащищенных алюминиевого и медного зеркал на стеклянной подложке с толщиной металлического слоя 25-30 нм, титановой фольги толщиной 0.5 мм, высокоориентированного пиролитического графита марки УПВ-1ТМО, используя электромеханический затвор и перемещение мишени от лазерного импульса к импульсу на трехкоординатной моторизованной микро-платформе. Облучение осуществлялось импульсами титан-сапфирового лазера (длина волны – 744 нм, длительность импульса на полувысоте $\tau_{las} \approx 100$ фс, энергия импульса в ТЕМ₀₀-режиме – до нескольких мДж, частота следования – 10 Гц) с их варьированной фокусировкой непросветленной стеклянной сферической линзой (К-8, $f = 50$ мм) в пятно с гауссовским радиусом ($1/e$ -уровень) от ≈ 0.03 мм до ≈ 1 мм. Энергия УКИ также плавно изменялась в экспериментах, используя бинарный дифракционный и непрерывный поляризационно-отражательный ослабители. В совокупности, варьирование условий фокусировки и энергии УКИ обеспечивало изменение поверхностной плотности энергии F УКИ накачки в диапазоне 0.01-10 Дж/см².

В электрической схеме сбора эмитированных заряженных частиц стационарный медный собирающий электрод с отверстием диаметром около 4 мм с потенциалом $U_{col} = \pm(0 \div 300)$ В располагался в откачиваемой газовой ячейке на расстоянии 1 мм от мишени, расположенной на

заземленном электроде (все вместе – на трех-координатной моторизованной микро-платформе) (Рисунок 2.11). УКИ накачки через оптическое окно газовой ячейки фокусировались стеклянной линзой в нормальном падении на поверхность мишени на оси апертуры коллектора электронов. При атмосферном давлении, эмитированные электроны на наносекундном масштабе времени «прилипали» к молекулам кислорода [221] и далее медленно двигались в приложенном электрическом поле на суб-миллисекундных временах как отрицательные ионы, наводя на коллекторе импульсный потенциал изображения U_e , регистрируемый с помощью мегаомного входа цифрового осциллографа Tektronix TDS-2024 (Рисунок 2.11, вставка) и в отсутствие объемного заряда пропорциональный потенциалу коллектора. При использовании 50-омной нагрузки наблюдались наносекундные (ширина на полувысоте ≈ 5 нс) токи изображения. Низкий вакуум и эффект «прилипания» электронов позволяли создавать для сбора зарядов большие

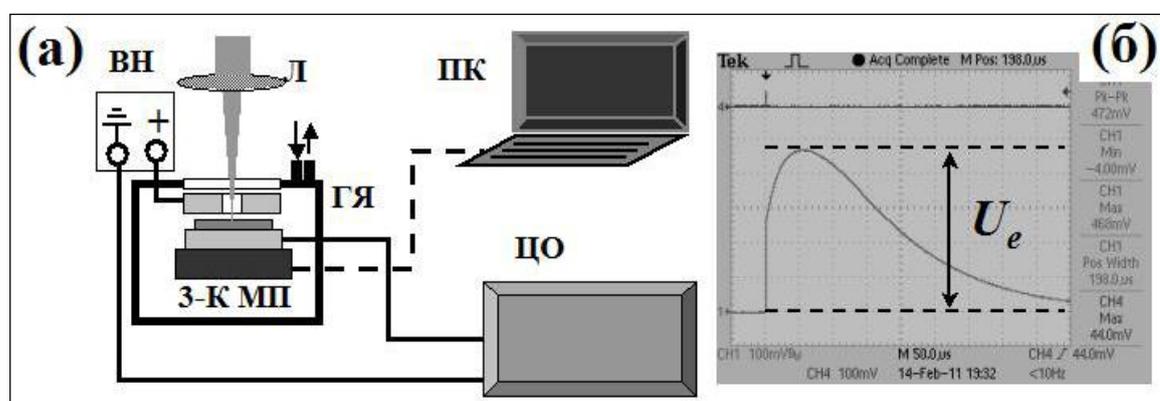


Рисунок 2.11 – а) Схема для эмиссионных измерений: Л – линза, ГЯ – газовая ячейка с подвижкой, электродами и мишенью для электронно-эмиссионных измерений, ВН – источник высокого напряжения, 3-К МП – трех-координатная моторизованная платформа, ЦО – цифровой осциллограф, ПК – компьютер для сбора данных и управления экспериментом. б) осциллограмма напряжения U_e на нагрузке 1 МОм при напряжении коллектора +150 В.

(допробойные) экстрагирующие напряженности поля ~ 1 кВ/см, что на 2-3 порядка выше характерных значений для вакуумных экспериментов ($\sim 1-10$ В/см – во избежание вторичной электронной эмиссии). Это позволило наблюдать изменение коллекторных сигналов U_e с ростом F даже в условиях интенсивной электронной эмиссии, когда эффект объемного заряда должен приводить к насыщению сигнала. В результате, эмиссия зарядов была исследована вплоть до 3-4 Дж/см² (в вакуумных экспериментах – обычно до нескольких десятков мДж/см² [54], в нашем случае – до 10 Дж/см²), когда над поверхностью мишени в области фокуса начинала формироваться зона мультифиламентации [222]. При этом также предпринимались специальные

меры по проверке вкладов филаментационной плазмы в зазоре между мишенью и коллектором, прямой фотоэмиссии с поверхности коллектора.

2.4.2 Вольт-амперные характеристики

В соответствии с природой сигнала, связанной с динамически наведенными зарядами изображения на коллекторе (фактически – токами изображения), регистрируемыми во входной цепи осциллографа (Рисунок 2.11), эмиссионные сигналы для различных материалов – как в режиме электронной эмиссии, так и выхода плазмы – пропорциональны потенциалу коллектора U_{col} (Рисунок 2.12). На наш взгляд, данный характер зависимости показывает отсутствие значительного эффекта объемного заряда при регистрации эмиссии заряженных частиц в данной схеме.

2.4.3 Кумулятивные зависимости

Зависимости сигнала U_e от экспозиции поверхности материалов N (число импульсов УКИ) для различных режимов – электронной эмиссии и выхода плазмы – при фиксированном потенциале коллектора приведены на Рисунке 2.13. Данные зависимости показывают, что в пределах экспериментальной ошибки сигналы электронной эмиссии стабильны практически до начала эмиссии плазмы (кривая i_5), вызывающей эрозию поверхности мишени, и не связаны с предварительным загрязнением или окислением ее поверхности.

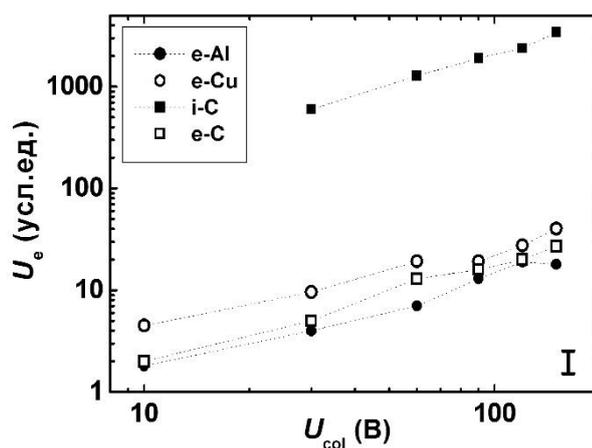


Рисунок 2.12 – Вольт-амперная характеристика $U_e - U_{col}$ для нагрузки 1 МОм для разных материалов (Al, Cu, графит – C) в режимах электронной эмиссии (e) и выхода плазмы (i). Величина погрешности измерения U_e дана в правом нижнем углу.

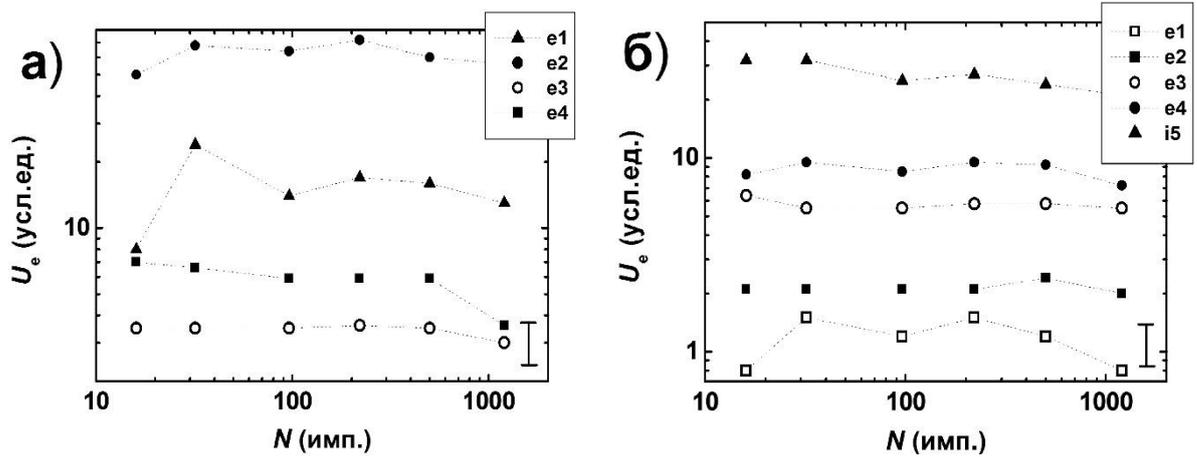


Рисунок 2.13 – Зависимости U_e от экспозиции поверхности разных материалов (а – Si, б – Ti) в режимах электронной эмиссии (е) и выхода плазмы (i). Величина погрешности измерения U_e дана в правом нижнем углу.

2.4.4 Зависимости от полярности коллектора

Зависимости эмиссионных сигналов U_e от плотности энергии F для всех использованных материалов имеют практически аналогичный вид с пороговым переходом от слабой к сильной эмиссии вблизи порога F_{pl} (Рисунок 2.14).

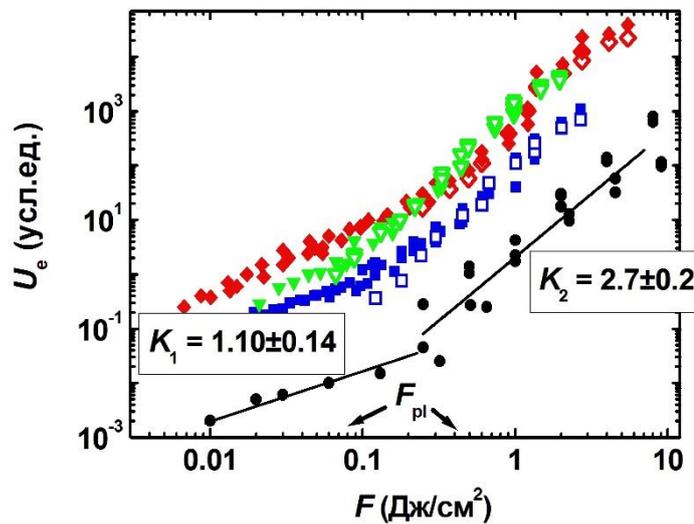


Рисунок 2.14 – Зависимости эмиссионных сигналов U_e от плотности энергии F для $N = 10$ и разных полярностей потенциала коллектора – положительных (темные символы) и отрицательных (светлые символы) для разных материалов: медь (ромбы), титан (треугольники), алюминий (квадраты), графит (кружки), с угловыми наклонами $K_{1,2}$ линейной аппроксимации для графита. Стрелками показан диапазон перехода от электронной эмиссии к выходу плазмы вблизи порога F_{pl} .

В области небольших $F < F_{pl}$ (пороговое значение F_{pl} варьируется для указанных материалов от 0.1 до 0.5 Дж/см²) токи имеют электронный (термо-, фото- или комбинированный) характер, проверяемый полным подавлением сигнала эмиссии при смене полярности потенциала коллектора на отрицательный, и близкую к линейной зависимость $U_e \propto F$ (Рисунок 2.14). Напротив, при превышении F_{pl} начинался интенсивный (на протяжении трех-четырёх порядков) нелинейный рост эмиссионного сигнала вида $U_e \propto F^\gamma$, где показатель степени γ варьируется по величине в пределах 2-4 (Рисунок 2.14). Характер и амплитуда сигнала эмиссии заряженных частиц в этом режиме практически не менялся при смене полярности коллектора, указывая на присутствие обеих – электронной и ионной – компонент сигналов эмиссии. Примечательно, что в ряде случаев пороги F_{abl} одноимпульсной термической абляции для данных материалов под действием УКИ оказываются значительно выше или близкими к F_{pl} – для меди $F_{abl} \approx 0.6$ Дж/см² [40,223] против $F_{pl} \approx 0.2$ Дж/см², для титана – $F_{abl} \approx 0.3$ Дж/см² [21] против $F_{pl} \approx 0.1$ Дж/см², для алюминия – $F_{abl} \approx 0.5$ Дж/см² против $F_{pl} \approx 0.15$ Дж/см².

2.4.5 Исследования в вакууме при высоких плотностях энергии УКИ

Во избежание (мульти)филаментации УКИ в воздухе в области фокуса вблизи мишени, часть эмиссионных исследований – при высоких плотностях энергии $F > 1$ Дж/см² – были выполнены в низком вакууме ($\sim 10^{-1}$ -1 мм), что позволило соответственно увеличить критическую мощность самофокусировки для УКИ и, таким образом, избежать филаментации излучения. При этом использовалась вакуумируемая ячейка, представленная на Рисунке 2.11. Зависимости эмиссионных сигналов U_e от плотности энергии F в одноимпульсном режиме воздействия демонстрировали нелинейный выход плазмы (Рисунок 2.14), а не насыщение из-за эффекта объемного заряда, что еще раз подтверждает отсутствие заряжения поверхности и объемного заряда в связи с выходом и разлетом плазмы в данном диапазоне плотностей энергии УКИ.

2.5 Схема измерений оптической эмиссии

В схеме спектральных измерений пространственно-временной динамики эмиссии абляционного факела (Рисунок 2.10) его боковое изображение с помощью двух кварцевых линз проецировалось с 5-кратным увеличением (пространственное разрешение на ПЗС-матрице – 4.85 мкм/пиксель) на входную щель спектрографа Spectro-Physics 74050), оборудованного ПЗС-камерой с усилителем яркости (Andor iStar). Данная схема позволяла регистрировать с временным разрешением до 3 нс двумерные изображения лазерного факела с разверткой по длине волны и координате (расстояние по нормали от поверхности мишени) (Рисунок 2.15а-в).

Измерения проводили в диапазоне длин волн 195-300 нм (Рисунок 2.15б), где расположены наиболее интенсивные атомные линии кремния [224], по которым оценивалась скорость разлета факела от поверхности. Для измерения скорости расширения лазерного факела его изображения регистрировались с экспозицией 5 нс в течение первых 50 нс от момента воздействия УКИ накачки, причем скорость определяли по положению максимума интегральной интенсивности линий на ее пространственном профиле для фиксированной задержки (Рисунок 2.15в,г).

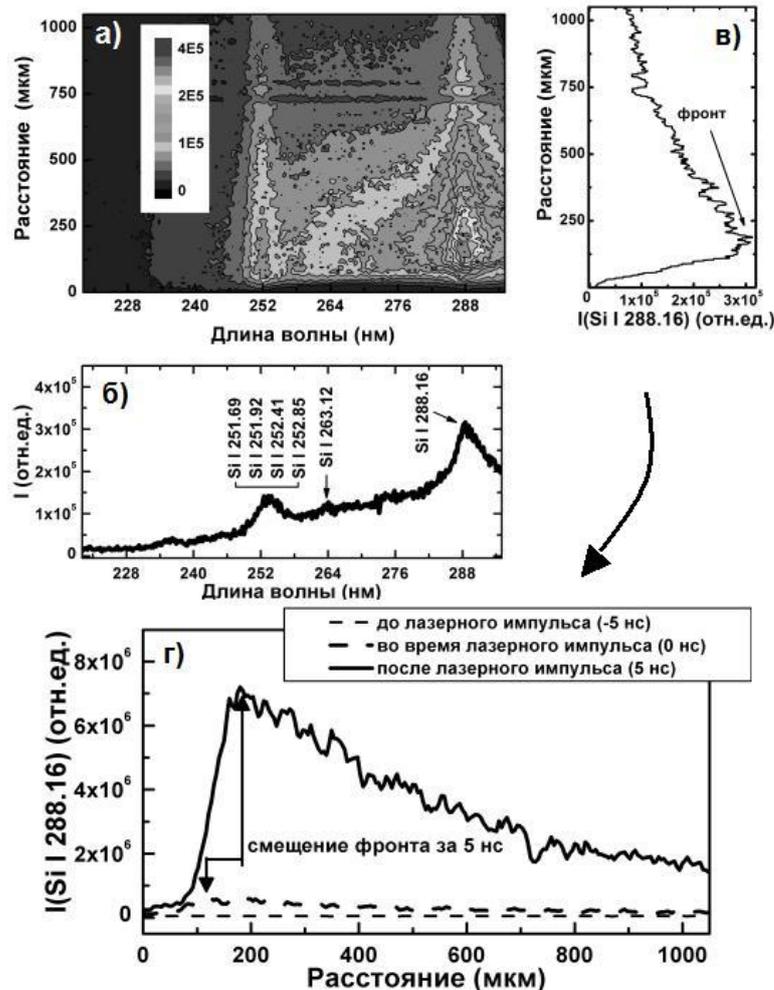


Рисунок 2.15 – Определение скорости разлета лазерного факела по эмиссионному спектру для мишени кремния: а) двухмерное изображение лазерного факела в координатах «расстояние от поверхности мишени – длина волны» для задержки считывания сигнала оптической эмиссии 10 нс с экспозицией 5 нс при плотности энергии 6 Дж/см²; б,в) соответствующие спектр лазерного факела на расстоянии 150 мкм и пространственный профиль интегральной интенсивности линии SiI (288.16 нм); г) пространственные профили интегральной интенсивности линии SiI для различных задержек считывания сигнала оптической эмиссии с экспозицией 5 нс при плотности энергии 6 Дж/см².

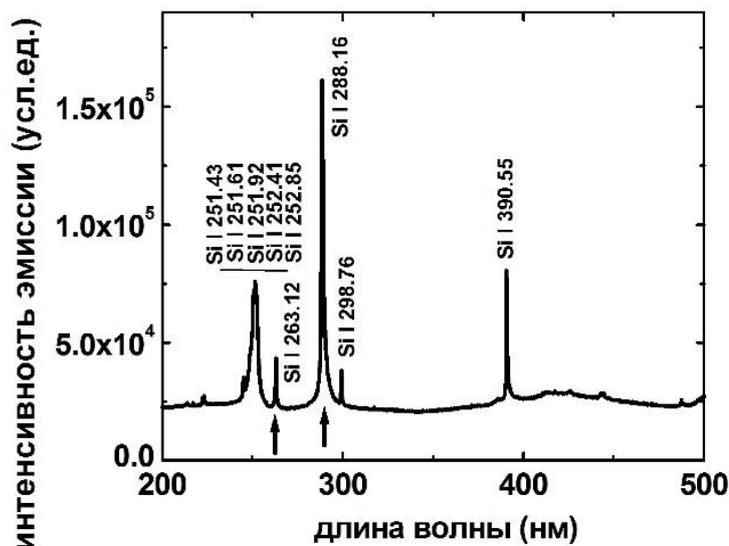


Рисунок 2.16 – Характерный спектр фронтальной оптической эмиссии поверхности кремния при пиковой плотности энергии $F = 0.5 \text{ Дж/см}^2$ (стрелками показаны линии Si I 263, 288 нм).

В схеме фронтальных спектральных измерений эмиссии нагретого фокального пятна и испаренных с поверхности атомов в режиме нагревания и плавления мишени кремния его изображение с помощью двух кварцевых линз, разделенных поворотным дихроичным зеркалом для УКИ накачки, проецировалось на входную щель спектрографа. Измерения проводили для различных значений F в пределах $0.03\text{-}0.5 \text{ Дж/см}^2$ в спектральном диапазоне $195\text{-}500 \text{ нм}$ (Рисунок 2.16), где расположены наиболее интенсивные атомные линии кремния [224], 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.

2.6 Схема бесконтактной ультразвуковой диагностики

В данной схеме УКИ с p -поляризацией фокусировались под углом 45° стеклянной линзой (фокусное расстояние $f = 50 \text{ см}$) на поверхность мишени в эллиптическое пятно с центровкой непосредственно напротив центральной части входной активной поверхности пьезоэлектрического ультразвукового датчика MiniWAT-2 (ПВДФ-пленка толщиной 20 мкм , полоса $< 30 \text{ МГц}$, чувствительность – 10 В/атм) [225] (Рисунок 2.10).

В схеме бесконтактных ультразвуковых измерений параметров ударной волны, возбуждаемой в воздухе в результате фемтосекундной лазерной абляции, волна давления пробегала расстояние $l_{\text{тр}} \approx 5 \text{ мм}$ между поверхностью мишени Si и ультразвуковым датчиком, электрический сигнал с выхода которого поступал на низко-омный (50 Ом) вход цифрового осциллографа Tektronix TDS-2024, запускавшегося электрическим импульсом с засвечиваемого

слабым бликом того же УКИ быстрого фотодиода DET-210. Регистрируемые сигналы характеризовались амплитудой первого импульса P_{air} и его задержкой t_{tr} (Рисунок 2.10, вставка). Полученные экспериментальные зависимости $P_{\text{air}}(F)$ и $t_{\text{tr}}(F)$ затем конвертировались в соответствующие зависимости начального давления P_S и начальной скорости расширения C_S абляционного факела, разгоняющего ударную волну, используя описанный ранее численный код. Монотонный рост зависимости $P_{\text{air}}(F)$ по мере увеличения F , начиная с порога абляции при постоянстве параметров фокусировки определяется для сферической ультразвуковой волны ростом давления P_S в источнике давления (области абляции и развивающемся из нее факеле) и ростом размера последнего (эффективный радиус $R_S \approx w_0 \sqrt{\ln\left(\frac{F}{F_{\text{abl}}}\right)}$). Аналогично, время пробега волны сжатия T_{tr} с ростом F монотонно уменьшается от начального плато, где реализуется звуковой режим пробега этой волны. Чрезвычайно слабое изменение T_{tr} в указанной области объясняется малостью размера R_S и соответствующего быстрого перехода сверхзвукового режима пробега сферической волны на расстоянии l_{super} в звуковой режим (скорость звука в воздухе при нормальных условиях $C_0 \approx 0.346$ км/с [226]), реализующийся на дистанции $l_{\text{sonic}} = l_{\text{tr}} - l_{\text{super}}$.

Из предыдущих исследований фемтосекундной лазерной абляции материалов с помощью метода теневой фотографии известно [43,99,213], что распространение соответствующей радиально расходящейся сферической УВ волны сжатия в воздухе хорошо описывается теорией точечного взрыва Седова [214,215] со следующими ключевыми параметрами давления P и скорости D

$$P \propto \frac{E}{R^3} \approx P_S \left(\frac{R_S}{R} \right)^3, \quad D \approx C_S \left(\frac{R_S}{R} \right)^{3/2}. \quad (2.4)$$

Начальные (в источнике) значения P_S и $C_S = D(R_S)$ могут быть связаны, согласно [215], как

$$P_S \approx \frac{\gamma + 1}{2} \rho_S C_S^2, \quad (2.5)$$

где для режима доплазменной абляции ρ_S – начальная плотность материала (для алюминия – 2.7×10^3 кг/м³ [226]), а γ – показатель адиабаты ($\approx 5/3$ для атомов и атомных ионов и $\approx 7/5$ для двухатомных молекул [215]). Такой режим сверхзвукового пробега реализуется вплоть до переходной области с $P \geq P_{\text{trans}}$, где переходное давление P_{trans} определяется как [215]

$$P_{\text{trans}} \approx \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} P_0, \quad (2.6)$$

и составляет ≈ 4 - 6 атм для атмосферного давления $P_0 = 1$ атм и показателей адиабаты $\gamma \approx 7/5$ или $5/3$. В действительности, величина D падает до C_0 уже при $P/P_{\text{trans}} \sim 10$, и при этом удобно

рассматривать пробег волны сжатия от области абляции до ультразвукового датчика в две стадии, первая из которых характеризует сверхзвуковое распространение на дистанции l_{super} в течение временного интервала T_{super} и описывается выражениями (2.4-2.5), тогда как вторая стадия представляет чисто звуковое распространение на дистанции l_{sonic} в течение временного интервала T_{sonic} , так что полное время пробега $T_{\text{tr}} \approx T_{\text{super}} + T_{\text{sonic}}$, а $l_{\text{tr}} = l_{\text{super}} + l_{\text{sonic}}$. Таким образом, каждой паре значений F и T_{tr} могут быть сопоставлены начальные значения P_S и C_S , являющиеся функциями F .

2.7 Сканирующая электронная микроскопия, оптическая интерференционная микроскопия

Глубина одноимпульсных кратеров X в зависимости от локальной плотности энергии F измерялась на поверхностях оптического качества с помощью оптического профилометра NewView 6400 s (Zygo). Поверхностный рельеф в области воздействия УКИ исследовался предварительно с помощью металлографического оптического микроскопа Альтами-6 (инструментальное увеличение до 1500×), а детально – с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL7001FE (JEOL, увеличение – до 200 000×) с приставкой Oxford Instruments для энерго-дисперсионного рентгено-флюоресцентного спектрального микроанализа (ЭДРС) с пространственным разрешением на уровне 10 нм.

2.8 Материалы

В экспериментах использовались коммерческие атомно-гладкие пластины нелегированного кремния Si(100) толщиной 0.45 мм с естественным оксидным слоем толщиной в несколько нанометров и арсенида галлия GaAs(100) толщиной 0.3 мм.

Образцы металлов с поверхностью оптического качества ($Ra < 0.1$ мкм) – чистого алюминия, меди, железа, титана (чистота – более 99.5% по данным ЭДРС) – подготавливались лабораторным способом полировкой пластин толщиной в несколько (1-2) мм, используя пасты с размером зерна около 0.1 мкм и полировальную машину LaboPol-5 (Struers).

Образцы высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) марки УПВ-1ТМО с кристаллографической плотностью 2.25 г/см^3 и низкой турбостратностью размером 1×1 см и толщиной 3 мм были получены из ВНИИГрафит. Поверхность ВОПГ оптического качества (практически – атомно-гладкая) подготавливалась путем отщепления поврежденных участков «методом скотча».

Тонкие пленки с поверхностью оптического качества напылялись магнетронным методом в высоком вакууме на предметных силикатных стеклах, подготовленных плазменной очисткой

(SC7620, Quorum), с толщиной металлического слоя варьируемой толщины, контролируемой оптическим профилометром и атомно-силовым микроскопом.

Перед облучением поверхность образцов очищалась обработкой в ультразвуковой ванне (DR-LQ13) в растворе поверхностно-активного вещества (WeberMS) в течение 5 минут, тогда как плазменная очистка (SC7620, Quorum) для низковакуумных исследований не применялась.

2.9 Заключение к главе 2

Для всестороннего исследования основных стадий ФЛА был подобран комплекс методов измерений их ключевых экспериментальных параметров, который охватывал мультимасштабную временную динамику этого явления, и разработаны соответствующие методики измерений.

Глава 3. Электронная динамика и сверхбыстрые изменения оптических свойств фотовозбужденных металлов с сильным межзонным поглощением

В данной главе рассматриваются вопросы сверхбыстрой электронной динамики и связанной с ней сверхбыстрой динамики модуляции линейной оптической компоненты диэлектрической проницаемости непосредственно в течение УКИ накачки на поверхностях металлов с сильным межзонным поглощением (МЗП), представляющих наиболее сложный случай и в значительной степени имитирующих поведение сильно-фотовозбужденных полупроводников и полуметаллов, отличающихся, тем не менее, сильными динамическими изменениями зонного спектра. Данная стадия является одной из важнейших, поскольку определяет начальную объемную плотность вложенной энергии УКИ в материалах и соответствующие механизмы ее релаксации, приводящие в итоге к различным механизмам абляции. Для наиболее полного исследования основных процессов оптической и электронной динамики впервые в мире используется комплекс взаимодополняющих время-разрешенных методов измерения отражения самих УКИ накачки (так называемого «само-отражения») и слабых пробных УКИ, задержанных по отношению к УКИ накачки, а также коллекторной методики сбора эмиттированных заряженных частиц, проявляющихся совместно как модуляция оптических свойств, коррелированная по плотности энергии УКИ с эмиссией заряженных частиц. Это позволяет, с одной стороны, оценить временные масштабы эмиссии заряженных частиц, а с другой стороны, объяснить некоторые особенности модуляции оптических свойств интенсивной эмиссией таких частиц. Исследования описаны в порядке усложнения и преемственности, начиная с металлов с их более простой динамикой и относительно слабо меняющейся плотностью носителей, в том числе – алюминия с простой структурой зонного спектра и МЗП в только узкой ближней ИК-области, а также титана с со сложной структурой зонного спектра и ярко выраженными МЗП во всем видимом и УФ диапазонах. Далее, в следующей главе описание результатов исследований переходит к полуметаллам и полупроводникам с еще более сложными особенностями динамики фотовозбуждения и электронной подсистемы – в частности, принципиальным изменением плотности носителей и связанного с этим значительного изменения зонного спектра.

3.1 Алюминий

Алюминий является простым металлом с хорошо охарактеризованной зонной структурой и спектром электронных состояний [10], причем при комнатной температуре его оптические постоянные демонстрируют преимущественный внутризонный характер [84]. Тем не менее, хотя предшествующие модельные исследования возбуждения электронной подсистемы алюминия УКИ предсказали монотонный рост электронной температуры T_e в зависимости от плотности

энергии [16,227], другие эксперименты с временным разрешением выявили важную роль МЗП между параллельными зонами вблизи 800 нм (Рисунок 3.1) [39,55], сильно влияющих на поглотительную способность материала и нагрев электронной подсистемы при интенсивностях УКИ до 10^2 ТВт/см². В этой связи, представляют интерес экспериментальные исследования электронной температуры и электронной/ионной эмиссии с поверхности алюминия под действием УКИ в абляционном режиме, которые позволят обеспечить важную информацию о соотношении внутризонных (вклад Друде) и межзонных процессов в сверхбыстрой оптической и электронной динамике материала при его возбуждении УКИ, однако, такие исследования до сих пор не проводились.

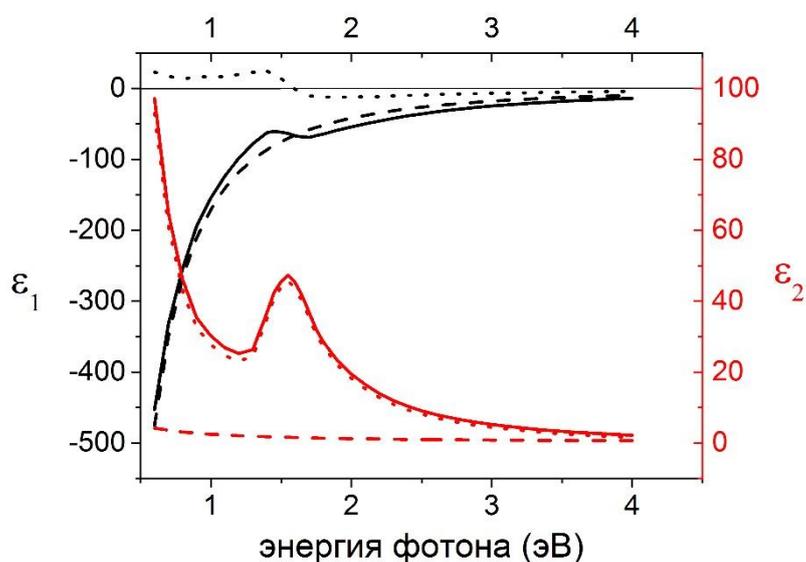


Рисунок 3.1 – Спектры действительной (черный цвет) и мнимой (красный цвет) частей диэлектрической проницаемости алюминия (по данным [84]) с разложением по внутризонным (гладкие штриховые кривые) и межзонным (пунктирные кривые с экстремумами) вкладам. Показан максимум МЗП вблизи 1.5 эВ (длина волны – 800 нм).

В настоящей работе исследовалось однородное одноимпульсное возбуждение УКИ (800 нм, 100 фс, ТЕМ₀₀-мода, $E_{\max} = 1$ мДж) тонкой алюминиевой пленки (толщина – 30 нм) с естественным оксидным слоем (2-3 нм) и хромовым подслоем (толщина – 3 нм) на стеклянной (К-8) подложке толщиной 1 мм, выполнялись оптическое зондирование в схеме само-отражения УКИ накачки и измерения эмиссии заряженных частиц. Образец с пленкой располагался на трехкоординатной микроплатформе с компьютерным управлением и перемещался от импульса к импульсу для одноимпульсного облучения свежих участков (Рисунок 2.10) с помощью синхронизованного электромеханического затвора. Падающая энергия ослаблялась с помощью

комбинации полуволновой пластины с призмой Глана до 0.3 мДж с целью предупреждения самофокусировки, филаментации и последующей деградации УКИ в воздухе (критическая мощность для 800 нм ≈ 3 ГВт [220], т.е. ≈ 0.3 мДж для УКИ длительностью 100 фс). Лазерные импульсы направлялись на поверхность алюминиевой пленки под углом 45^0 (p -поляризация) и фокусировались стеклянной линзой (К-8, фокусное расстояние $f \approx 500$ мм) в эллиптическое пятно с $1/e$ -радиусами $\varnothing_{1/e,x} \approx 64$ мкм и $\varnothing_{1/e,y} \approx 40$ мкм (Рисунок 2.10), а также максимальной плотностью энергии в центре пятна $F = 1.4$ Дж/см².

Энергии падающих ($E_i \leq E_{\max}$) и отраженных ($E_{R,i}$) УКИ измерялись двумя одинаковыми калиброванными пироэлектрическими датчиками 3-5 раз для каждой энергии, что позволило построить зависимость коэффициента само-отражения $R_p(45^0, E_i)$. Параметры фокусировки определялись путем измерения главных радиусов абляционных кратеров с помощью оптического микроскопа Альтами-6. Глубины абляционных кратеров X были измерены для различных локальных значений плотности энергии F , используя интерферометр белого света (оптический профилометр) NewView 6400s (ZYGO) с 50-кратным объективом. Схемы и методики измерений разрабатывались, а сами эксперименты планировались, выполнялись и интерпретировались непосредственно автором работы.

3.1.1 Само-отражение УКИ накачки

Измеряемый коэффициент само-отражения УКИ накачки, $R_p(45^0, E_i)$, фотовозбужденной «оптически толстой» алюминиевой пленки (глубина поглощения $\delta_{800} \approx 8$ нм [84]) представляет собой результат двух сверток (конволюций) – усредненное по длительности УКИ и фокальному пятну распределение «истинного» коэффициента само-отражения УКИ накачки (Рисунок 3.2, вставка) в зависимости от локальной и мгновенной интенсивности УКИ $I(x,y,t)$. Первый фактор – временное усреднение – учитывает неизвестную динамику нагрева электронной подсистемы алюминия, тогда как фактор пространственного усреднения может быть учтен путем итерационной деконволюции зависимости $R_p(45^0, E_i)$, используя ее значения при меньших энергиях E_i (пиковых плотностях энергии F_i) – см. главу 2 и результаты деконволюции ниже. Итоговая зависимость $R_p(45^0, F)$ на Рисунке 3.2 демонстрирует невозмущенный характер само-отражения УКИ при $F < 0.1$ Дж/см², необычный подъем это величины в связи с насыщением сильного межзонного поглощения материал вблизи 800 нм, и последующий обычный монотонный спад с ростом F по мере нагрева электронной подсистемы вплоть до насыщения при $F > F_{\text{sat}} \approx 0.3$ Дж/см² [37,39-40].

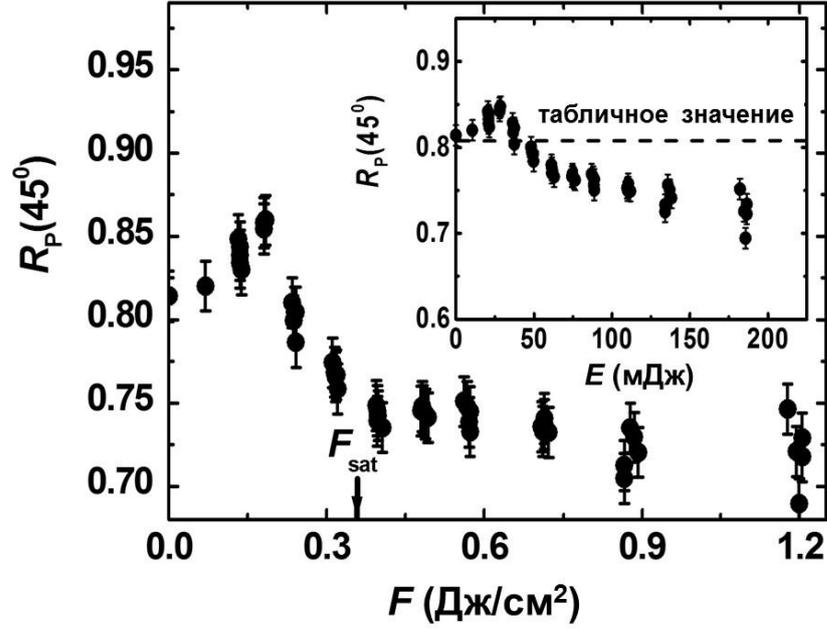


Рисунок 3.2 – Экспериментальная зависимость коэффициента само-отражения УКИ накачки $R_p(45^0, F)$ с плато при F_{sat} . Вставка: экспериментальная зависимость $R_p(45^0, E_i)$.

С помощью полученной зависимости $R_p(45^0, F)$ можно оценить среднюю электронную температуру T_e в течение УКИ, используя модель Друде-Лоренца [15]. В рамках этого подхода, линейная компонента диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega_{\text{pump}}, T_e)$ фотовозбужденного материала на длине волны УКИ накачки $\lambda_{\text{pump}} \approx 800$ нм записывается как функция T_e в виде

$$\varepsilon^*(\omega_{\text{pump}}, T_e) = \varepsilon_{\text{IB}} \theta - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega_{\text{pump}}^2 + \frac{1}{\tau_{ee}^2(\omega_{\text{pump}}, T_e)}} \left(1 - \frac{i}{\omega_{\text{pump}} \tau_{ee}(\omega_{\text{pump}}, T_e)} \right), \quad (3.1)$$

где $\varepsilon_{\text{IB}}(\omega_{\text{pump}})$ – вклад МЗП на частоте ω_{pump} с фактором заполнения зон θ , плазменной частотой

$\omega_{\text{pl}} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m^* \varepsilon_0}} \approx 1.8 \times 10^{16}$ рад/с для эффективной массы $m^* \approx 1.5m_0$ и плотности электронов $N \approx$

1.6×10^{23} см $^{-3}$ [84], а время релаксации τ_{ee} берется в рамках приближения случайных фаз в виде [30]

$$\tau_{ee}(\omega_{\text{pump}}, T_e) = K_{ee}^{-1} \frac{1 + \exp\left[-\frac{\hbar \omega_{\text{pump}}}{T_e}\right]}{(\pi T_e)^2 + (\hbar \omega_{\text{pump}})^2}, \quad (3.2)$$

где константа электрон-электронного рассеяния $K_{ee} = 0.022$ эВ $^{-2}$ фс $^{-1}$ получается из аппроксимации табулированной зависимости $\varepsilon(\omega)$ при $T_e = 0$ [84] с помощью модели Друде.

Модельная зависимость $\varepsilon^*(\omega_{\text{pump}}, T_e)$ и рассчитанный из нее комплексный показатель

преломления $\hat{n} = n^* + ik^*$ использовались для расчета отражения материала для p -поляризации и угла 45° [228] как функции T_e

$$R_p(45^\circ) = \frac{(n^{*2} + k^{*2})\cos^2(45^\circ) - 2n^* \cos(45^\circ) + 1}{(n^{*2} + k^{*2})\cos^2(45^\circ) + 2n^* \cos(45^\circ) + 1}, \quad (3.3)$$

которая хорошо аппроксимирует экспериментальную кривую $R_p(45^\circ, F)$ вне промежуточного пика при $F \approx 0.2$ Дж/см² (Рисунок 3.3), связанного с насыщением межзонных переходов в алюминии вблизи 800 нм [84] (расчет без насыщения поглощения, $\theta = 1$). Гораздо лучшее согласие достигается на Рисунке 3.3 при частичном насыщении межзонного поглощения ($\theta = 0.5$). Для сравнения, в «чистом» приближении Друде с $\theta = 0$ согласие с экспериментальной зависимостью $R_p(45^\circ, F)$ оказывается более худшим, что отражает неравновесную смешанную

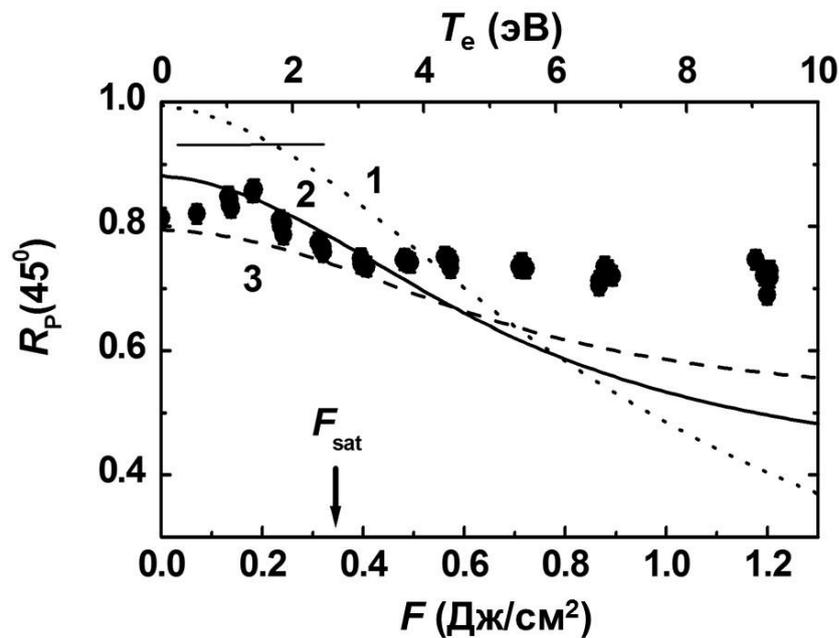


Рисунок 3.3 – Экспериментальная зависимость коэффициента само-отражения УКИ накачки $R_p(45^\circ, F)$ (левая и нижняя оси) с порогом насыщения F_{sat} и ее аппроксимации модельными зависимостями $R_p(45^\circ, T_e)$ (левая и верхняя оси), учитывающими внутризонные переходы при полностью насыщенных межзонных ($\theta = 0$, кривая 1), насыщенными наполовину ($\theta = 0.5$, кривая 2), полностью ненасыщенными ($\theta = 1$, кривая 3). Короткая горизонтальная линия показывает уровень отражения для ненагретого металла при полностью насыщенном межзонном поглощении (с учетом данных [84]).

динамику как заполнения зон в ходе МЗП, так и нагревания электронного газа (несвязанных носителей). При этом сохраняются три важных ограничения аппроксимации: 1) временное усреднение по длительности УКИ позволяет оценить только усредненные электронные

температуры; 2) начальный подъем отражения может происходить до величины 0.93 (короткая горизонтальная линия на Рис.3.3), ожидаемой при полном насыщении межзонного поглощения, тогда как в действительности подъем оказывается более умеренным из-за частичной компенсации роста отражения спадом при нагревании электронного газа, а также – оже-рекомбинации электронов и дырок из разных зон; 3) предположение о френелевском характере поглощающего слоя в течение УКИ накачки может нарушаться из-за неоднородного нагрева и даже возможного заряжения поверхности. Тем не менее, именно модели с учетом межзонного поглощения и его частичного или полного насыщения оказываются наиболее адекватными для описания экспериментальных данных. Приемлемое согласие экспериментальной и расчетных кривых на Рисунке 3.3 позволяет найти соответствие между величинами T_e и F , в частности, быстрый рост T_e до 3 эВ в диапазоне $F = 0.2-0.4$ Дж/см² и кажущееся последующее насыщение при $F > F_{sat}$, которое будет обсуждаться ниже.

Существенно, что малая «термическая» толщина алюминиевой пленки (30 нм) и известная зависимость коэффициента само-отражения УКИ накачки $R_p(45^\circ, F)$ позволяет оценить объемную плотность H вложенной энергии в пленке. Наиболее простая оценка сверху (без учета потерь на эмиссию зарядов, тормозное излучение и др.) в виде $H_{opt,max}(F) \approx \frac{(1-R_p(45^\circ, F))F}{\delta_{opt}}$ учитывает промежуточное распределение поглощенной энергии на глубине поглощения δ_{opt} (800 нм) ≈ 8 нм [84], которая является слабой функцией T_e (изменение в пределах 10% для $T_e < 4$ эВ) несмотря на преобладающий вклад внутризонных переходов для высоких значений F . Более аккуратная оценка принимает во внимание баллистический транспорт электронов за время $\tau_{ee}(\omega_{pump}, T_e)$ и термодиффузионный транспорт электронов в течение УКИ накачки ($\tau_{pump} \approx 100$ фс), с итоговой глубиной вложения энергии

$$\delta_{\Sigma}(\omega_{pump}, \tau_{pump}, T_e) = \delta_{opt}(\omega_{pump}) + \delta_{ball}(\tau_{ee}(\omega_{pump}, T_e)) + \delta_{diff}(\tau_{ee}(\omega_{pump}, T_e)) \approx \delta_{opt}(\omega_{pump}) + V_F \tau_{ee} + \sqrt{2 \frac{V_F^2 \tau_{ee}(T_e)}{3}} \tau_{pump}, \quad (3.4)$$

где второй член – зависящая от T_e длина свободного пробега со скоростью Ферми $V_F = \sqrt{2E_F/m^*} \approx 1.7 \times 10^6$ м/с для энергии Ферми $E_F = 11.6$ эВ [84] и эффективной массы $m^* = 1.5m_0$, а последний член представляет электронную теплопроводность с зависящим от T_e коэффициентом $\chi_e = \frac{V_F^2 \tau_{ee}}{3}$. Величины δ_{Σ} уменьшаются с ростом T_e , приближаясь к толщине пленки $d \approx 30$ нм для $T_e \leq 3$ эВ. Таким образом, глубину вложения энергии можно считать $\delta_{\Sigma} \leq d$ как для низких $T_e < \Delta A_e$ (электронная теплопроводность в силикатную подложку незначительна с учетом потенциального барьера $\Delta A_e = A_e(\text{Al}) - A_e(\text{SiO}_2) \approx 3$ эВ для работы выхода алюминия $A_e(\text{Al}) \approx 4.4$

эВ [226] и сродства к электрону плавленого кварца $A_e(\text{SiO}_2) \approx 1-1.5$ эВ [226]), так и высоких $T_e \sim \Delta A_e$ – по причине $\delta\Sigma(\omega_{\text{pump}}, \tau_{\text{pump}}, T_e) \leq d$. Результирующая зависимость $H_{\text{opt}}(F)$ с эффективной глубиной вложения энергии, равной d , показывает на Рисунке 3.3 монотонный рост в диапазоне $10-10^2$ кДж/см³ (1-10 эВ/атом) по мере увеличения F для монотонно спадающей зависимости $R_{\text{p}}(45^\circ, F)$. В области низких F данная зависимость характеризует металл с сильно нагретым электронным газом, тогда как в другом пределе – электрон-ионную плазму с объемной плотностью энергии $\sim 10^2-10^3$ кДж/см³ ($10-10^2$ эВ/атом).

Полученные зависимости $H_{\text{opt}}(F)$ и $T_e(F)$ позволяют впервые с использованием экспериментальных данных оценить среднюю по длительности УКИ накачки электронную теплоемкость фотовозбужденного алюминия $C_e(T_e) = \frac{dH_{\text{opt}}}{dT_e}$ (Рисунок 3.4, вставка), которая учитывает все актуальные каналы потерь энергии – например, электронную эмиссию и тормозное излучение, а также передачу энергии решетке на временах ~ 1 пс [56] (см. также главу 4), которая, однако, незначительна в масштабе УКИ. В пределе низких температур $T_e \sim 1-3$ эВ полученная кривая $C_e(T_e)$ находится в хорошем согласии с известной линейной зависимостью $C_e \approx \gamma T_e$ (Рисунок 3.4, вставка) с табличным коэффициентом $\gamma \approx 0.91 \times 10^{-4}$ или 1.34×10^{-4} Дж/см³К² (с учетом решеточного вклада) [10,226], а также с более точными, численно рассчитанными нелинейными зависимостями [10,11].

3.1.2 Время-разрешенное отражение пробных УКИ

В настоящей работе время-разрешенное отражение пробных УКИ впервые исследовалось для оптически-толстой, но термически-тонкой пленки алюминия, которая, как было показано выше, в течение УКИ накачки однородно нагревается по глубине. С учетом установленной выше зависимости коэффициента отражения УКИ накачки от F это позволило впервые количественно охарактеризовать и электронную, и тепловую динамику в пленке. Кроме того, длина волны пробных УКИ (400 нм) лежит вне области МЗП в алюминии (вблизи 800 нм), поэтому термомодуляция отражения пробных УКИ зондируется преимущественно нагреванием электронного газа.

Наблюдаемые изменения нормированного дифференциального коэффициента отражения пробных УКИ $\delta R = [R(\Delta t) - R_0]/R_0$ пленкой алюминия были связаны с нагреванием ее электронной подсистемы к концу УКИ накачки ($\Delta t \geq 0.1$ пс) до максимальной температуры $T_{e,\text{max}}$ (Рисунок 3.5), при этом сама величина δR насыщается при $\Delta t \geq 0.1$ пс на уровне δR_1 . Значения электронной температуры были получены путем аппроксимации кривой $\delta R_1(F)$, используя для пробных УКИ ($\lambda_{\text{pr}} \approx 400$ нм) выражения 3.1,3.2 в приближении френелевского отражения для однородно

нагретой пленки. В соответствии с ожиданиями, результаты аппроксимации для $T_{e,\max}$, представленные на Рисунке 3.5, показывают задержанный подъем, начиная с $F > 0.3$ Дж/см², который можно соотнести с насыщением МЗП для УКИ накачки с длиной волны вблизи 800 нм (Рисунки 3.2,3.3).

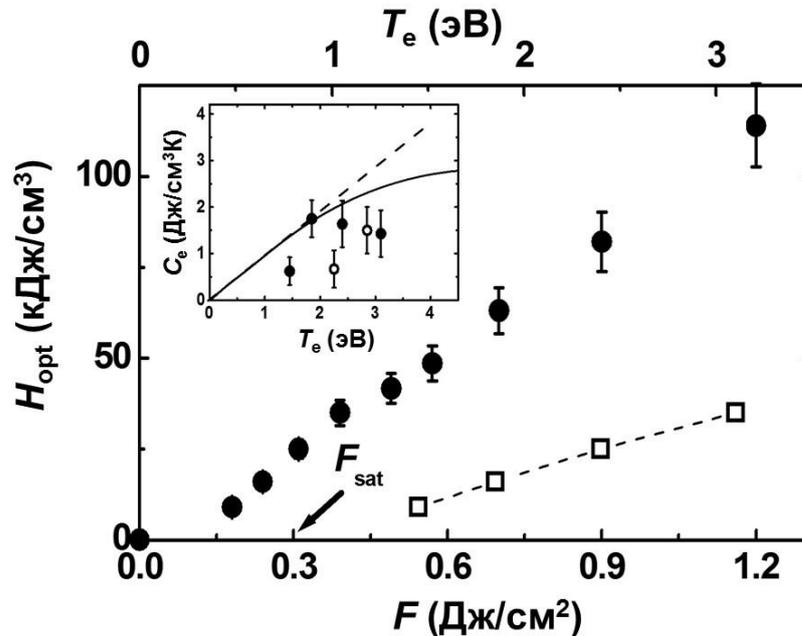


Рисунок 3.4 – Объемная плотность вложенной энергии H_{opt} в зависимости от F (левая/нижняя оси, темные круги с порогом насыщения F_{sat}) и T_e (левая/верхняя оси, светлые квадраты). Вставка: температурная зависимость электронной теплоемкости C_e для фотовозбужденного алюминия (светлые круги – для $\theta = 0.5$, темные круги – для $\theta = 0$) с аппроксимационными кривыми (по данным литературы – работы [10,11], соответственно).

Поскольку в этом случае изменения $T_{e,\max}(F)$ исследованы более аккуратно (без влияния МЗП на отражение пробных УКИ), можно оценить объемную плотность энергии электронного газа в алюминии на конец УКИ накачки (без учета потерь энергии УКИ накачки на МЗП) $H_{e,\max}$

$$\approx \int_{T_{e,0}}^{T_{e,\max}} C_e(T_e) dT_e \text{ с оценкой для теплоемкости } C_e \approx \gamma_e T_e \text{ с коэффициентом } \gamma_e \approx 0.14 \text{ мДж/см}^3\text{К}^2$$

[10,226]. Зависимость $H_{e,\max}(F)$ на Рисунке 3.6 имеет порог $F > 0.3$ Дж/см², и идет существенно ниже кривой $H_{\text{opt,max}}(F)$, что указывает на возможные электронно/ионно-эмиссионные [62] и радиационные [229] потери, тогда как МЗП актуально только для $F < 0.3$ Дж/см².

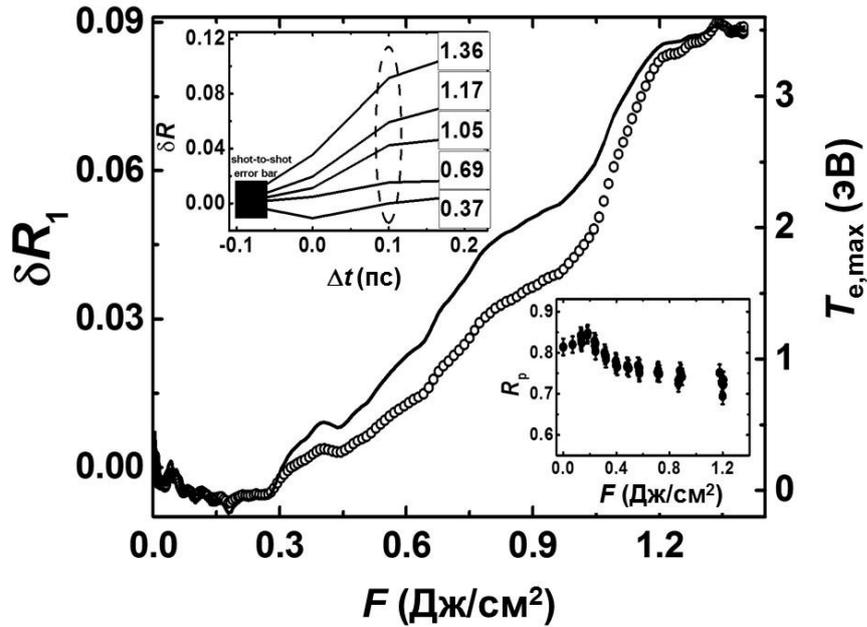


Рисунок 3.5 – Нормированный коэффициент дифференциального отражения δR_1 на момент окончания УКИ ($\Delta t = 0.1$ пс) (светлые круги) и рассчитанная максимальная электронная температура $T_{e,\max}$ (сплоная кривая) как функции F . Верхняя вставка: суб-пикосекундная динамика $\delta R(\Delta t)$ для различных значений F (приведены в рамках) с погрешностью измерения (темный квадрат). Нижняя вставка: зависимость коэффициента само-отражения УКИ накачки $R_p(F)$, использованная для расчета величины поглощенной плотности энергии.

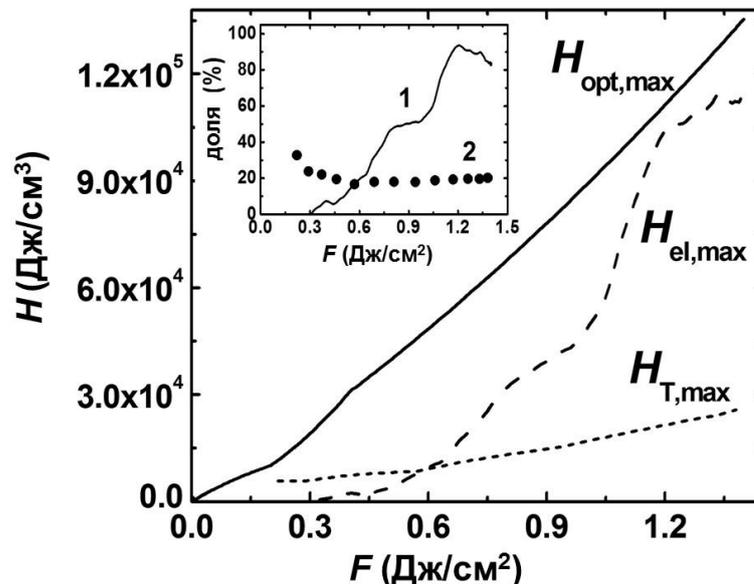


Рисунок 3.6 – Объемная плотность энергии в алюминиевой пленке с учетом поглощения УКИ накачки ($H_{\text{opt,max}}$), нагрева электронного газа ($H_{e,\max}$) и решетки ($H_{T,\max}$) как функция F . Вставка: соотношения $H_{e,\max}/H_{\text{opt,max}}$ (непрерывная кривая 1) и $H_{T,\max}/H_{\text{opt,max}}$ (кривая 2, темные круги) в зависимости от F .

3.1.3. Эмиссия заряженных частиц

Исследования эмиссии заряженных частиц с поверхности алюминия проводились в атмосфере воздуха при нормальном падении УКИ накачки на ту же тонкую алюминиевую пленку с помощью разработанной низковакуумной коллекторной методики регистрации электронной и ионной эмиссии в абляционном режиме воздействия одиночных УКИ на свежий участок мишени оптического качества (во избежание наработки рельефа и эмиссии, связанной с резонансным или нерезонансным плазмонным усилением электромагнитных полей на особенностях такого рельефа) – см. главу 2. С помощью трехмерной моторизованной платформы выполнялось растровое сканирование поверхности для одноимпульсного возбуждения эмиссии при разных энергиях УКИ $E_i \leq E_{\max}$ и параметрах фокусировки стеклянной линзой сквозь 4-миллиметровое отверстие в медном коллекторном электроде, который располагался на расстоянии 1 мм от заземленной пленки алюминия. Для экстракции электронов использовались положительные потенциалы коллектора величиной 150-300 В, при этом электроны замедлялись в воздухе и захватывались молекулами кислорода. Электронный характер сигналов подтверждался их полным исчезновением при обратной (запирающей) полярности потенциалов до –300 В. Наведенные токи изображения регистрировались с помощью 50-омного или 1-мегаомного входов цифрового осциллографа Tektronix TDS 2014 (Рисунок 2.11).

Проведенные измерения иллюстрируют два основных режима взаимодействия УКИ на длине волны 800 нм с пленкой алюминия. Фотовозбужденная пленка алюминия демонстрирует линейный ($U_e \sim \propto F^{0.98 \pm 0.08}$) выход электронов при $F < 0.3$ Дж/см² (Рисунок 3.7), где МЗП между параллельными зонами является существенным [84], но постепенно насыщается, как следует из модуляции самотражения УКИ накачки и нагревания электронного газа, зондируемого пробными УКИ (см. выше). Электронный характер сигналов в этом режиме подтверждался их полным исчезновением при обратной (запирающей) полярности потенциалов до –300 В. Наблюдаемая электронная динамика находится в согласии с результатами предшествующих экспериментальных исследований [3,8,13,30,32,37,39-42,44,49-55,66,230] и моделирования [16,227], в частности, в силу эффекта объемного заряда.

Напротив, при $F > 0.3$ Дж/см² (порог выхода плазмы F_{pl}), где начинается быстрый рост T_e , эмиссия возрастет нелинейно ($U_e \propto F^{3.2 \pm 0.1}$), демонстрируя обе – положительно и отрицательно заряженные – компоненты факела, наблюдаемые в виде аналогичных сигналов (токов смещения) при смене полярности коллектора. Ввиду того, что при этом в течение УКИ накачки на поверхности алюминия поддерживается высокая электронная температура, последняя, вместе с высокоинтенсивным импульсным электромагнитным полем, способствует термо- и фото-

стимулированным, а также смешанным процессам эмиссии электронов, согласно модели Фаулера-дю Бриджа для многофотонных процессов [80-82,231-233]:

$$J = \sum_0^{\infty} J_N, \quad J_N = \sigma_N I^N, \quad \sigma_N = a_N A_N \left[\left(\frac{e}{\hbar\omega} \right) (1-R) \right]^N T^2 F(X_N), \quad X_N = \frac{N\hbar\omega - \Phi}{kT}, \quad (3.5)$$

где e – заряд электрона, Φ – работа выхода, k – постоянная Больцмана, \hbar – постоянная Планка, R – коэффициент отражения, а прочие параметры и функция $F(X)$ определены в теории Фаулера-дю Бриджа. При более высоких плотностях энергии $F > 2-3$ Дж/см² в атмосфере воздуха наблюдается насыщение эмиссионных сигналов, которое связано с началом ионизации молекул воздуха вблизи поверхности пленки в стоячей волне интерферирующих полей падающего УКИ и его реплики, отраженной сильноотражающей пленкой [234].

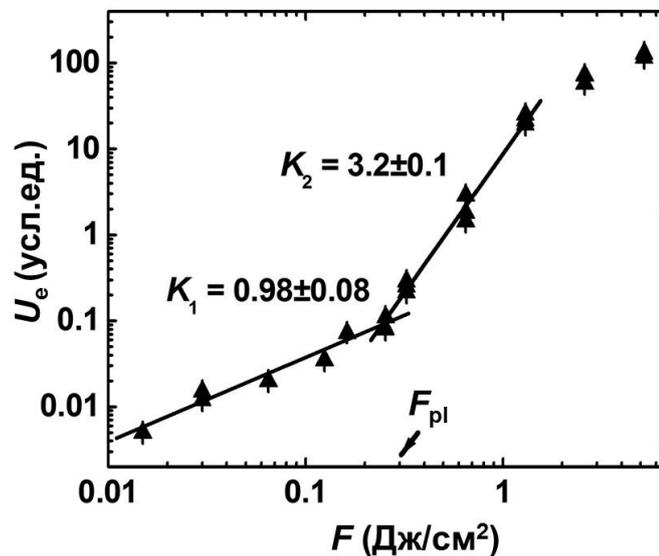


Рисунок 3.7 – Экспериментальная зависимость выхода электронной эмиссии U_e от F в двойных логарифмических координатах при потенциале коллектора +300 В и ее линейная аппроксимация с угловыми наклонами $K_{1,2}$ в области низких и высоких значений F - выше и ниже порога выхода плазмы F_{pl} .

Однако, если во избежание интенсивной филаментации и ионизации воздуха аналогичные исследования нелинейного режима эмиссии плазмы при высоких плотностях энергии УКИ (до 10 Дж/см²) выполнить в вакууме, можно заметить, что в этом случае для алюминия ниже порога плазмообразования рост эмиссионных сигналов также происходит с ростом F практически по линейному закону, тогда как выше порога выхода плазмы эмиссия зарядов носит кубический характер (Рисунок 3.8). Нелинейный выход плазмы в данном режиме подтверждается

измерениями в вакууме при этих и более высоких плотностях энергии. Существенно, что для интенсивной эмиссии зарядов во избежание запирающего пространственного заряда электроны и ионы должны практически одновременно (для случая заряжения поверхности – с некоторым опережением для электронов) покинуть поверхность алюминия в течение УКИ накачки в виде «двойного» электрического слоя, хорошо известного в физике лазерной плазмы [189,235].

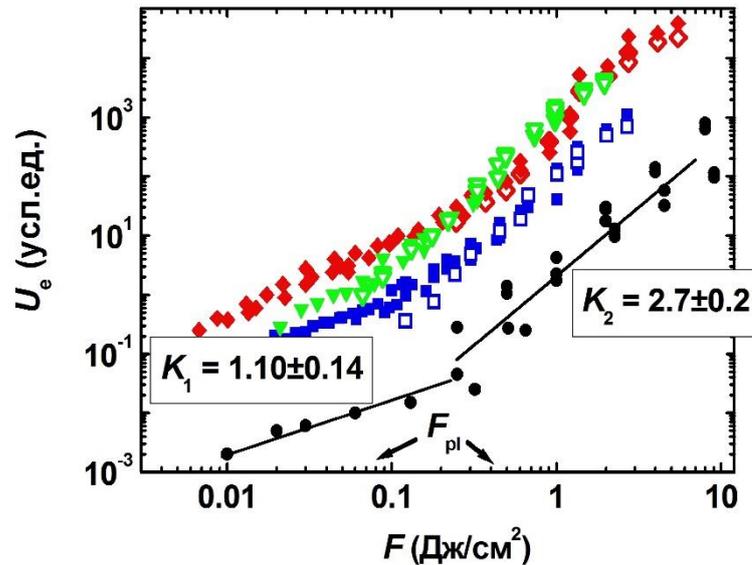


Рисунок 3.8 – Зависимости эмиссионных сигналов U_e от плотности энергии F для $N = 10$ и разных полярностей потенциала коллектора – положительных (темные символы) и отрицательных (светлые символы) для разных материалов: медь (ромбы), титан (треугольники), алюминий (квадраты), графит (кружки), с угловыми наклонами $K_{1,2}$ линейной аппроксимации для графита. Стрелками показан диапазон перехода от электронной эмиссии к выходу плазмы вблизи порога F_{pl} .

Поскольку в данном режиме максимальная объемная плотность вложенной энергии составляет $\sim 1 \times 10^2$ кДж/см³ (Рисунок 3.6), менее чем несколько нанометров алюминия ($< d/10$) можно удалить в виде плазмы (объемная плотность энергии $\sim 1 \times 10^3$ кДж/см³), что появляется в экспериментах в виде удаления слоя толщиной около 7 нм, из которых 3-4 нанометра представляет естественный окисный слой. Очевидно, что удаление такого ультратонкого слоя плазмы практически невозможно наблюдать в оптическом диапазоне методами время-разрешенного отражения, но вполне возможно оптико-эмиссионными методами (см. ниже эксперименты для титана). Вместе с тем, удаление такого слоя плазмы с высокой плотностью энергии существенно влияет на энергобаланс вложенной энергии УКИ (см. Рисунок 3.6), где величина $H_{e,max}$ на конец УКИ накачки оказывается существенно меньше величины $H_{opt,max}$, указывая на существенные электронно/ионно-эмиссионные [62] и возможные радиационные

потери [229]. Сверхбыстрый характер эмиссии плазмы подтверждается как существенными потерями на эмиссию вложенной энергии уже в течении УКИ накачки, так выраженной корреляцией с внутриимпульсной динамикой нагрева электронного газа после насыщения межзонных переходов. Кроме того, неожиданно низкопороговая и сверхбыстрая эмиссия плазмы под действием УКИ может создавать пред-плазму и таким образом серьезно влиять на контраст (крутизну градиента массовой или плазменной плотности) твердых мишеней при их взаимодействии с высокоинтенсивными УКИ суб- и релятивистской интенсивности (\sim ПВт/см²), сопровождающимися предимпульсами с плотностью энергии порядка F_{pl} .

Таким образом, сочетание методов самотражения УКИ накачки и время-разрешенного отражения пробных УКИ с эмиссионными исследованиями выхода заряженных частиц для однородно нагретой пленки алюминия показали, что в области низких поверхностных плотностей энергии УКИ накачки в оптическом отклике материала доминируют межзонные переходы с минимальным нагревом электронного газа, а эмиссия электронов происходит по линейному закону. Напротив, в области высоких значений поверхностной плотности энергии УКИ накачки на фоне насыщения межзонного поглощения оптический отклик материала определяется нагреванием электронного газа, который коррелирует с выходом плазмы материала, нелинейным по поверхностной плотности энергии УКИ. Сверхбыстрый характер эмиссии плазмы подтверждается существенными потерями на эмиссию вложенной энергии уже в течении УКИ накачки и корреляцией с внутриимпульсной динамикой нагрева электронного газа после насыщения межзонных переходов.

3.2 Титан

По сравнению с алюминием, который считается «простым» металлом с преимущественно внутри-зонным оптическим откликом электронного газа в s,p -зонах и демонстрирует сильные межзонные переходы только в узком диапазоне вблизи 800 нм, большинство других – особенно переходных – металлов имеют несравненно более сложный характер зонного спектра и соответствующего отклика в оптическом диапазоне. В частности, в случае титана в настоящее время признано [84], что общее описание его оптических свойств в ближнем ИК (БИК), видимом и УФ-диапазонах имеет известные сложности. В первую очередь, это связано с наличием вблизи уровня Ферми – в s -зоне с низкой плотностью состояний ($g_s \approx 0.5$ эВ⁻¹ на уровне Ферми) [236] – d -зон с высокой плотностью состояний ($g_d \approx 2$ эВ⁻¹), как заполненных (на 0.5 эВ ниже уровня Ферми), так и незаполненных (на 0.1 эВ выше уровня Ферми). В результате, в области энергий фотонов $\hbar\omega > 0.3$ эВ появляется возможность разрешенных межзонных $d \rightarrow s^*$ -переходов из заполненных состояний d -зоны ниже уровня Ферми в свободные состояния вышележащей s^* -

зоны, вероятность которых многократно выше вероятности межзонных $s \rightarrow d^*$ -переходов из заполненных состояний s -зоны ниже уровня Ферми в свободные состояния вышележащей d^* -зоны. Соответственно, в области оптических частот вклад внутризонных переходов (Друде-вклад) ϵ_{intra} в диэлектрическую проницаемость титана ϵ оказывается значительно ниже вклада межзонных переходов ϵ_{inter} (Рисунок 3.9) и, таким образом, материал ведет себя скорее как полупроводник. Поэтому первой из задач является оценка указанных вкладов в УФ-БИК области ($\hbar\omega = 1-6$ эВ).

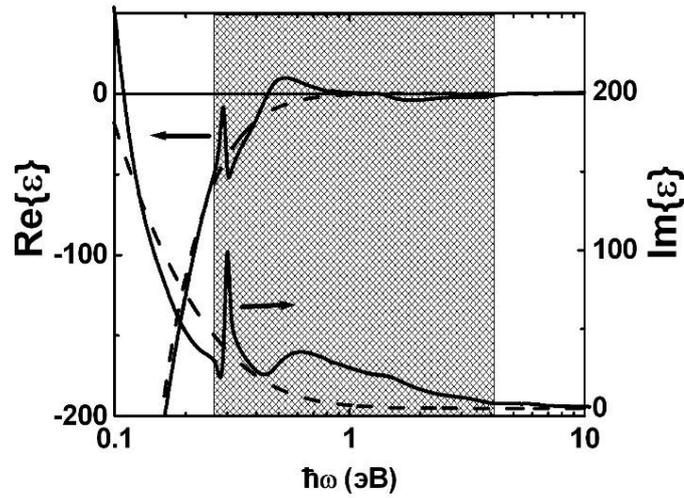


Рисунок 3.9 – Спектральная зависимость реальной ($\text{Re}\{\epsilon\}$) и мнимой ($\text{Im}\{\epsilon\}$) частей диэлектрической проницаемости титана по данным работы [84] (пунктирные кривые – аппроксимации данных зависимостей в рамках модели Друде).

Схемы и методики описанных в этом разделе оптических и электрических коллекторных измерений разрабатывались, а сами эксперименты планировались, выполнялись и интерпретировались непосредственно автором работы. Оптико-эмиссионные исследования свечения факела титана проводились совместно с В.Н. Ледневым и С.М. Першиным (оба – ИОФ РАН) с использованием их оптического спектрометра.

3.2.1 Модель фотовозбуждения и электронной динамики титана

Вклады внутризонных (ϵ_{intra}) и межзонных (ϵ_{inter}) переходов в диэлектрическую проницаемость материала ϵ в видимом и УФ диапазонах, включая соответствующие параметры ω_{pl} и τ_{ee} , определялись с помощью аппроксимации последней в рамках модели Друде в ИК-области ($\hbar\omega < 0.3$ эВ), где переходы между d и s -зонами отсутствуют [84] (Рисунок 3.9). С учетом выражения для времени релаксации τ_{ee} в ферми-жидкости [30]

$$\tau_{ee} = K_{ee}^{-1} \frac{1 + \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right]}{(\pi k_B T_e)^2 + (\hbar\omega)^2}, K_{ee} = \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_{pl}}{128 E_F}, \quad (3.6),$$

общие выражения для Друде-вкладов $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$, $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ в диэлектрическую проницаемость

$$\text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\} = -\frac{\omega_{pl}^2 \tau_{ee}^2}{1 + \omega^2 \tau_{ee}^2}, \text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\} = \frac{\omega_{pl}^2 \tau_{ee}}{\omega(1 + \omega^2 \tau_{ee}^2)}, \quad (3.7)$$

можно записать для «холодной» ферми-жидкости (температура $T_e \approx 0$) в виде полиномов второй и первой степеней с переменной $x = (\hbar\omega)^2$

$$\frac{-1}{\text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}} = \frac{K_{ee}^2}{\omega_{pl}^2} (\hbar\omega)^4 + \frac{1}{(\hbar\omega_{pl})^2} (\hbar\omega)^2, \frac{1}{\omega \text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}} = \frac{K_{ee}}{\omega_{pl}^2} (\hbar\omega)^2 + \frac{1}{K_{ee} (\hbar\omega_{pl})^2}, \quad (3.8),$$

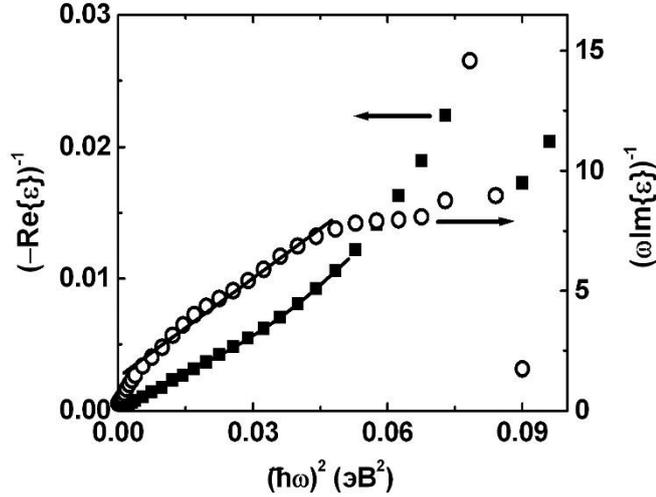


Рисунок 3.10 – Квадратичная и линейная аппроксимации зависимостей $[-\text{Re}\{\varepsilon\}]^{-1} \text{ — } \hbar\omega^2$ и $[\omega \text{Im}\{\varepsilon\}]^{-1} \text{ — } \hbar\omega^2$ в области $\hbar\omega = 0-0.3$ эВ, где практически межзонное поглощение пренебрежимо мало по сравнению с внутризонным [84].

позволяющим непосредственное определение, с использованием известных спектральных зависимостей для $\text{Re}\{\varepsilon\}$ и $\text{Im}\{\varepsilon\}$ [84], плазменной частоты $\omega_{pl} = 3.9 \times 10^{15}$ рад/с и константы электрон-электронного рассеяния $K_{ee} = 4.5 \times 10^{15}$ эВ²/с для невозбужденного материала (Рисунок 3.10). Далее, рассчитав значения $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ и $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ с использованием данных параметров, их вычитанием из величины полной проницаемости ε (Рисунок 3.9) были вычислены межзонные компоненты $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ и $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ в диапазоне $\hbar\omega = 1-6$ эВ.

В ходе воздействия интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов в результате межзонных переходов из d-зоны с высокой плотностью в s-зону с низкой плотностью и заселения

последней имеет место, с одной стороны, насыщение межзонного поглощения, а с другой стороны, увеличение плотности носителей в s -зоне и их плазменной частоты ω_{pl} с одновременным уменьшением времени релаксации τ_{ee} , что в совокупности резко повышает роль внутризонных переходов за счет межзонных. Учет эффекта фотовозбуждения в изменении ε осуществлялся с помощью нормировочных коэффициентов вида $\left(1 - N/N_{inter}\right)$ и $\left(1 + N/N_{intra}\right)$, описывающих, соответственно, процессы насыщения межзонного поглощения ($N \leq N_{inter}$) и увеличения плотности свободных носителей N в s -зоне ($N > N_{intra}$), на которые домножались, соответственно, компоненты ε_{inter} и ε_{intra} . С учетом эффекта насыщения межзонного поглощения плотность фотовозбужденных носителей в s -зоне в зависимости от эффективной (поглощенной) плотности энергии $F_{eff} = [1-R(F)]F$ рассчитывалась согласно кинетическому уравнению

$$\frac{dN}{dt} = \left(\alpha_0 \frac{N_{inter} - N}{N_{inter}} \right) \frac{I_{eff}}{\hbar\omega} \quad (3.9)$$

с решением вида

$$N(F_{eff}) = N_{inter} \left(1 - \exp \left[- \frac{\alpha_0 F_{eff}}{N_{inter} \hbar\omega} \right] \right), \quad (3.10)$$

где α_0 – коэффициент поглощения невозбужденного материала на длине волны возбуждающего лазерного излучения, множитель $\alpha_0(1 - N/N_{inter})$ представляет собой эффективный коэффициент поглощения, а интеграл эффективной интенсивности излучения I_{eff} за время действия лазерного импульса равняется F_{eff} . Калибровочная константа N_{inter} (в общем случае зависящая от длины волны) находилась в виде интегралов g_d - и g_s -компонент электронной плотности состояний

$$N_{inter} = \frac{N_A}{V_M} \int_{-Ed}^{-Eds} g_d(E) dE \approx g_d(-E_{ds}) \Delta_d = \frac{N_A}{V_M} \int_0^{E_s} g_s(E) dE \approx g_s(0) \Delta_s, \quad (3.11)$$

где $N_A \approx 6 \times 10^{23}$ частиц/моль – постоянная Авогадро, $V_M \approx 10.5$ см³/моль – молярный объем фазы титана с гексагональной упаковкой, $-E_d$ – уровень энергии в d -зоне ниже уровня Ферми (последний здесь взят в качестве $E = 0$), $-E_{ds}$ – потолок этой d -зоны относительно уровня Ферми, E_s – уровень энергии в s -зоне выше уровня Ферми, а интервалы интегрирования $\Delta_d = -E_d - (-E_{ds})$, $\Delta_s = E_s$ определялись выражением

$$\Delta_d + E_{ds} + \Delta_s = \hbar\omega, \quad (3.12)$$

в результате, для $g_s(0) \approx 0.5$ эВ⁻¹, $g_d(-E_d) \approx 2$ эВ⁻¹, $\Delta_s \approx 0.7$ эВ и $\Delta_d \approx 0.3$ эВ величина N_{inter} для излучения с $\lambda = 744$ нм составила 3.6×10^{22} см⁻³ (1.3×10^{23} см⁻³ при $\lambda = 248$ нм). В свою очередь, калибровочная константа N_{intra} , связанная с начальной плотностью свободных носителей в s -зоне для невозбужденного титана, оценивалась, исходя из значения его плазменной частоты $\omega_{pl} =$

3.9×10^{15} рад/с, что дало эффективную плотность носителей $N_s/m_s \approx 4 \times 10^{21}$ см⁻³, где m_s – неизвестная масса носителей в s -зоне. Заметим, что в дальнейших расчетах наилучшее согласие с экспериментальными данными было достигнуто при $N_{\text{intra}} \approx 2 \times 10^{21}$ см⁻³, что соответствует $m_s \approx 0.5$.

В результате, диэлектрическая проницаемость ε^* фотовозбужденного титана рассматривалась в виде

$$\varepsilon^* = \text{Re}, \text{Im}\{\varepsilon_{\text{inter}}\} \left(1 - \frac{N}{N_{\text{inter}}}\right) + \text{Re}, \text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\} \left(1 + \frac{N}{N_{\text{intra}}}\right). \quad (3.13)$$

Отметим, что температура ферми-жидкости считалась много меньшей величины лазерного кванта $\hbar\omega(744 \text{ нм}) = 1.7$ эВ, поскольку узкая диэлектрическая щель между d - и s -зонами (точнее, уровнем Ферми в последней) $E_{ds} \approx 0.3$ эВ [84,236] ограничивает рост температуры благодаря ударной ионизации на уровне значений порядка E_{ds} и поэтому влиянием электронной температуры T_e на время релаксации носителей τ_{ee} до полного насыщения межзонного поглощения ($N \leq N_{\text{inter}}$) пренебрегали.

Проведенные расчеты показывают, что при $\lambda_{\text{las1}} = 744$ нм межзонное поглощение (для невозбужденного материала $\alpha_0 = 6.6 \times 10^5$ см⁻¹ [84]) практически исчезает для $F_{\text{eff}} \geq 0.05$ Дж/см² ($F \geq 0.09$ Дж/см²) вместе с соответствующими вкладами в ε^* от $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ и $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ (Рисунок 3.11), тогда как внутризонное поглощение возрастает вместе с $-\text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ и $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$, насыщаясь выше указанного порога. Напротив, при $\lambda_{\text{las3}} = 248$ нм межзонное поглощение (для невозбужденного материала $\alpha_0 = 7.3 \times 10^5$ см⁻¹ [84]) исчезает только для $F_{\text{eff}} > 0.3$ Дж/см² вместе с соответствующими вкладами $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ и $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ в ε^* (Рисунок 3.12), однако, вклады $-\text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ и $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$, связанные с внутризонными переходами, хотя и возрастают при этом многократно (в $N_{\text{inter}}/N_{\text{intra}} \approx 60$ раз при $N_{\text{inter}} \approx 1.3 \times 10^{23}$ см⁻³ и $N_{\text{intra}} \approx 2 \times 10^{21}$ см⁻³), но по абсолютной величине оказываются недостаточными даже для возбуждения поверхностных плазмонов ($\text{Re}\{\varepsilon^*\}, \text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\} > -1$).

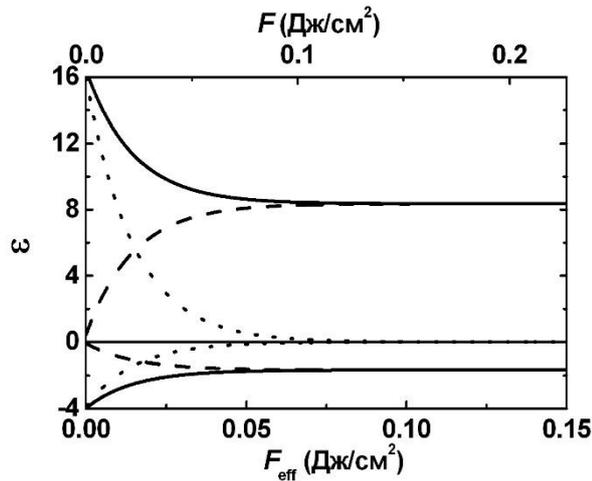


Рисунок 3.11 – Реальная ($\text{Re}\{\varepsilon^*\}$, сплошная кривая в области отрицательных значений) и мнимая ($\text{Im}\{\varepsilon^*\}$, сплошная кривая в области положительных значений) части диэлектрической проницаемости возбужденного титана для $\lambda_{\text{las1}} = 744$ нм с отрицательными вкладами $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ (штриховая кривая) и $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ (пунктирная кривая), а также положительными вкладами $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ (штриховая кривая) и $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ (пунктирная кривая) в зависимости от (эффективной) плотности энергии F (F_{eff}).

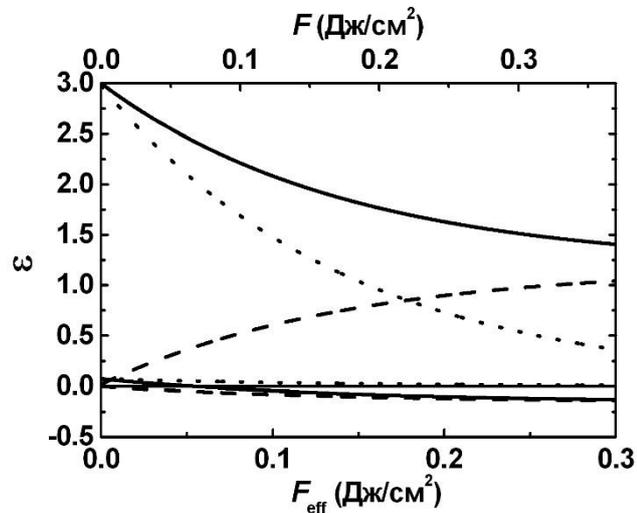


Рисунок 3.12 – Реальная ($\text{Re}\{\varepsilon^*\}$, сплошная кривая в области отрицательных значений вблизи нуля) и мнимая ($\text{Im}\{\varepsilon^*\}$, сплошная кривая в области положительных значений) части диэлектрической проницаемости возбужденного титана для $\lambda_{\text{las3}} = 248$ нм с отрицательными вкладами $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ (штриховая кривая вблизи нуля) и $\text{Re}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ (пунктирная кривая вблизи нуля), а также положительными вкладами $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{intra}}\}$ (штриховая кривая) и $\text{Im}\{\varepsilon_{\text{inter}}\}$ (пунктирная кривая) в зависимости от (эффективной) плотности энергии F (F_{eff}).

3.2.2 Само-отражение УКИ накачки

Экспериментальная зависимость самоотражения импульсов накачки от плотности энергии $R_P(20^\circ, F)$ для $\lambda_{\text{las1}} = 744$ нм (Рисунок 3.13) демонстрирует монотонный спад, характерный не только для титана с его преобладающим межзонным поглощением в оптическом диапазоне, но и для других металлов, в том числе – с преимущественным Друде-откликом (внутризонное поглощение) [15]. Для сравнения, аналогичные зависимости самоотражения импульсов накачки от плотности энергии $R_{P,S}(45^\circ, F)$ на начальном участке показывают сходное монотонное снижение (Рисунок 3.13, вставка). Вместе с тем, моделирование оптических свойств фотовозбужденного титана и, в частности, расчетные кривые $R_P(20^\circ, F)$ (Рис.3.13) и $R_{P,S}(45^\circ, F)$ (Рисунок 3.13, вставка), показывают, что начальный спад отражения титана с ростом уровня его фотовозбуждения связан именно с насыщением межзонного поглощения и оже-рекомбинацией, тогда как последующий спад можно связать с нагреванием ферми-жидкости [37,39].

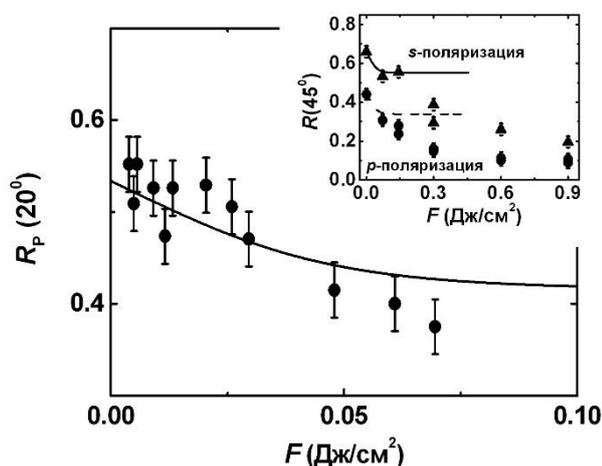


Рисунок 3.13 – Экспериментальные и расчетные зависимости $R_P(20^\circ, F)$ (основной график) для $\lambda_{\text{las1}} = 744$ нм, представленные, соответственно, темными кружками и сплошной кривой. Вставка: аналогичные зависимости $R_{P,S}(45^\circ, F)$ для s - (темные треугольники, сплошная кривая) и p -поляризаций (темные кружки, пунктирная кривая) ИК лазерного излучения.

3.2.3 Эмиссия заряженных частиц

Зависимости эмиссионных сигналов от плотности энергии F (Рисунок 3.14) имеют для титана вид, в общих чертах аналогичный поведению алюминия. В области небольших $F < F_{\text{pl}}$ (пороговое значение выхода плазмы $F_{\text{pl}} \approx 0.07$ Дж/см²), где, согласно данным измерений самоотражения УКИ накачки, происходит и насыщение МЗП (Рисунки 3.11,3.13), эти сигналы имеют электронный характер, подтверждаемый полным подавлением сигнала эмиссии при смене полярности потенциала коллектора на отрицательную, и близкий к линейному характер зависимости $U_e \propto F^{1.1 \pm 0.2}$. Далее, при превышении F_{pl} , когда, как и для алюминия, ожидается

интенсивный нагрев электронного газа на фоне насыщения МЗП, отмечается интенсивный (на протяжении трех-четырех порядков) нелинейный рост эмиссионного сигнала вида $U_e \propto F^\gamma$, где для титана показатель степени γ составляет по величине 2.2 ± 0.2 (Рисунок 3.14), на фоне насыщения коэффициента само-отражения УКИ накачки (Рисунок 3.14).

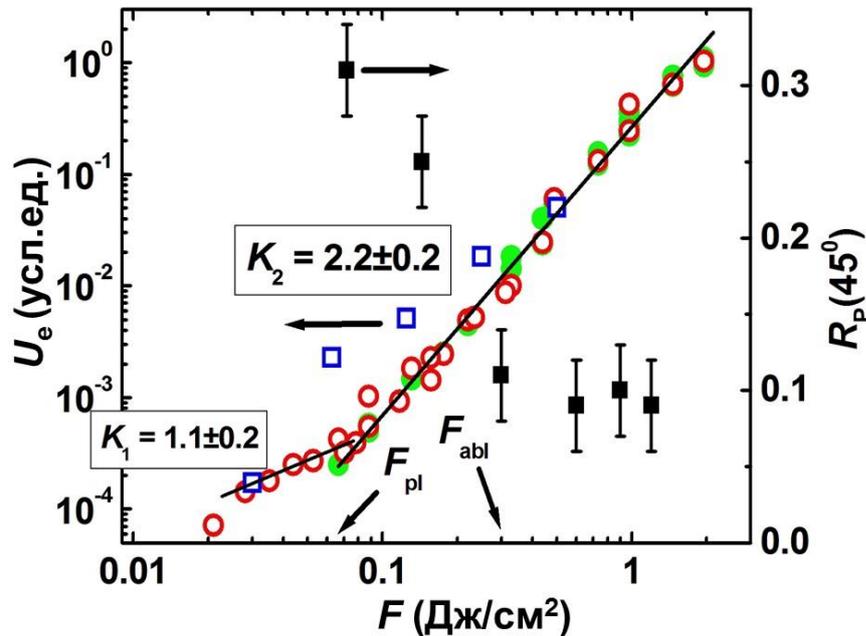


Рисунок 3.14 – (левая ось) Экспериментальные зависимости сигналов электронной (полые красные кружки), ионной (зеленые кружки), ионной (Ti:336нм – полые синие квадраты) эмиссии титана $U_e(F)$ в двойных логарифмических координатах с линейной аппроксимацией первой зависимости с угловыми наклонами $K_{1,2}$. (правая ось) Экспериментальная зависимость коэффициента отражения титана $R_p(45^\circ)$ от F (темные квадраты). Вертикальными стрелками обозначены экспериментально измеренное значение порога плазмо-образования F_{pl} и известные из литературы величины порога одноимпульсной термической абляции титана $F_{abl} \approx 0.28$ и 0.3 Дж/см² [21,223].

Наблюдаемая выраженная корреляция внутриимпульсной динамики нагрева электронного газа после насыщения межзонных переходов с выходом эмиссии плазмы подтверждает сверхбыстрый характер процесса эмиссии зарядов. Характер и амплитуда сигнала эмиссии заряженных частиц в этом режиме практически не менялся при смене полярности коллектора, указывая на присутствие обеих – электронной и ионной – компонент эмиссии U_{emis} . Нелинейный характер эмиссии плазмы в данном режиме сохранялся и при измерениях в вакууме в более широком диапазоне F (Рисунок 3.8). Примечательно, что пороги F_{abl} одноимпульсной термической абляции для титана под действием УКИ оказываются значительно выше или

близкими к $F_{pl} - F_{abl} \approx 0.3 \text{ Дж/см}^2$ [21,223] против $F_{pl} \approx 0.07 \text{ Дж/см}^2$ (Рисунок 3.14). В данных случаях для сравнения рассматривался высокотемпературный механизм абляции в виде гидродинамического плазмо-паро-капельного разлета закритического флюида, а не субкритическая откольная абляция в виде микромасштабных фрагментов оторванного жидкого слоя [46,156-157].

Следует отметить, что исследованный механизм лазерно-плазменной абляции поверхности материалов под действием УКИ ранее выдвигался в виде теоретической гипотезы, но при этом его реализация связывалась с многократно более высокими плотностями энергии $F \sim 10 \text{ Дж/см}^2$ [75]. Между тем, аномалии в энергетических спектрах электронов и ионов – наличие высокоэнергетической ($\sim 1 \text{ кэВ}$) и низкоэнергетической ($\sim 1 \text{ эВ}$) ионной компонент – экспериментально наблюдались в масс-спектрах продуктов фемтосекундной лазерной абляции меди и золота с квазинейтральным характером эмиттированной плазмы, в случае меди – с аналогичным порогом высокоэнергетической компоненты плазмы ($\approx 0.3-0.4 \text{ Дж/см}^2$) и показателем нелинейности выхода частиц (≈ 3) [62].

Поскольку объемная плотность вложения энергии в мишени вблизи порога эмиссии плазмы ($F \geq F_{pl}$) еще не достигает величин $\sim 10 \text{ эВ/атом}$, лазерно-плазменная абляция поверхности незначительна по сравнению с шириной поглощающего слоя ($\sim 10 \text{ нм}$) и практически не проявляется в изменении рельефа поверхности. Напротив, более чувствительная оптическая эмиссионная спектроскопия абляционного факела демонстрирует резкий рост оптической эмиссии частиц плазмы, идентифицируемых как однозарядные ионы титана [224], при нулевой задержке съемки спектра (Рисунок 3.15), уже начиная с F_{pl} . Плазменный характер выхода ионов титана на Рисунке 3.15 (согласно линиям, приведенным [55]) подтверждается сильным непрерывным фоном спектров с столкновительной температурой плазмы $> 1 \text{ эВ}$, а выход эмиссии атомов в спектральной области выше 400 нм имеет рекомбинационный характер.

В отличие от поверхности алюминия с плотностью s- и p-электронов, практически не изменяющейся (без учета эмиссии электронов) при фотовозбуждении УКИ, в случае титана с высокой плотностью сильно связанных d-электронов фотовозбуждение – за счет переноса электронов из d- в s-зоны – очень значительно изменяет плотность свободных носителей в s-зоне. Этот процесс конкурирует с опустошением состояний за счет эмиссии электронов и поэтому разнонаправленные вклады этих процессов довольно трудно оценить. Вместе с тем, некоторые проявления эффекта зарядки поверхности со значительным снижением поверхностной плазменной частоты (поверхностного плазмона), дающее возможность его возбуждения не в УФ, а в видимом и даже ближнем ИК-диапазонах, были отмечены в

исследованиях наномасштабных периодических поверхностных структур на поверхности алюминия и титана в соответствующих режимах экспозиции УКИ [237-239].

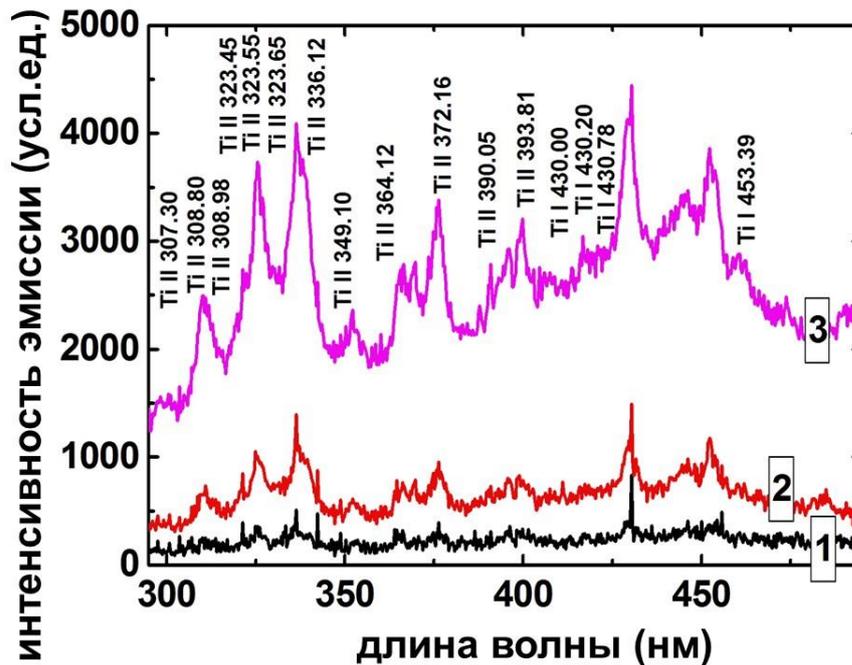


Рисунок 3.15 – Спектры лазерно-плазменного факела при абляции титана при $F \approx 0.06$ (1), 0.125 (2) и 0.25 (3) Дж/см² для нулевой задержке строба длительностью ≈ 10 нс. Отнесение линий сделано согласно данным [224].

3.3 Заключение к главе 3

Сочетание методов самотражения УКИ накачки с эмиссионными исследованиями выхода заряженных частиц для поверхности титана показало, при выраженной аналогии с алюминием, что в области низких поверхностных плотностей энергии УКИ накачки в оптическом отклике материала доминируют межзонные переходы с минимальным нагревом электронного газа, а эмиссия электронов происходит по линейному закону. Напротив, в области высоких значений поверхностной плотности энергии УКИ накачки на фоне насыщения межзонного поглощения оптический отклик материала определяется нагреванием электронного газа, который коррелирует с выходом плазмы материала, нелинейным по поверхностной плотности энергии УКИ. Сверхбыстрый характер эмиссии плазмы подтверждается существенными потерями вложенной энергии на такую эмиссию уже в течении УКИ накачки и корреляцией с внутриимпульсной динамикой нагрева электронного газа после насыщения межзонных переходов, а также наличием сильной ионной компоненты в спектрах оптической эмиссии

факела при поверхностных плотностях энергии УКИ накачки многократно ниже порога термической фрагментационной абляции материал с разлетом закритического флюида.

Наблюдаемый для широкого круга материалов – алюминия, меди, титана, графита [240,241] и кремния (см. главу 4) явление эмиссии электронов ниже порога плазмообразования происходит практически по линейному закону, тогда как выше порога выхода плазмы эмиссия зарядов носит нелинейный характер с показателем степени, варьирующимся от 2 (графит) до 4 (кремний), причем для медной мишени отмечается количественное согласие с данными литературы [62] по порогу и характеру степенной зависимости выхода ионов. Вместе с тем, принципиально важно, что для этого второго – более интенсивного – режима лазерного воздействия была впервые обнаружена корреляция низкорогового выхода электрон-ионной плазмы и насыщения коэффициента отражения УКИ накачки или слабого пробного УКИ от плотности энергии УКИ накачки для всех указанных выше разноплановых материалов – алюминия, меди, титана, кремния, графита. Такая универсальность эффекта связана с достижением высоких электронных температур для таких исходно проводящих и слабопроводящих материалов, что приводит к сильной термо/фотостимулированной эмиссии электронов и зарядению поверхности, снимающемуся в процессе эмиссии квазинейтральной плазмы. При более высокой плотности энергии и пиковой мощности УКИ имеет место начало филаментации в воздухе перед мишенью, приводящее к насыщению сигналов эмиссии плазмы, однако, в вакууме – в безфиламентационном режиме – для более слабых экстрагирующих полей нелинейный по плотности энергии выход плазмы также подтверждается данным коллекторным методом в широком диапазоне F .

Как упоминалось выше, наблюдаемый эффект интенсивной сверхбыстрой эмиссии плазмы под действием УКИ создает новые возможности для сверхбыстрой, наномасштабной по глубине фемтосекундной лазерной абляции материалов в задачах ультрапрецизионной обработки или пробоотбора нанокolicеств вещества мишени при количественном ультрамикрoанализе. С другой стороны, при мгновенной (практически – в масштабе УКИ накачки) лазерно-плазменной абляции поверхности материалов роль транспорта энергии в мишени существенно снижается при более высокой локализации вложенной энергии в области поглощения. Это позволяет осуществлять удаление материала по лазерно-плазменному механизму непосредственно из области оптической фокусировки, в том числе – с учетом порогового характера данного типа абляции ($F > F_{pl}$). Кроме того, обнаруженный лазерно-плазменный режим абляции материалов под действием УКИ заполняет существующую нишу между режимами термо/фотоэлектронной эмиссии фото-возбужденных материалов при низких плотностях энергии УКИ и формирования низкотемпературной абляционной плазмы при высоких плотностях энергии УКИ. Характерно, что оба крайние состояния вещества – твердый проводник с электронной температурой

существенно ниже температуры Ферми T_F , и низкотемпературная плазма с температурой порядка нескольких T_F являются довольно хорошо описанными системами, однако, промежуточное переходное состояние «твердое тело-плазма» обычно описывается экстраполяцией известных зависимостей для одного этих состояний (иначе говоря, интерполяцией зависимостей между этими состояниями). Поэтому, выяснение феноменологической картины отклика материалов на воздействие УКИ в данном режиме является очень важным для построения в будущем целостной универсальной модели.

Таким образом, представленные в данной главе результаты проведенных впервые комплексных экспериментальных исследований интенсивного воздействия УКИ на поверхность металлов в абляционном режиме позволили впервые явным образом изучить реализующиеся в масштабе УКИ накачки ключевые эффекты 1) межзонного поглощения и его насыщения благодаря связанному с поглощением заполнению зон, 2) сверхбыстрой эмиссии электронов и плазмы благодаря быстрому нагреванию носителей при насыщении межзонного поглощения.

Глава 4. Электронная динамика и сверхбыстрые изменения оптических свойств фотовозбужденных полупроводников с сильным межзонным поглощением

В данной главе продолжается рассмотрение сверхбыстрой электронной динамики и связанной с ней сверхбыстрой динамики модуляции линейной оптической компоненты диэлектрической проницаемости на поверхностях полуметаллов и полупроводников, у которых в режиме ФЛА в течение УКИ накачки не только динамически и драматически – на много порядков – меняется плотность носителей, но и, в зависимости от их мгновенной плотности, сама структура зонного спектра (как минимум – сужение зонной щели), что задает положительную обратную связь как для процессов фотовозбуждения, нелинейно ускоряющих рост плотности носителей, так и самой величины сверхбыстрой электронной перенормировки зонного спектра. Для наиболее полного исследования основных процессов оптической и электронной динамики в этих материалах впервые в мире используется комплекс взаимодополняющих время-разрешенных методов измерения отражения самих УКИ накачки и слабых пробных УКИ, задержанных по отношению к УКИ накачки, а также коллекторной методики сбора эмиттированных заряженных частиц. Это позволяет, с одной стороны, проанализировать временные масштабы и механизмы эмиссии заряженных частиц, а с другой стороны, объяснить некоторые особенности модуляции оптических свойств их корреляцией по плотности энергии УКИ с интенсивной эмиссией заряженных частиц. Исследования электронной и оптической динамики полупроводников сопоставляются с результатами теоретического моделирования этих явлений коллегами – в частности, доктором Цветой Апостоловой – из Института ядерной энергии и ядерной энергетики Болгарской академии наук.

4.1 Теллур

Полуметаллы являются примерами узкозонных полупроводников (Рисунок 4.1) с сильной модуляцией диэлектрической проницаемости в ближнем ИК и видимом диапазонах даже слабыми воздействиями различных физических факторов – механических и электрических напряжений, ЭДП и др. В этом смысле они позволяют умеренным, контролируемым воздействием УКИ в линейном режиме количественно исследовать эффекты перенормировки зонной щели без сильного обратного влияния перенормировки на механизм фотогенерации носителей. В частном случае моноэлементных полуметаллов, имеющих, как и все полупроводники, два атома в элементарной ячейке, они поддерживают возбуждение УКИ относительно медленных (субпикосекундных) колебаний подрешеток на частоте центрозонных

оптических фононов (волновое число $q = 0$) [116,118,119,242]. Это позволяет при интерпретации экспериментальных данных по время-разрешенной модуляции отражательной способности сильно-фотовозбужденных полуметаллов с использованием пробных УКИ с длительностью 100 фс экспериментально наблюдать и далее легко разделять сверхбыструю – практически мгновенную в масштабе УКИ с длительностью ~ 100 фс – электронную перенормировку ширины запрещенной зоны (а также зонного спектра в целом) и соответствующую более инерционную, субпикосекундную перенормировку, связанную с электрон-фононным ангармонизмом – например, возбуждение в полупроводниках и полуметаллах когерентных центрозонных оптических фононов (волновое число $q = 0$).

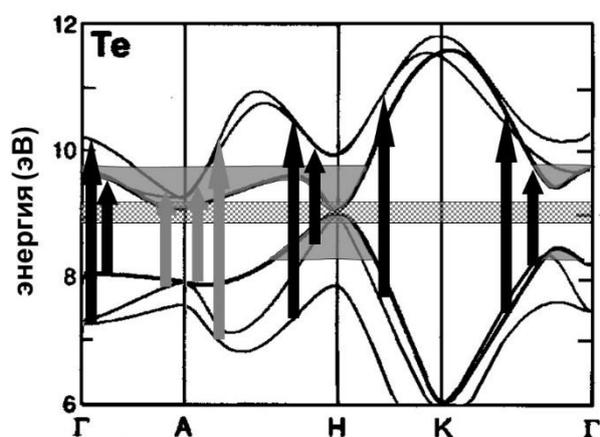


Рисунок 4.1 – Схематичное изображение перенормировки спектра зон VB3 и CB1 в α -Te (по данным [118,243]) и их областей, зондированных при поляризациях $E_{pr||c}$ (серые стрелки) и $E_{pr\perp c}$ (черные стрелки). Короткие и длинные стрелки соответствуют энергиям фотонов 1.65 эВ ($\approx \hbar\omega_{pu}$) и 3.2 эВ, отражая диапазон зондирования. Заполнение валентной зоны и зоны проводимости свободными носителями при $k_B T_{e,h} \approx 0.28$ эВ показано серой штриховкой, а исходная прямая зонная щель в H -точке (0.33 эВ) дана полосой с волнистой штриховкой.

В настоящей работе впервые на примере полуметаллического кристаллического теллура было выполнено такое разделение, количественно оценены их относительные вклады и установлены основные закономерности в зависимости от плотности ЭД-плазмы; дополнительно, были измерены основные параметры электрон-фононного (ЭФ) взаимодействия в субпикосекундном масштабе релаксации материала. Экспериментальные исследования время-разрешенного отражения фотовозбужденного теллура проводились в группе профессора Эрика Мазура (Гарвардский университет, США), обработка, анализ и интерпретация данных выполнены автором настоящей работы.

4.1.1 Время-разрешенное отражение пробных УКИ

Для изучения диэлектрической проницаемости α -Те (монокристалл, выращенный по методу Чохральского) проводились двухугловые (68.4° и 80.4°) исследования пробного отражения с фемтосекундным временным разрешением, используя титан-сапфировый лазер (длина волны – 800 нм, энергия и длительность импульса – 0.5 мДж и 35 фс, частота следования – 1 кГц). S-поляризованный УКИ накачки возбуждал образец при различных величинах поглощенной (с учетом измеренного отражения УКИ накачки) плотности энергии F_{abs} (ниже поглощенного порогового значения для повреждения $F_{\text{th}} = 2.1$ мДж/см²), а p-поляризованный пробный импульс белого света ($\hbar\omega = 1.65\text{--}3.2$ эВ) зондировал абсолютное отражение образца с временным разрешением не хуже 60 фс). При ориентации оптической оси Те, с, перпендикулярно плоскости падения пробного УКИ («обыкновенное» зондирующее и «необыкновенное» возбуждающее электрические поля, $E_{\text{pr}\perp c}$ и $E_{\text{pu}\parallel c}$), определялся спектр «обыкновенной» диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{ord}}(\omega)$ при различных задержках t . При ориентации оптической оси с в плоскости падения пробного УКИ («необыкновенное» зондирующее и «обыкновенное» возбуждающее электрические поля, $E_{\text{pr}\parallel c}$ и $E_{\text{pu}\perp c}$), с учетом известной зависимости $\varepsilon_{\text{ord}}(\omega)$ устанавливалась зависимость «необыкновенной» диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\text{ext}}(\omega)$. Для отрицательных задержек, когда пробный УКИ приходил ранее УКИ накачки, установленные широкополосные спектры $\varepsilon_{\text{ord}}(\omega)$ и $\varepsilon_{\text{ext}}(\omega)$ соответствовали литературным данным [84] и аппроксимировались в рамках модели Друде-Лоренца в виде

$$\varepsilon(\omega) = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_{\text{res}}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}, \quad (4.1)$$

что позволяло установить динамику энергии резонанса (полосы поглощения, ширины зонной щели) $E_{\text{res}} = \hbar\omega_{\text{res}}$ (в равновесии $E_{\text{res,ord}} \approx 2.3$ эВ, $E_{\text{res,ext}} \approx 2.1$ эВ), тогда как ширина резонанса $\hbar\Gamma$ и сила осциллятора $f = Ne^2/\varepsilon_0 m$ рассматривались как подгоночные параметры. Резонансы вне спектра пробного УКИ давали постоянный вклад в действительную часть диэлектрической проницаемости в диапазоне зондирования, так что для их учета константа C была добавлена при аппроксимации $\varepsilon_{\text{ord}}(\omega)$ и $\varepsilon_{\text{ext}}(\omega)$.

Рисунок 4.2 показывает динамику $E_{\text{res,ord}}$ и $E_{\text{res,ext}}$ при $F_{\text{abs}} = 0.85F_{\text{th}}$ по отношению к их равновесным значениям. Каждый из резонансов сразу сдвигается в «красную» область на величину $\Delta E_{\text{res}}(t) = [E_{\text{res}}(t < 0) - E_{\text{res}}(t)]$ при задержках $t \approx 0.1\text{--}0.3$ пс до максимального значения $|\Delta E_{\text{res}}|$ и далее осциллирует с частотой $\Omega < \Omega_0(295 \text{ К})$ (где $\Omega_0(295 \text{ К}) \approx 3.6$ ТГц – частота полностью симметричного оптического A_1 -фотона в α -Те при температуре 295 К [243]), зависящей от времени и плотности энергии УКИ накачки. На Рисунке 4.3 представлены зависимости Ω_{ord} и Ω_{ext} от F_{abs} , установленные путем экстраполяции динамических значений $\Omega_{\text{ord}}(t)$ и $\Omega_{\text{ext}}(t)$ в интервале

$t \approx 0.3$ - 2 пс на момент времени $t \approx 0.1$ пс, которые и будут рассматриваться ниже.

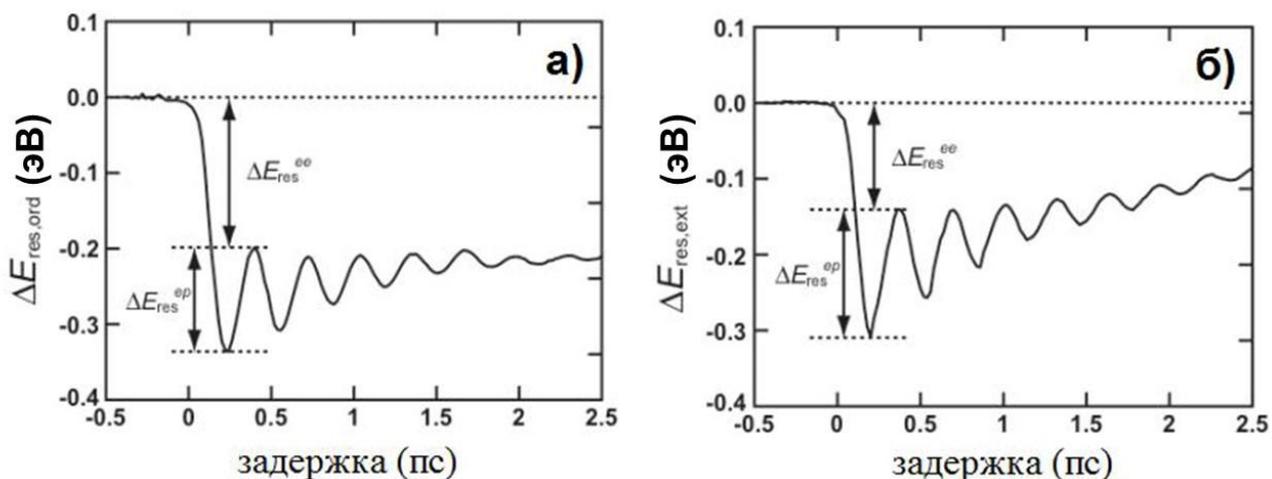


Рисунок 4.2 – Динамические сдвиги $E_{\text{res}}(t)$ в α -Те по отношению к величине $E_{\text{res}}(t < 0)$ (показано горизонтальной пунктирной линией) для ε_{ord} (a) и ε_{ext} (b) при $F_{\text{abs}} = 0.85F_{\text{th}}$. Динамические электронный и фотонный вклады $\Delta E_{\text{res}}^{ee}$ и $\Delta E_{\text{res}}^{ep}$ показаны стрелками.

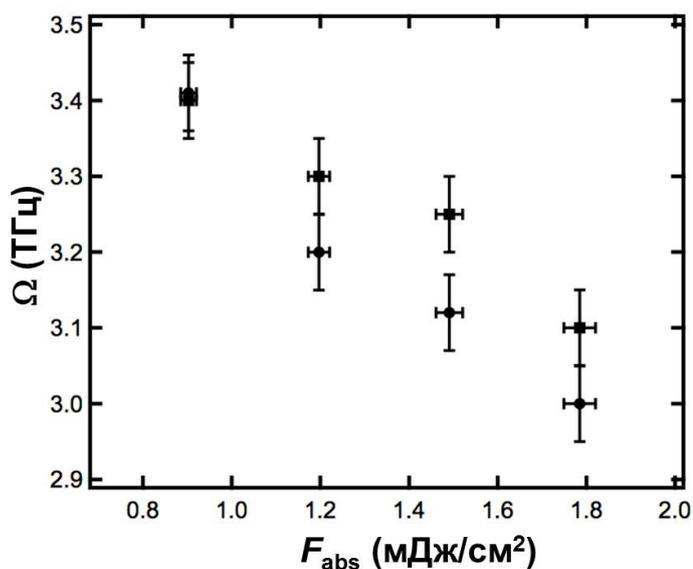


Рисунок 4.3 – Частота A_1 -фонона Ω в α -Те для квази-гармонических сдвигов энергии резонанса в ε_{ord} (круги) и ε_{ext} (квадраты) при задержке $t \approx 0.1$ пс в зависимости от F_{abs} .

Максимальная отрицательная перенормировка («красный» сдвиг) энергии резонансов $|\Delta E_{\text{res}}|$, которая достигается при $t \approx 0.1$ - 0.3 пс, состоит из двух нетепловых вкладов, обусловленных электронным экранированием, обменными и корреляционными эффектами в ЭДП (электронный вклад $|\Delta E_{\text{res}}^{ee}|$) и взаимодействием свободных носителей с оптическим A_1 -фононом через деформационный потенциал (вклад $|\Delta E_{\text{res}}^{ep}|$). Поскольку УКИ накачки ($\tau_{\text{pu}}(\text{FWHM}) \approx 35$ фс)

существенно короче периода колебаний A_1 -фонона ($T_{ph} \approx 0.3-0.4$ пс), т.е. $\tau_{pu}/T_{ph} \ll 1$, начальное квазистатическое смещение ионных подрешеток U_{qs} в точности равняется амплитуде их колебаний U_{osc} относительно нового положения равновесия «смещенного» осциллятора в фотовозбужденном материале ($|U_{qs}| = |U_{osc}|$ [116]), причем полное смещение $U(t) = U_{qs}(t) + U_{osc}(t)$. Тогда, квазистатический сдвиг $|\Delta E_{res}^{qs}|$ равняется по амплитуде величине осцилляций $|\Delta E_{res}^{osc}|$ (вместе $\Delta E_{res}^{qs}(t) + \Delta E_{res}^{osc}(t) = \Delta E_{res}^{ep}(t)$), тогда как педестал кривых $\Delta E_{res}(t)$ на Рисунке 4.2 соответствует быстрой электронной компоненте $\Delta E_{res}^{ee}(t)$. Время отклика электронной подсистемы оценивается в 50 фс и сливается с квазистатическим фононным вкладом в $\Delta E_{res}(t)$, обеспечивая его гладкий, монотонный спад. Такое разделение $|\Delta E_{res}|$ на электронную и решеточную компоненты обосновано теоретически [25], демонстрируя важность обоих – электронного и решеточного – вкладов в перенормировку зонного спектра в полупроводниках. Заметим, что вклад ЭДП в модуляцию ϵ_{ord} и ϵ_{ext} для фотовозбужденного α -Те незначителен в пределах нашей ошибки измерений.

Существенно, что для сложной структуры вырожденных верхней валентной зоны VB3 (неподеленная пара p -электронов) и нижней зоны проводимости CB1 (антисвязывающие p -состояния) с тремя подзонами в каждом случае [243] (Рисунок 4.1), величины $|\Delta E_{res}^{ee}|$ и $|\Delta E_{res}^{ep}|$ представляют собой средние сдвиги индивидуальных подзон по их совокупностям VB3, CB1 и по k -пространству. В результате, можно рассматривать $|\Delta E_{res}^{ep}| = \sum_{k'} [|\Delta E_{VB3,k'}^{ep}| + |\Delta E_{CB1,k'}^{ep}|] = \sum_{k'} \{|V_{VB3,k'}| + |V_{CB1,k'}|\} \cdot (|U_{qs}| + |U_{osc}|) = |V_{CV,k}| \cdot (|U_{qs}| + |U_{osc}|)$ и $|\Delta E_{res}^{ee}| = \sum_{k'} [|\Delta E_{VB3,k'}^{ee}| + |\Delta E_{CB1,k'}^{ee}|]$, где величины k' представляют характерные области k -пространства, зондируемые «обычным» и «необычным» импульсами, а величины $|V_{VB3,k'}|$, $|V_{CB1,k'}|$ и $|V_{CV,k}|$ представляют собой средние оптические потенциалы деформации (ОПД) – для валентной зоны, зоны проводимости и суммарный.

4.1.2 Модель электрон-фононного взаимодействия

Электрон-фононное (ЭФ) взаимодействие через потенциал деформации рассматривается как основной процесс, вызывающий структурные искажения при переходах «металл-диэлектрик» Пайерлса [244]. Основной причиной тут является то, что этот тип взаимодействия менее чувствителен к ЭДП экранированию, чем взаимодействие Фрелиха между свободными носителями и ИК-активными фононами [245-247], особенно в сильно-коррелированном состоянии вблизи перехода «металл-диэлектрик». В результате, для плотностей ЭДП $\rho_{eh} > 10^{21}$ см⁻³ только центрозонные (волновое число $q=0$) КР-активные A_1 и потенциально КР-активные $E_{1,2}$ [247] оптические фононные моды могут когерентно возбуждаться в α -Те УКИ накачки через деформационный потенциал как смещения ионных подрешеток или «когерентные фононы»

[116]. При таких плотностях ЭДП, из-за экранировки импульсное КР света неэффективно для возбуждения длинноволновых когерентных оптических фононов с $q \neq 0$, как того требуют законы сохранения энергии и импульса [248].

Взаимодействие фононов с электронами через деформационный потенциал описывается гамильтонианом Фрелиха [117,249], который при адаптации для когерентных оптических фононов с $q=0$ имеет вид

$$H_{\text{Frolich}} = \sum_{\alpha\beta k} \varepsilon_{\alpha\beta k} c_{\alpha k}^+ c_{\beta k} + N_0 \hbar \Omega_0 b_0^+ b_0 + \sum_{\alpha\beta k} M_{\alpha\beta k} (b_0^+ + b_0) c_{\alpha k}^+ c_{\beta k}. \quad (4.2)$$

Здесь первое слагаемое описывает полную энергию электронной подсистемы как сумму диагональных членов с энергиями частиц $\varepsilon_{\alpha k}$ в зоне α и числами заполнения $n_{\alpha k} = c_{\alpha k}^+ c_{\alpha k}$, где $c_{\alpha k}^+$ и $c_{\alpha k}$ – операторы вторичного квантования для рождения и аннигиляции [249]. Недиagonальные элементы представляют реальные или виртуальные электронные переходы между зонами α и β с энергией перехода $\varepsilon_{\alpha\beta k} = \varepsilon_{\alpha k} - \varepsilon_{\beta k}$. Второе слагаемое описывает полную энергию когерентных оптических фононов с энергией $\hbar \Omega_0$ и фононными операторами вторичного квантования для рождения и аннигиляции b_0^+ и b_0 . N_0 – калибровочная константа, учитывающая число элементарных ячеек с шестью трехвалентными атомами Те (в каждой ячейке) в фотовозбужденной области образца. Наконец, третье слагаемое представляет ЭФ взаимодействие с гамильтонианом $H_{\text{DP}} = H_{\text{Frolich}} - H_0$ и диагональными/недиагональными элементами $M_{\alpha\beta k} = 2^{1/2} V_{\alpha\beta k} \cdot U_0$, причем первые два слагаемых в выражении 4.2 как раз представляют гамильтониан H_0 . ОПД $V_{\alpha\beta k}$ является матричным элементом фурье-представления компоненты экранированного ионного потенциала, связанного с когерентным оптическим фононом, $U_0 = [h/(8\pi^2 \mu \Omega_0)]^{1/2}$ – амплитуда нулевых колебаний, а $\mu = M/3$ – приведенная масса полносимметричного оптического A_1 -фонона в α -Те с атомной массой M и тремя атомами в элементарной ячейке.

Последнее слагаемое в выражении 4.2 описывает также перенормировку энергии носителей и соответствующих зон при возбуждении когерентных колебаний решетки через оптический потенциал деформации. В соответствии с теорией возмущений, перенормировка зонной щели и генерация когерентных фононов представляются диагональным вкладом первого порядка в полную энергию системы E

$$E_1 = \langle \dots, n_{\alpha k}, \dots, n_0 + 1 | H_{\text{DP}} | \dots, n_{\alpha k}, \dots, n_0 \rangle = \sqrt{n_0 + 1} \sum_{\alpha k} M_{\alpha k} n_{\alpha k}, \quad (4.3)$$

для состояний $\langle \dots, n_{\alpha k}, \dots, n_0 + 1 |$ and $|\dots, n_{\alpha k}, \dots, n_0 \rangle$ в пространстве чисел заполнения $n_{\alpha k}$ и n_0 (или $n_0 + 1$) для электронных и фононных состояний, соответственно. Полная энергия равняется $E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots$, где E_i – вклады разных порядков малости, а $E_0 = \sum \varepsilon_{\alpha k} n_{\alpha k} + N_0 n_0 \hbar \Omega_0$.

Дифференцируя $E=E_0+E_1$ по n_0 и приравнявая производную нулю (условие механической устойчивости), найдем

$$\sqrt{n_0+1} = -\frac{\sum_{\alpha k} M_{\alpha k} n_{\alpha k}}{2N_0 h\Omega_0}, \quad (4.4)$$

где произведение $2^{1/2}(n_0+1)^{1/2} \cdot U_0$ определяет полную амплитуду колебаний подрешеток U_{full} , которая равняется квазистатическому смещению U_{qs} в новое положение квази-равновесия фотовозбужденного материала. С помощью выражений 4.3 и 4.4 перенормировка энергии носителя (электрона или дырки) в зоне α , $\Delta\varepsilon_{\alpha k} = (\partial E_1 / \partial n_{\alpha k})$, имеет вид

$$\Delta\varepsilon_{\alpha k} = M_{\alpha k} \sqrt{n_0+1} = -\frac{M_{\alpha k} \sum_{\beta k'} M_{\beta k'} n_{\beta k'}}{2N_0 h\Omega_0}, \quad (4.5)$$

а перенормировка зонного спектра равна $\Delta\varepsilon_{\alpha\beta k} = \Delta\varepsilon_{\alpha k} - \Delta\varepsilon_{\beta k}$. В α -Те, в соответствии с теорией групп, данное взаимодействие свободных носителей и полносимметричного оптического A_1 -фонона перенормирует все зоны пропорционально их диагональным матричным элементам электрон-фононного взаимодействия $M_{\alpha k}$. Это имеет место, поскольку прямое произведение неприводимых представлений Γ_i , характеризующих эти зоны, и единичного неприводимого представления фонона A_1 всегда содержит эти представления $-\Gamma_i \otimes A_1 = \Gamma_i$. Другой важный вклад в перенормировку зонного спектра при плотностях $N_{e,h} > 10^{21} \text{ см}^{-3}$ происходит от электронных эффектов экранирования и обменно-корреляционных взаимодействий [25].

Во втором порядке теории возмущений деформационное ЭФ взаимодействие определяет перенормировку частоты оптического фонона Ω_0 через когерентное рассеяние носителей на фононах в промежуточные электронные состояния с последующим перерассеянием назад без изменения электронных и фононных чисел заполнения [248]. Согласно [248] вклад второго порядка E_2 в E для A_1 -фонона имеет вид

$$E_2 = N_0 \left\langle \dots, n_{\alpha k}, \dots, n_0 \middle| H_{\text{DP}} (E_0 - H_0)^{-1} H_{\text{DP}} \middle| \dots, n_{\alpha k}, \dots, n_0 \right\rangle \approx 2n_0 \sum_{\alpha \neq \beta, k} \frac{|M_{\alpha\beta k}|^2 n_{\alpha k}}{\varepsilon_{\alpha\beta k}} + \sum_{\alpha \neq \beta, k} \frac{|M_{\alpha\beta k}|^2 n_{\alpha k} (1 - n_{\beta k})}{N_0 \varepsilon_{\alpha\beta k}}. \quad (4.6)$$

Тогда, дифференцируя $E=E_0+E_1+E_2$ по n_0 с учетом ур.(4.3,4.4), находят перенормировку энергий фононов

$$h\Omega \approx h\Omega_0 + 2 \sum_{\alpha \neq \beta, k} \frac{|M_{\alpha\beta k}|^2 n_{\alpha k}}{\varepsilon_{\alpha\beta k} N_0}, \quad (4.7)$$

где возможные переходы $\alpha \rightarrow \beta$ регулируются правилами отбора по симметрии $\Gamma_i \otimes A_1 = \Gamma_i$ (см. выше) и характеризуются набором недиагональных матричных элементов $M_{\alpha\beta k}$, связанных с недиагональными (межзонными) ОПД. Относительные вклады различных переходов зависят от

знака и величины соответствующих энергий $\varepsilon_{\alpha\beta k}$, а также плотности фотовозбужденных носителей (ЭДП).

Таким образом, выше были впервые выведены аналитические выражения для фононной перенормировки ширины запрещенной зоны и плазменного размягчения когерентного оптического фонона с факторами пропорциональности, включающими внутризонные и межзонные ОПД. В следующем разделе эти выражения будут использованы для интерпретации экспериментальных данных по фононной перенормировке ширины запрещенной зоны и плазменного размягчения когерентного оптического фонона с определением величин конкретных ОПД в α -Те.

4.1.3 Оценки электронной плотности и температуры

С целью осуществить количественную интерпретацию экспериментальных зависимостей $|\Delta E_{\text{res}}(F_{\text{abs}})|$ и $\Omega_{\text{ord,ext}}(F_{\text{abs}})$ и определить соответствующие значения внутри- и межзонных оптических потенциалов деформации в α -Те, плотность ЭДП ρ_{eh} была рассчитана в скин-слое глубиной δ_{pr} в зависимости от F_{abs} .

В этих расчетах мы учитывали, что энергия фотона УКИ накачки с длиной волны 800 нм (1.55 эВ) в несколько раз превышает минимальную прямую зонную щель α -Те, $E_{\text{g,H}} \approx 0.33$ эВ [243], фотогенерируя «горячие» электроны и дырки, соответственно, в зонах VB3 и CB1. Релаксация «горячих» носителей происходит через двухчастичную ударную ионизацию со скоростями, сопоставимыми с таковыми для релаксации и термализации в ЭДП с экранированным кулоновским взаимодействием носителей $e, h-e, h$ [87]. Обратный процесс оже-рекомбинации происходит значительно медленнее (на суб-пикосекундном масштабе времени) при умеренных величинах $\rho_{\text{eh}}/N_{\text{v}}$, где $N_{\text{v}} = 1.8 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ – полная плотность валентных электронов в α -Те. Более того, сверхбыстрые электронная и фононная перенормировки ширины запрещенной зоны, наблюдаемые в материале при $t \geq 0.05$ пс (Рисунок 4.2) могут дополнительно усилить ударную ионизацию. В результате, электроны (дырки) оказываются термализованными в течение УКИ накачки с единственной температурой ЭДП $T_{\text{e,h}}$ и занимают самые нижние (верхние) минимумы (максимумы) в точках A и H зоны проводимости (валентной зоны) (Рисунок 4.1) с учетом перенормировки.

Величины ρ_{eh} были рассчитаны в зависимости от F_{abs} , используя балансовые уравнения для энергии и числа частиц

$$E_{\text{abs}}(F_{\text{abs}}) = \frac{F_{\text{abs}}}{\delta_{\text{pu}}^*} = \int_{-\infty}^{\mu} \varepsilon D_h(\varepsilon) f_{\text{FD}}(\varepsilon, T_{\text{e,h}}) d\varepsilon + \int_{\mu}^{+\infty} \varepsilon D_e(\varepsilon) f_{\text{FD}}(\varepsilon, T_{\text{e,h}}) d\varepsilon, \quad (4.8)$$

$$\rho_{\text{eh}}(F_{\text{abs}}) = \int_{-\infty}^{\mu} D_h(\varepsilon) f_{\text{FD}}(\varepsilon, T_{\text{e,h}}) d\varepsilon + \int_{\mu}^{+\infty} D_e(\varepsilon) f_{\text{FD}}(\varepsilon, T_{\text{e,h}}) d\varepsilon,$$

где E_{abs} – поглощенная объемная плотность энергии (Дж/см³) в α -Те, $\delta_{\text{pu}}^* = \delta_{\text{pu}} \cdot \delta_{\text{dif}} / (\delta_{\text{pu}} + \delta_{\text{dif}})$ – эффективная глубина вложения энергии с учетом глубины поглощения излучения накачки δ_{pu} и глубины амбиполярной диффузии ЭДП $\delta_{\text{dif}} \approx (D_{\text{dif}} \cdot t)^{1/2}$ с коэффициентом диффузии D_{dif} , $D_{\text{e,h}}(\varepsilon)$ – распределения плотности состояний для электронов (дырок) с энергиями ε выше уровня Ферми μ в точке H , а $f_{\text{FD}}(\varepsilon, T_{\text{e,h}})$ – распределения Ферми-Дирака по состояниям для носителей в соответствующих зонах.

В ходе расчетов первое уравнение (4.8) решалось для $T_{\text{e,h}}(F_{\text{abs}})$ с помощью метода наименьших квадратов. Для почти симметричных распределений плотности состояний $\{D_{\text{e,h}}(\varepsilon)=0$ при $|\varepsilon| \leq E_{\text{g,H}}/2$ и $D_{\text{e,h}}(\varepsilon) \approx 5 \cdot 10^{22} \varepsilon / (\text{эВ}^2 \cdot \text{см}^3)$ при $E_{\text{g,H}}/2 \leq |\varepsilon| \leq 1$ эВ [243]}, уровень Ферми μ можно выбрать точно в середине зонной щели в точке H с $E_{\text{g,H}} \approx 0.33$ эВ. Максимальная нетепловая (электронная и когерентная фононная) перенормировка ширины зон VB3 и CB1 (примерно – $|\Delta E_{\text{res}}^{ee}| + |\Delta E_{\text{res}}^{ep}|$) считалась создающее симметричное сужение щели в точке H , сдвигая распределения плотности состояний для электронов (дырок) к уровню Ферми на одинаковую величину $[|\Delta E_{\text{res}}^{ee}| + |\Delta E_{\text{res}}^{ep}|]/2$.

При условиях возбуждения $E_{\text{pu}} \perp c$, т.е. для «обычного» УКИ накачки и «необычного» пробного УКИ (Рисунок 4.1), величины $k_{\text{B}}T_{\text{e,h}}$ были рассчитаны как функция F_{abs} (Рисунок 4.4), используя $\delta_{\text{pu}}^* \approx \delta_{\text{pu}}(800 \text{ нм}) \approx 60 \text{ нм}$ для показателя преломления теллура $n_{\text{pu}} = n_{\text{ord}}(800 \text{ нм}) = 5.84 + 1.06i$ [84]. В то же время, $\delta_{\text{dif}} \approx 10\text{-}30 \text{ нм}$ для $D_{\text{dif}} = 6\text{-}40 \text{ см}^2/\text{с}$ [118,243] и $t \approx 0.1\text{-}0.3 \text{ пс}$, а эффективная глубина зондирования $\delta_{\text{pr}}^* \sim \delta_{\text{pr}}(600 \text{ нм}) \approx 10 \text{ нм}$ для $n_{\text{pr}} = n_{\text{ext}}(600 \text{ нм}) = 5.76 + 4.92i$ [84], следовательно, для $\delta_{\text{pu}}^* \gg \{\delta_{\text{dif}}, \delta_{\text{pr}}^*\}$ зондирование происходит в однородно-возбужденном поверхностном слое α -Те. Затем, с помощью зависимости $k_{\text{B}}T_{\text{e,h}}(F_{\text{abs}})$, зависимость $\rho_{\text{eh}}(F_{\text{abs}})$ (Рисунок 4.4) была получена из второго уравнения (4.8).

Рассчитанные значения $k_{\text{B}}T_{\text{e,h}}$ (Рисунок 4.4) качественно согласуются с их оценками и представляют верхний предел тепловых энергий носителей в условиях ударной ионизации, $k_{\text{B}}T_{\text{e,h}} \approx 1/2(E_{\text{g,H}} - |\Delta E_{\text{res,ext}}^{ee}| - |\Delta E_{\text{res,ext}}^{ep}|) + \varepsilon_{\text{e,h}}^{\text{eff}}$, где $\varepsilon_{\text{e,h}}^{\text{eff}}$ – зависящий от ρ_{eh} «синий» сдвиг Бурштейна-Мосса для зоны проводимости и валентной зоны [250]. Данные значения $k_{\text{B}}T_{\text{e,h}}$, изменяющиеся в интервале 0.2-0.3 эВ, отличаются от отдельных электронной ($k_{\text{B}}T_{\text{e}}$) и дырочной ($k_{\text{B}}T_{\text{h}}$) температур порядка 0.4 эВ, ожидаемых в теоретической работе [118], и от величины 0.05 эВ, в действительности использованной в той работе. Более того, в противоречие с выводами [118]

(отсутствие влияния электронной температуры при постоянной величине ρ_{eh}), в узкозонном α -Te величина $k_B T_{e,h}$ регулирует плотность ЭДП через механизм ударной ионизации (Рисунок 4.4) и поэтому существенно влияет на параметры ЭФ взаимодействия через ОПД – например, величину перенормировки зонной щели или размягчение оптического фонона. Для полученных в настоящей работе значений $k_B T_{e,h}$ почти 90% возбужденных носителей заселяют энергетический диапазон в 0.5-0.7 эВ вблизи краев зон CV1 и VB3 в α -Te, в основном – подзоны вблизи главных точек высокой симметрии (Γ , A, H) первой зоны Бриллюэна (Рисунок 4.1).

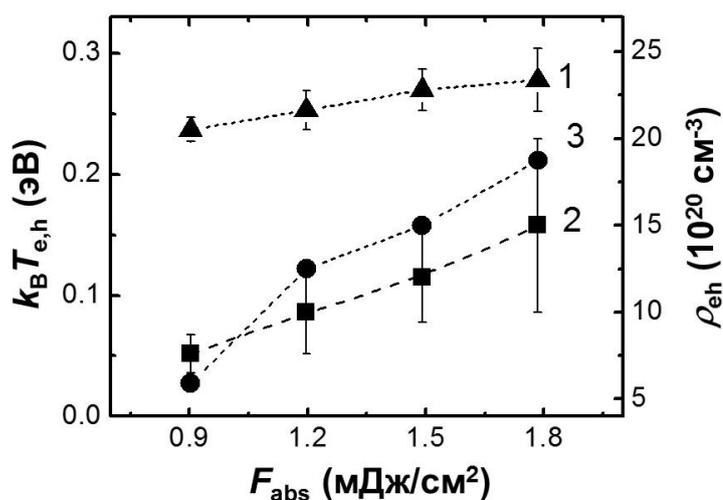


Рисунок 4.4 – Расчетная тепловая энергия носителей $k_B T_{e,h}$ в зависимости от F_{abs} (кривая 1) при «обычных» условиях накачки (левая ось); плотность ЭДП ρ_{eh} как функция F_{abs} (правая ось): кривые 2,3 – для «обычных» и «необычных» условий накачки (см. детали в тексте). Ошибки показаны для $k_B T_{e,h}$ и ρ_{eh} («обычная» накачка).

С другой стороны, при возбуждении α -Te «необычным» УКИ накачки ($E_{pu||c}$) и зондировании «обычным» пробным УКИ ($E_{pr\perp c}$) (Рисунок 4.1) прямые расчеты $k_B T_{e,h}$ и ρ_{eh} как функции F_{abs} становятся недостаточно точными из-за значительного влияния амбиполярной диффузии ($\delta_{dif} \approx 10$ -30 нм для $D_{dif} = 6$ -40 см²/с [118] и $t \approx 0.1$ -0.3 пс) на начальное распределение поглощенной энергии E_{abs} в поверхностном слое толщиной $\delta_{pu}(800 \text{ нм}) \approx 22 \text{ нм}$ при $n_{pu} = n_{ext}(800 \text{ нм}) = 6.73 + 2.89i$ [84]. Значительное влияние диффузии ЭДП в данном случае иллюстрируется зависимостями $\Omega_{ord}(F_{abs})$, $\Omega_{ext}(F_{abs})$ на Рисунке 4.3, демонстрирующими близкие значения Ω при возбуждении образца «обычными» ($\delta_{pu} \approx 60 \text{ нм}$) и «необычными» ($\delta_{pu} \approx 20 \text{ нм}$) УКИ накачки. Это означает – в силу линейного соотношения между частотой оптического фонона Ω_{ord} , Ω_{ext} и ρ_{eh} на субпикосекундном масштабе (см. выражение 4.6 и теоретический результат [118]), что плотности

ЭДА в обеих геометриях возбуждения для аналогичных величин F_{abs} достаточно близки. Тем не менее, поскольку эффект размягчения частоты оптического фона зависит от общей плотности ЭДП в данной зоне, а не условий ее возбуждения, более точно величины ρ_{eh} для условий возбуждения «необычным» УКИ накачки можно оценить с использованием зависимости $\Omega_{\text{ext}}(\rho_{\text{eh}})$ на Рисунке 4.5, полученной при накачке «обычным» УКИ, чтобы найти значения ρ_{eh} , отвечающие известным экспериментальным величинам Ω_{ord} при возбуждении «необычным» УКИ. Итоговые величины ρ_{eh} даны в зависимости от F_{abs} на Рисунке 4.4. Также заметим, что в геометрии с «необычным» УКИ накачки и «обычным» зондирующим УКИ глубины поглощения возбуждающего и пробного излучения ($\delta_{\text{pu}}(800 \text{ нм}) \approx 22 \text{ нм}$ и $\delta_{\text{pr}}^* \sim \delta_{\text{pr}}(540 \text{ нм}) \approx 12 \text{ нм}$ при $n_{\text{pr}} = n_{\text{ord}}(540 \text{ нм}) = 4.62 + 3.69i$ вблизи пика $E_{\text{res,ord}}$ с длиной волны $\lambda(2.3 \text{ эВ}) \approx 540 \text{ нм}$ [84]) близки, так что пробный УКИ зондирует неоднородно-возбужденный слой. Это приводит к пространственному усреднению измеряемых параметров, по сравнению с второй геометрией измерений.

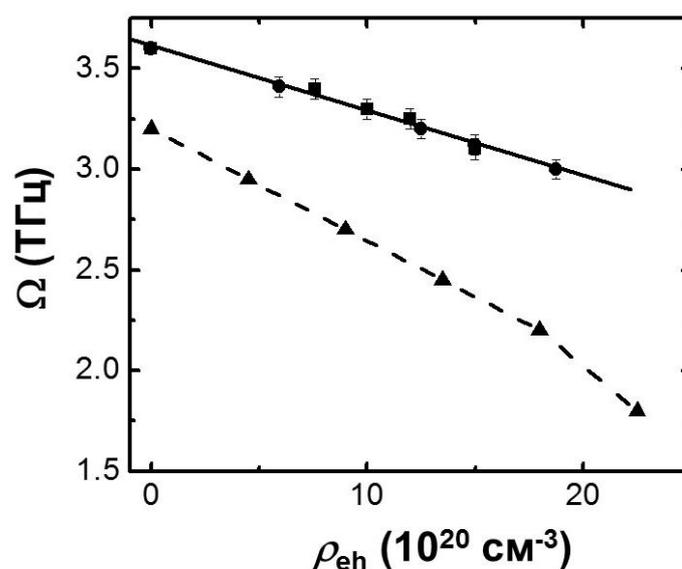


Рисунок 4.5 – Данные Рисунка 4.3, представленные в зависимости от ρ_{eh} : Ω_{ext} (квадраты) и Ω_{ord} (круги), сплошная линия – линейная аппроксимация всего набора данных (для сравнения дана пунктирная кривая с треугольниками – данные работы [118]). Значения Ω_{ext} и Ω_{ord} при $\rho_{\text{eh}} = 0$ взяты равными $\Omega_0(295 \text{ К}) \approx 3.6 \text{ ТГц}$ [243].

4.1.4 Оценки параметров электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия

Динамические сдвиги $\Delta E_{\text{res,ext}}(t)$ энергии резонанса $E_{\text{res,ext}} \approx 2.1 \text{ эВ}$ для мнимой части ϵ_{ext} отражают динамическое изменение ширины щели между зонами CV1 и VB3 около точки A в α -Te (Рисунок 4.1). Максимальные значения $|\Delta E_{\text{res,ext}}|$ разделяются на компоненты $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{ee}}|$,

$|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{osc}}|$ и $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}|$, где $|\Delta E_{\text{res,ext}}| = |\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{ee}}| + |\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{osc}}| + |\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}|$ и $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{osc}}| = |\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}|$, приведенные на Рисунке 4.6 в зависимости от «естественной» переменной ρ_{eh} , используя кривые $\rho_{\text{eh}}(F_{\text{abs}})$ на Рисунке 4.4. Приведенные величины $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{ee}}|$ – порядка 0.05-0.12 эВ для плотностей ЭДП в интервале $(7-15) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ – полуколичественно согласуются с теоретическими предсказаниями для электронной перенормировки зонной щели в GaAs и Si (порядка $\Delta E_{\text{g}}^{\text{ee}} \sim 0.1$ эВ при $\rho_{\text{eh}} \sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [25]). Кроме того, кривая $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{ee}}(\rho_{\text{eh}})|$ на Рисунке 4.6 показывает угловой наклон K^{ee} , согласующийся с теоретическим предсказанием [25] для плазма-индуцированной перенормировки щели фотовозбужденного GaAs при $\rho_{\text{eh}} \geq 10^{21} \text{ см}^{-3}$ через экранированные обменные взаимодействия носителей. В нашем случае, величина $K^{\text{ee}} = [0.95 \pm 0.03] \cdot 10^{-22} \text{ эВ} \cdot \text{см}^3$ показывает, согласно случаю GaAs [25], что при уровне возбуждения в 5% от полной плотности валентных электронов N_{v} в α -Te [$\rho_{\text{eh}}(5\%) \approx 1 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$] можно ожидать 50%-ной перенормировки ширины средней прямой щели VB3-CB1 в точке A ($\langle E_{\text{g},k \approx A} \rangle \approx E_{\text{res,ext}} \approx 2$ эВ) благодаря эффектам электронного экранирования и обменно-корреляционного взаимодействия. Дальнейшее увеличение ρ_{eh} для GaAs дает противоположный эффект, когда щели начинают открываться назад из-за электростатического отталкивания носителей [25] (Рисунок 1.2), что подчеркивает, что полная перенормировка зонной щели в сильно фото-возбужденных полупроводниках возможна только с учетом ЭФ взаимодействия через деформационный потенциал.

Напротив, динамические сдвиги $\Delta E_{\text{res,ord}}(t)$ для ε_{ord} с $E_{\text{res,ord}} \approx 2.3$ эВ отражают среднюю перенормировку зонной щели по всему k -пространству первой зоны Бриллюэна α -Te, исключая точку A, т.е. в точках Γ , H , L и M (Рисунок 4.1) [118]. Электронная компонента перенормировки $|\Delta E_{\text{res,ord}}^{\text{ee}}|$ как функция ρ_{eh} (Рисунок 4.6) представляется линейной зависимостью с угловым наклоном $K^{\text{ee}} \approx 0.99 \cdot 10^{-22} \text{ эВ} \cdot \text{см}^3$, практически совпадающей с линейной зависимостью $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{ee}}(\rho_{\text{eh}})|$. Отсюда можно сделать несколько новых важных заключений: *i*) электронная перенормировка в α -Te изотропна и однородна (по крайней мере, для зондированных состояний с щелью $E_{\text{g}} \approx 1.5-3.2$ эВ) в силу высокой симметрии межэлектронных взаимодействий (также, согласно предсказаниям теории [25]), *ii*) описанная выше процедура оценки ρ_{eh} для возбуждения образца «необычным» УКИ справедлива. Важно, что данные зависимости $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{ee}}(\rho_{\text{eh}})|$ и $|\Delta E_{\text{res,ord}}^{\text{ee}}(\rho_{\text{eh}})|$ представляют собой первые экспериментальные измерения электронной перенормировки зонного спектра в зависимости от ρ_{eh} в α -Te и других полупроводниках, стимулируя дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования многоэлектронных эффектов в таких материалах.

Квазистатическая фононная компонента $|\Delta E_{\text{res,ext}}|$, представленная на Рисунке 4.6 кривой $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})|$, демонстрирует линейный рост с увеличением ρ_{eh} , предсказываемый выражениями

(4.4,4.5). Ее наклон $K^{ep} = (0.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-22}$ эВ·см³ близок к величине K^{ee} , подтверждая важность ЭФ взаимодействия при перенормировке в точке А для α -Те. Согласно этой величине K^{ep} , когерентные оптические фононы обеспечивают 50%-ную перенормировку средней VB3–CB1 щели в точке А, $\langle E_{g,k \approx A} \rangle$, также примерно для 5%-ного уровня фотовозбуждения материала, или, совместно с электронной перенормировкой $|\Delta E_{res,ext}^{ee}|$, полное схлопывание данной зонной щели (переход «металл-диэлектрик»). Данный 5%-ный порог для перехода «металл-диэлектрик», $[\rho_{eh}(5\%) \approx N_{BG,k \approx A}]$, хорошо согласуется с теоретическими оценками порогов неустойчивости кристаллической решетки и металлизации ($\approx 10\%$ от величины N_v) в различных полупроводниках [120-121,251]. Заметим, что амплитуды смещений когерентных оптических фононов и ионных подрешеток можно непосредственно измерить структурными методами рентгеновской и электронной дифракции с временным разрешением [252-254].

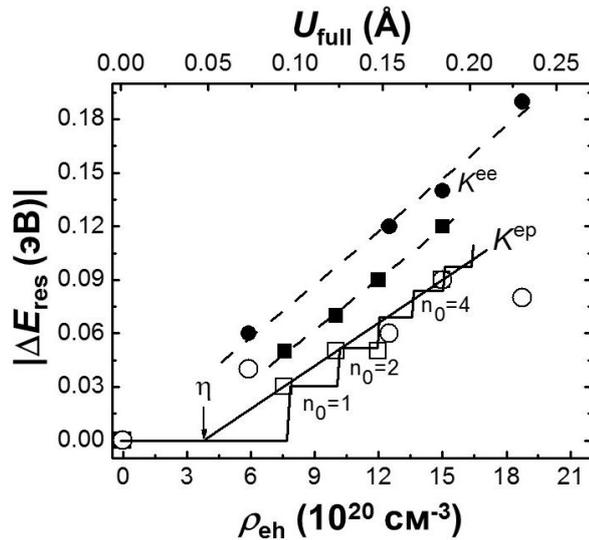


Рисунок 4.6 – Динамические сдвиги $|\Delta E_{res,ext}^{ee}|$ (темные квадраты), $|\Delta E_{res,ord}^{ee}|$ (темные круги), $|\Delta E_{res,ext}^{qs}|$ (светлые квадраты) и $|\Delta E_{res,ord}^{qs}|$ (светлые круги) в зависимости от ρ_{eh} (нижняя ось) и амплитуды фонона U_{full} (верхняя ось). Прямые линии представляют линейную аппроксимацию $|\Delta E_{res,ext}^{ee}|$ и $|\Delta E_{res,ord}^{ee}|$ с наклонами K^{ee} (пунктирные линии), а ступенчатая зависимость аппроксимирует величины $\Delta E_{res,k \approx A}(U_{full})$ с учетом квантования амплитуды фонона U_{full} с осредняющим угловым наклоном K^{ep} (сплошная линия). Другие детали см. в тексте.

Более того, имеет место необычный большой горизонтальный сдвиг $\eta \approx 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ для прямой линии, аппроксимирующей зависимость $|\Delta E_{res,ext}^{qs}(\rho_{eh})|$ на Рисунке 4.6, которая сопоставима с достигнутыми величинами плотности ЭДП. Одновременно, эта же прямая, экстраполированная до $\rho_{eh} = 0$, показывает большой вертикальный сдвиг -0.03 эВ, сравнимый с

высотой ступеней зависимости $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})|$. В соответствии с выражениями (4.3-4.5), оба эти сдвига характеризуют квантование величины $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}|$ при малых заполнениях фононной моды n_0 , отвечая величине ρ_{eh} , пороговой для испускания первого когерентного оптического A_1 -фонона, $N_1 \sim \eta$, благодаря квантовой природе изменения фононных амплитуд (смещений), $|U_{\text{qs}}(n_0)| = |U_{\text{osc}}(n_0)| \approx (2n_0)^{1/2} U_0$, в приближении «смещенного осциллятора» при $\tau_{\text{pu}}/T_{\text{ph}} \ll 1$ [116]. Следовательно, величины $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}|$ можно представить без всяких сдвигов – как функцию амплитуды оптического фонона $U_{\text{full}} = (2n_0+1)^{1/2} U_0$, включающую амплитуду нулевых колебаний U_0 для α -Те (верхняя ось на Рисунке 4.6), в виде ступенчатой зависимости $\Delta E_{\text{res},k \approx A}^{\text{qs}}(U_{\text{full}}) = (|V_{C,k \approx A}| + |V_{V,k \approx A}|) \cdot [U_{\text{full}} - U_0]$. Наклон прямой $\Delta E_{\text{res},k \approx A}^{\text{qs}}(U_{\text{full}})$ на Рисунке 4.6, представляющий модуль эффективного внутризонного оптического потенциала деформации для обеих зон СВ1 и VB3 в виде $|V_{CV,k \approx A}| = |V_{CB1,k \approx A}| + |V_{VB3,k \approx A}| = 0.7 \pm 0.1$ эВ/Å, равняется среднему значению внутризонных оптических потенциалов деформации для отдельных подзон этих зон в точке A , где, согласно правилам отбора, происходит оптическое зондирование фотовозбужденного материала. При этом, разница $[U_{\text{full}} - U_0]$ равняется $U_{\text{qs}}(n_0) = U_{\text{osc}}(n_0)$, а ЭФ взаимодействие через оптический потенциал деформации отсутствует, по своему определению, для $n_0=0$.

Аналогично, можно представить кривую $|\Delta E_{\text{res,ord}}^{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})|$ на Рисунке 4.6 в виде $\Delta E_{\text{res},k-A}(U_{\text{full}}) = (|V_{C,k-A}| + |V_{V,k-A}|) \cdot [U_{\text{full}} - U_0]$, где наклон $|V_{CV,k-A}| = |V_{CB1,k-A}| + |V_{VB3,k-A}|$ отвечает модулю эффективного внутризонного оптического потенциала деформации для обеих зон СВ1 и VB3 по всему k -пространству за исключением точки A , т.е., в основном – в точках Γ , H , L и M . Из соотношения наклонов зависимостей $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})|$ и $|\Delta E_{\text{res,ord}}^{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})|$ на Рисунке 4.6 следует величина $|V_{CV,k-A}| = 0.5 \pm 0.2$ эВ/Å, которая несколько меньше, чем $|V_{CV,k \approx A}| = 0.7 \pm 0.1$ эВ/Å. Также, наклон кривой $|\Delta E_{\text{res,ord}}^{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})|$ составляет $(0.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-22}$ эВ·см³ (не показан на Рисунке 4.6), указывая, что полное схлопывание средней прямой VB3-СВ1 зонной щели, $\langle E_{g,k-A} \rangle \approx E_{\text{res,ord}}$, происходит при $N_{\text{BG},k-A} \approx 1.4 \cdot 10^{22}$ см⁻³, т.е. при несколько большем – 7%-ном – уровне фотовозбуждения (7% от N_v), учитывая электронный и решеточный вклады.

Кривая $U_{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})$ на Рисунке 4.7 была получена с использованием зависимостей $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}|$ и $|\Delta E_{\text{res,ord}}^{\text{qs}}|$ от ρ_{eh} как соотношение $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})|/|V_{CV,k \approx A}|$ для известного значения $|V_{CV,k \approx A}|$. Эта кривая характеризует ЭФ взаимодействие с оптическим A_1 -фононом для носителей, заполняющих нижние подзоны зон СВ1 и VB3 (Рисунок 4.1) и вызывающих смещение подрешеток $U = U_{\text{osc}} + U_{\text{qs}}$. Зависимость $U_{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}}) \approx [2n_0(\rho_{\text{eh}})]^{1/2} U_0$ описывается выражением (4.4), адаптированным путем деления числа носителей $\sum n_{\alpha}$ в N_0 элементарных ячейках на объем области возбужденного материала V_{exc} , где $N_0/V_{\text{exc}} = N_v/18$ – объемная плотность элементарных ячеек в α -Те и $\sum n_{\alpha}/V_{\text{exc}} = N_e + N_h = 2\rho_{\text{eh}}$. Тогда выражение (4.4) имеет вид

$$U_{qs}(\rho_{eh}) \approx U_0^2 \frac{(|V_{CB1,k}| + |V_{VB3,k}|) 18 \rho_{eh}}{h\Omega(N_{e,h}) N_v}, \quad (4.9)$$

где сумма модулей внутризонных ОПД, $|V_{CB1,k}|$ и $|V_{VB3,k}|$, удобно принять равной модулю эффективного внутризонного (СВ1/ВВ3) ОПД $|V_{CV,k}|$. Величина $|V_{CV,k}|$, рассчитанная с помощью выражение (4.9) и зависимостей $U_{qs}(\rho_{eh})$, $\Omega_{ext}(\rho_{eh})$ на Рисунках 4.5 и 4.7, равняется 2.2 ± 0.3 эВ/Å, значительно превосходя оба значения $|V_{CV,k \approx A}|$ и $|V_{CV,k \approx H}|$. Поэтому, она может быть сопоставлена величине ОПД для вышеупомянутой нижней подзоны в зоне СВ1 в точках *A* и *H*, а также двум верхним подзонам в зоне ВВ3 в точке *H* (Рисунок 4.1).

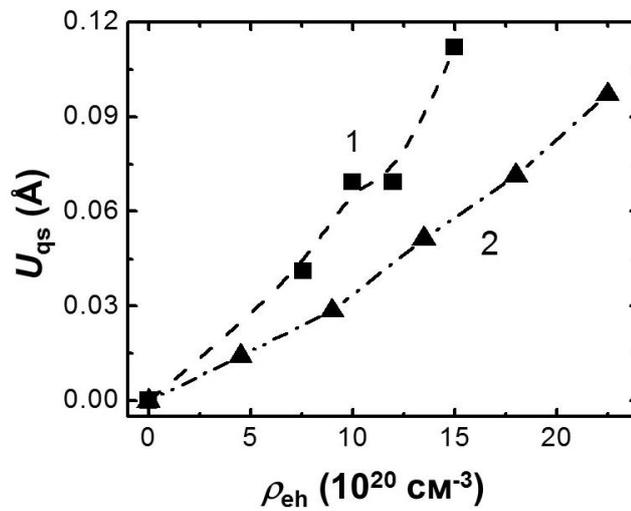


Рисунок 4.7 – Смещение подрешеток U_{qs} для оптической моды A_1 -фонона в α -Те в зависимости от ρ_{eh} : кривая 1 – «необычный» УКИ накачки, кривая 2 – данные работы [118].

Далее, экспериментальные зависимости $\Omega_{ext}(F_{abs})$ и $\Omega_{ord}(F_{abs})$ на Рисунке 4.3 после конверсии в кривые $\Omega_{ext}(\rho_{eh})$ и $\Omega_{ord}(\rho_{eh})$ (Рисунок 4.5) показывают характерное линейное уменьшение частоты с наклоном $K_{\Omega,exp} \approx -(3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-22}$ ТГц·см³ по мере роста уровня фотовозбуждения ρ_{eh} в α -Те, как и предсказывается выражением (4.7). Данный наклон в два раза меньше, чем предсказанный в работе [118], где расчетная кривая $\Omega_{th}(N_{e,h})$ показывала $K_{\Omega,th} = -5.5 \cdot 10^{-22}$ ТГц·см³. При экстраполяции на порог полного размягчения A_1 -фонона N_{soft} ($\Omega(N_{soft}) = 0$), зависимости $\Omega_{ext}(\rho_{eh})$, $\Omega_{ord}(\rho_{eh})$ и $\Omega_{th}(\rho_{eh})$ дают пороги $N_{soft,exp} \approx 1.1 \cdot 10^{22}$ см⁻³ и $N_{soft,th} \approx 6 \cdot 10^{21}$ см⁻³ [118] (6% и 3.3% от N_v , соответственно), что существенно ниже порога в $3.6 \cdot 10^{22}$ см⁻³ (19% от N_v), рассчитанного в работе [119] для однофотонного возбуждения носителей (без учета ударной ионизации). Примечательно, что хотя величина $N_{soft,exp}$ была оценена далекой экстраполяцией кривых $\Omega_{ext}(\rho_{eh})$ и $\Omega_{ord}(\rho_{eh})$, ее величина $1.1 \cdot 10^{21}$ см⁻³ хорошо согласуется с порогами перенормировки средней

ширины зонной щели, $N_{BG,k\approx A} \approx 1.0 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и $N_{BG,k-A} \approx 1.4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Это может указывать, что в соответствии с ожидаемым Пайерлсовским механизмом, переход «металл-диэлектрик» в α -Te совпадает с динамическим структурным переходом через «мягкую» A_1 -фононную моду при электронных уровнях возбуждения около 5-7%.

Величины межзонных ОПД в α -Te были оценены с использованием экспериментальных кривых $\Omega_{\text{ext}}(\rho_{\text{eh}})$ и $\Omega_{\text{ord}}(\rho_{\text{eh}})$ на Рисунке 4.5 и выражения (4.7), записанного в виде

$$\Omega_0 - \Omega(\rho_{\text{eh}}) \approx \frac{4}{h} U_0^2 \left[\frac{|V_{CB1,2}|^2}{\varepsilon_{CB2} - \varepsilon_{CB1}} + \frac{|V_{VB2,3}|^2}{\varepsilon_{VB3} - \varepsilon_{VB2}} \right] \frac{18\rho_{\text{eh}}}{N_v}, \quad (4.10)$$

где только виртуальные $CB1 \leftrightarrow CB2$ (средняя щель $\langle |\varepsilon_{CB1,2}| \rangle \approx 5$ эВ [243]) и $VB3 \leftrightarrow VB2$ (средняя щель $\langle |\varepsilon_{VB1,2}| \rangle \approx 3$ эВ [243]) переходы возбужденных электронов и дырок, населяющих триплеты зон $CB1$ и $VB3$, рассматривались для объяснения экспериментально наблюдаемого размягчения A_1 -фонона. Потенциальные виртуальные переходы $CB1 \leftrightarrow VB3$ и $VB3 \leftrightarrow CB1$ (средняя щель $\langle |\varepsilon_{CB1,VB3}| \rangle \approx 1.5$ эВ [243]) носителей в исходные (невозбужденные) состояния и назад, стабилизирующие фононную моду, пренебрегались в выражении (4.10) с целью сокращения числа слагаемых и соответствующих межзонных ОПД. Только фононно-индуцированные переходы носителей между подзонами $CB1$ и $CB2$ (для электронов), или $VB3$ и $VB2$ (для дырок), характеризующиеся идентичными неприводимыми представлениями Γ_i , были разрешены правилами отбора $\Gamma_i \otimes A_1 = \Gamma_i$. Принимая среднее значение равным $(\langle |\varepsilon_{CB1,2}| \rangle + \langle |\varepsilon_{VB2,3}| \rangle) / 2 \approx 4$ эВ в выражении (4.10), была получена грубая оценка 1.3 эВ/Å для каждого межзонного ОПД $|V_{CB1,2}|$ и $|V_{VB2,3}|$. Действительные значения $|V_{CB1,2}|$ и $|V_{VB2,3}|$ могут быть еще выше с учетом коррекции на стабилизирующий эффект низкоэнергетических переходов $CB1 \leftrightarrow VB3$ и $VB3 \leftrightarrow CB1$.

В заключение, проведем анализ полученных результатов. В настоящей работе были установлены эффективные внутризонные ОПД $|V_{CN,k\approx A}|$, $|V_{CN,k-A}|$, $|V_{CN,k}|$ и межзонные ОПД $|V_{CB1,2}|$, $|V_{VB2,3}|$, которые сравниваются друг с другом, а также с известными значениями для α -Te и других полупроводников. Также, для оценки точности определения величин ОПД было выполнено сравнение между экспериментальными зависимостями $\Omega(\rho_{\text{eh}})$ и $U_{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})$ настоящей работы, использованными при оценке $|V_{CN,k}|$, $|V_{CB1,2}|$ и $|V_{VB2,3}|$, и аналогичными расчетными зависимостями работы [118].

Во-первых, расчетные значения $k_B T_{e,h}$ и ρ_{eh} для различных плотностей энергии F_{abs} для «обычных» условий возбуждения показывают незначительное влияние перенормировки зонного спектра при $t \approx 0.1-0.3$ пс. Для учета действительной перенормировки для зон $VB3$ и $CB1$, расчеты $k_B T_{e,h}$ и ρ_{eh} проводились для каждого значения F_{abs} при двух – минимальной (нулевой) и максимальной – величинах перенормировки, где последняя принималась равной

$[|\Delta E_{\text{res}}^{ee}| + |\Delta E_{\text{res}}^{\text{qs}}|]$ для $|\Delta E_{\text{res}}^{\text{qs}}| = |V_{CV,k}| \cdot |U_{\text{qs}}|$. Эти крайние значения $k_{\text{B}}T_{\text{e,h}}$ и ρ_{eh} показана на Рисунке 4.4 как пределы погрешности измерений, а сами символы представляют значения, рассчитанные для промежуточной величины перенормировки $[|\Delta E_{\text{res,ext}}^{ee}| + |\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}|]$ при $|\Delta E_{\text{res,ext}}^{\text{qs}}| = |V_{CV,k \approx A}| \cdot |U_{\text{qs}}|$. Эти достаточно точные средние значения $k_{\text{B}}T_{\text{e,h}}$ и ρ_{eh} использовались для оценок ОПД в α -Те.

Далее, максимальный эффективный внутризонный ОПД $|V_{CV,k}| = 2.2 \pm 0.3$ эВ/Å оказался значительно ниже теоретической величины 3.8 эВ/Å, оцененной нами для данных ΔE_{res} настоящей работы и теоретической зависимости $U_{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})$ [118]. Однако, имеет место примрно двукратная разниа между наклонами экспериментальной и теоретических кривых $U_{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})$ на Рисунке 4.7, что указывает на то, что ЭФ взаимодействие, определяющее генерацию когерентного оптического фона в α -Те, в два раза слабее. Тогда, в соответствии с выражением (4.9), установленная в нашей работе величина $|V_{CV,k}|$ оказывается в два раза выше, чем таковая (≈ 1 эВ/Å) в [118]. С учетом этого фактора, значение внутризонного ОПД в $(3.8 \text{ эВ/Å})/2 = 1.9 \text{ эВ/Å}$ приходит в согласие с $|V_{CV,k}|$. Более того, величина $|V_{CV,k}|$ дает разумную оценку полной перенормировки зонной щели в α -Те (Те-I) при гипотетическом пайерлсовском плазмаиндуцированном структурном превращении в его металлическую фазу высокого давления. Такое превращение может иметь место при определенных критических смещениях A_1 -типа $U_{\text{str,III}} \approx 0.3$ Å ($x = 1/3$, Те-III фаза с ромбоэдрической [118] или орторомбической [243] структурой) или $U_{\text{str,II}} \approx 1.1$ Å ($x = 1/2$, Те-II фаза с моноклинной структурой [243]), где x – внутренний структурный параметр в α -Те, представляющий долю расстояния между спиральными цепями [118]. Как можно увидеть из экспериментальных зависимостей на Рисунках 4.5 и 4.6 при экстраполяции к высоким значениям ρ_{eh} , характерный уровень электронного фотовозбуждения в 5-7% в α -Те обеспечивает не только потенциальное структурное превращение, но и полное схлопывание средней зонной щели, а также полное размягчение A_1 -фонона. В области порога $\rho_{\text{eh}} \approx (N_{\text{BG},k \approx A,k-A}, N_{\text{soft,exp}})$ с помощью экспериментальной кривой $U_{\text{qs}}(\rho_{\text{eh}})$ на Рисунке 4.7 при ее экстраполяции в область высоких значений $N_{\text{e,h}}$, можно определить критическое смещение подрешеток $U_{\text{qs}} \approx 1.2$ Å. Такая амплитуда смещения отвечает теоретической величине $U_{\text{str,II}} \approx 1.1$ Å и обеспечивает фононную перенормировку порядка 1 эВ в точке A и около 2.5-3 эВ для крайних подзон в зонах СВ1 и VB3, закрывая щель в большинстве точек высокой симметрии и перемешивая подзоны зон СВ1 и VB3 достаточно для их сильного вырождения в новой структурной фазе Те-II [118,243].

Установленный внутризонный ОПД $|V_{CV,k}|$ оказывается в три раза выше, чем потенциалы $|V_{CV,k \approx A}| = 0.7 \pm 0.1$ эВ/Å и $|V_{CV,k-A}| = 0.5 \pm 0.2$ эВ/Å для оптически-зондированных электронных состояний с щелью 1.65-3.2 эВ. Этот факт может свидетельствовать, что основные вклады в

$|V_{CV,k \approx A}|$ и $|V_{CV,k-A}|$ отвечают электронным (дырочным) состояниям в областях низкой дисперсии зон СВ1 (VB3) вокруг точек высокой симметрии A и Γ α -Те (Рисунок 4.1). Напротив, основной вклад в $|V_{CV,k}|$ приходит от сильнозаселенных электронных и дырочных состояний вблизи точки H нижней и верхней подзон зон СВ1 и VB3, соответственно, которые вместе обеспечивают небольшой вклад в сдвиги резонансных энергий $E_{\text{res,ext}}$ и $E_{\text{res,ord}}$ вблизи 2 эВ из-за сильной дисперсии подзон и их заполнения в течении УКИ накачки. Следовательно, принимая во внимание более высокие величины внутризонных ОПД для дырок, установленная величина $|V_{CV,k}|$ может быть связана с внутризонным ОПД дырок, $|V_{V,k}|$, в H -долинах верхних подзон зоны VB3 в α -Те. Этот вывод согласуется с известным фактом, что кристаллическая решетка – в частности, расстояния между ближайшими соседями и второй координационной сферой в α -Те наиболее чувствительны к изменениям электронной плотности в H -долинах [118]. В результате, электронные состояния в H -долинах крайних подзон в зонах СВ1 и VB3, значительно заполненные носителями, должны демонстрировать самую сильную ЭФ перенормировку зонной щели и обеспечивать возбуждение оптического A_1 -фонона.

Более того, внутризонные ОПД $|V_{CV,k}|$, $|V_{CV,k \approx A}|$ и $|V_{CV,k-A}|$ гораздо меньше таковых для широкозонных полупроводников типа Si, Ge, GaAs и алмаза, для которых они составляют порядка 10-100 эВ/Å [83]. Физический смысл ОПД заключается в изменении кристаллического потенциала в расчете на единичное смещение и смещение подрешеток в расчете на единичное электронное возбуждение. Соответственно, более низкие величины ОПД в узко-зонных полупроводниках типа α -Те, с их более «мягкой» кристаллической решеткой и слабыми ковалентными связями (характерные частоты $\Omega_0 \approx 1-4$ ТГц [83]) могут указывать на интуитивно очевидный факт, что эти материалы гораздо ближе к их высокосимметричным, проводящим пайерлсовским фазам (реальным или виртуальным), чем широкозонные полупроводники с более жесткой решеткой (характерные $\Omega_0 \approx 10-30$ ТГц [83]).

В отношении наших оценок межзонных ОПД в α -Те, по нашим сведениям, не существует литературных данных по их величинам для этого материала. Единственный расчет методом функционала плотности [118] дает качественное представление о порядке величины таких потенциалов для α -Те на основе расчетной зависимости $\Omega_{\text{th}}(\rho_{\text{eh}})$, представленной на Рисунке 4.5. Наклон этой зависимости согласуется с наклоном соответствующей экспериментальной кривой, использованной для оценки межзонных ОПД $|V_{\text{CB1,2}}|$ и $|V_{\text{VB2,3}}|$ на уровне 1.3 эВ/Å). Можно также отметить разумное (по порядку величины) согласие значений внутризонных и межзонных ОПД, оцененных для α -Те в данной работе, как это имеет место и для других более изученных полупроводников [83,243].

В итоге, по данным измерений время-разрешенного «обычного» и «необычного» коэффициента отражения полуметаллического теллура для условий его сильного фотовозбуждения под действием УКИ, выполненных в Гарвардском университете, автором диссертационной работы были впервые экспериментально установлены вклады (примерно по 50%) и линейные зависимости электронной и когерентной фононной перенормировки (сужения) ширины запрещенной зоны от плотности ЭДП. Были также количественно оценены диагональные и недиагональные элементы оптического потенциала деформации материала, определяющие не только динамику сверхбыстрой (суб-пикосекундной) решеточной перенормировки зонной щели материала, связанной с когерентными центрозонными оптическими фононами, но и «электронное» размягчение данной фононной моды и потенциальный кратковременный переход в новую кристаллическую фазу через такую «мягкую» моду A_1 -симметрии.

4.2 Арсенид галлия

Выше было впервые экспериментально показано, что для условий сильного фотовозбуждения полуметаллического теллура под действием УКИ вклады электронной и когерентной фононной перенормировки (сужения) ширины запрещенной зоны линейно растут с увеличением плотности электрон-дырочной плазмы и достигают каждый максимально $\approx 50\%$ (в сумме – 100%), что согласуется с имеющимися теоретическими предсказаниями [25]. В то же время, даже 50%-ная перенормировка ширины запрещенной зоны для полуметаллов, полупроводников и диэлектриков в условиях фотовозбуждения УКИ является очень существенной и задает нелинейную положительную обратную связь при фотогенерации носителей за счет увеличения скоростей одно- и многофотонных переходов, ударной и туннельной ионизации. В связи с этим, предполагалось согласованное драматическое ускорение фотоионизации полупроводников и полуметаллов под действием УКИ с одновременным электронным коллапсом запрещенной зоны [26] («сингулярность фотоионизации»). Примечательно, что даже нелинейный процесс трех-частичной оже-рекомбинации не может ограничить предполагаемое ускорение фотоионизации по всем указанным механизмам (с их разными вкладами для УКИ с несущей частотой в разных спектральных диапазонах), поскольку будет уравновешен обратным процессом ударной ионизации.

В настоящей работе данный гипотетический режим «сингулярности фотоионизации» был изучен экспериментально и теоретически в плане сверхбыстрой электронной динамики и динамики ширины запрещенной зоны для арсенида галлия – материала с гораздо более существенной шириной запрещенной зоны и более простой структурой зонного спектра (Рисунок 4.8). Экспериментальные исследования были выполнены автором настоящей работы,

теоретические расчеты с использованием уравнения Больцмана – коллегой Цветой Апостоловой из института ядерной физики ядерных исследований болгарской академии наук.

4.2.1 Само-отражение УКИ накачки

В настоящей работе собственное отражение ИК-УКИ накачки анализировалось только качественно и использовалось для расчета эффективных значений плотности энергии $F_{\text{eff}} = (1 - R_{P,S})F$ для экспериментов с время-разрешенным зондированием оптической и электронной динамики в GaAs УФ-УКИ при возбуждении ИК-УКИ. После деконволюции коэффициента отражения по гауссовскому распределению энергии в фокальном пятне, обе кривые коэффициента само-отражения УКИ накачки для *S*- и *P*-поляризаций при падении под углом 45° показывают в зависимости от F_{eff} согласованное и несмещенное поведение – минимум коэффициента отражения в области $F_{\text{eff}} \approx 0.1$ Дж/см² и последующий монотонный рост (Рисунок 4.9). Ранее (см. раздел 4.1) считалось, что появление минимума и рост коэффициента отражения связаны с переходом зондирующего излучения с фиксированной частотой через изменяющуюся с ростом плотности энергии плазменную частоту ЭДП, однако, результаты раздела 4.2 позволяют взглянуть на этот эффект с точки зрения перенормировки зонного спектра фотовозбужденного GaAs (впервые – в работе [26]). В частности, представленные ниже результаты модельных расчетов показывают, что с учетом перенормировки зонной щели, зада-

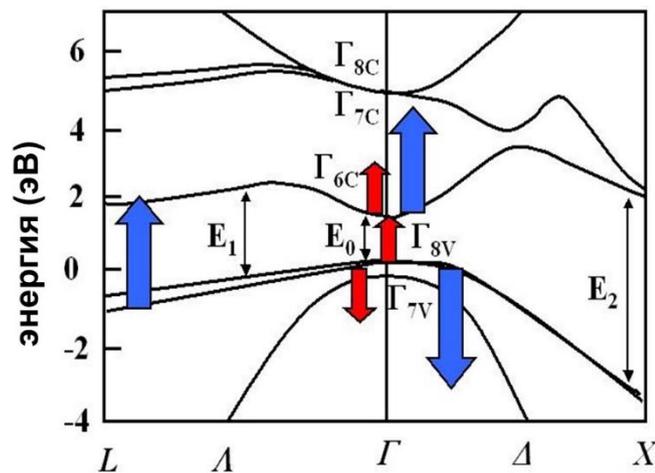


Рисунок 4.8 – Схематическая структура зонного спектра GaAs с обозначениями основных валентных зон (индекс “V”) и зон проводимости (индекс “C”) в Γ -точке (согласно [243]). Цветные стрелки показывают межзонные и внутризонные переходы под действием ИК-фотонов накачки и УФ-фотонов зондирования, E_0 , E_1 и E_2 – энергии основных межзонных переходов (показаны темными двойными стрелками).

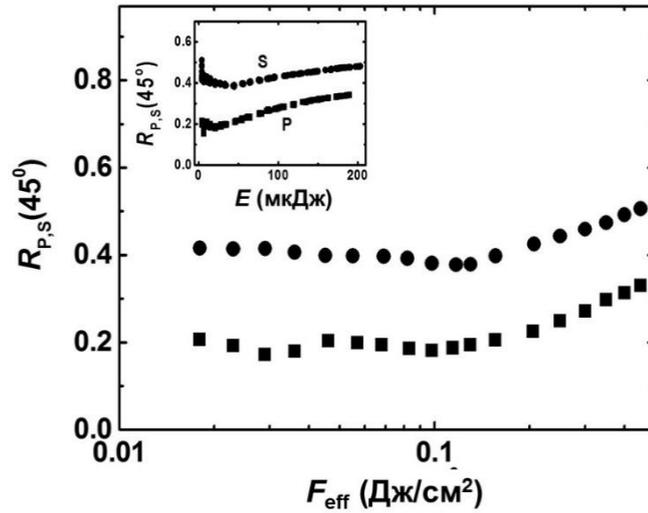


Рисунок 4.9 – Коэффициент (само)отражения УКИ накачки $R_{P,S}(F_{\text{eff}})$ для S - (темные кружки) и P -поляризацій (темные квадраты); ошибка измерений не превышает размера символа. Вставка: исходные зависимости коэффициента (само)отражения $R_{P,S}(45^\circ)$ от энергии УКИ.

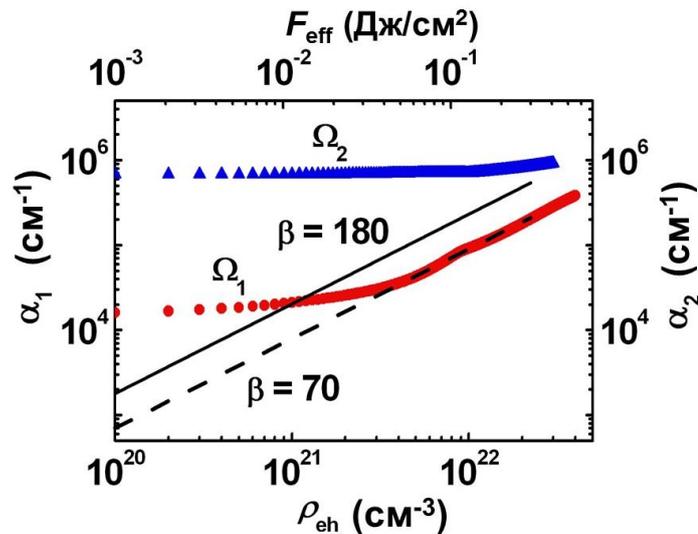


Рисунок 4.10 – (левая и нижняя ось) Расчетные значения коэффициента однофотонного поглощения α_1 с учетом перенормировки зонной щели в зависимости от ρ_{eh} на длине волны 800 нм (частота Ω_1 , красные кружки) и 400 нм (Ω_2 , синие треугольники); (правая и верхняя ось) Расчетный коэффициент двухфотонного поглощения $\alpha_2 = \beta F_{\text{eff}}/\tau_p$ на длине волны 800 нм как функция поглощенной плотности энергии F_{eff} для сечений $\beta \approx 180$ см/ГВт (сплошная линия) и $\beta \approx 70$ см/ГВт (пунктирная линия) (по данным [255,256]).

нной в явном виде согласно теоретическим предсказаниям [25], в диапазоне $\rho_{eh} \sim 10^{21}-10^{22} \text{ см}^{-3}$ ($F_{\text{eff}} \approx 0.1 \text{ Дж/см}^2$) коэффициент однофотонного поглощения ИК-УКИ накачки (длина волны – 800 нм, область полосы E_0 прямого межзонного поглощения – Рисунок 4.8) начинает быстро расти (Рисунок 4.10), догоняя коэффициент двухфотонного поглощения и приближаясь к коэффициенту поглощения пробных УФ-УКИ (длина волны – 400 нм, уже в области полосы E_1 сильного межзонного поглощения GaAs (Рисунок 4.8).

4.2.2 Время-разрешенное отражение пробных УКИ

По сравнению с относительно небольшими ИК (1.55 эВ) фотонами УКИ накачки, возбуждающими межзонные и внутризонные переходы при сверхбыстрой динамике ЭДП в GaAs (Рисунок 4.8), для УФ-фотонов (3.1 эВ) пробных УКИ существуют более существенные ограничения. В частности, такие УФ-фотоны возбуждают в GaAs межзонные переходы в направлениях Λ и L перво зоны Бриллюэна, хотя, с учетом перенормировка зонной структуры ($\Delta E_G > 0.7 \text{ эВ}$), могут также действовать в направлениях Δ и X (Рисунок 4.8) [94]. Более того, УФ-фотоны не участвуют в прямых межзонных переходах в самой нижней зоне проводимости Γ_{6c} (ширина зоны $\leq 2 \text{ эВ}$ [94]). Одновременно, становятся возможными прямые переходы дырок в самой нижней валентной зоне Γ_{7v} со спин-орбитальным взаимодействием (ширина $\leq 7 \text{ эВ}$ и $m_{th}^* \approx 0.15$ ($m_{\text{opt}}^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \approx 0.15$) [94], так как зона Γ_{8v} имеет ширину $\leq 3 \text{ эВ}$ вдоль направлений L и X [94] (Рисунок 4.8). Существенно, что глубина поглощения УФ-фотонов пробных УКИ $\delta_{UV} = 1/\alpha_1(\Omega_2)$ всегда остается меньшей глубины поглощения ИК-фотонов УКИ накачки $\delta_{IR} = 1/\alpha_1(\Omega_1)$, как в невозбужденном, так и в сильновозбужденном GaAs (Рисунок 4.10). Это позволяет зондировать УФ-фотонами тонкий однородный слой материала, возбужденного существенно глубже ИК-фотонами УКИ накачки, и избегать пространственного усреднения.

В нашей работе с ИК-УКИ накачки и УФ-УКИ зондирования в схеме оптической микроскопии в зависимости от поглощенной (с коррекцией на (само)отражение) плотности энергии УКИ накачки F_{eff} наблюдалась серия особенностей отражения R_2 пробных импульсов на поверхности GaAs (Рисунок 4.11), качественно напоминающих особенности само-отражения ИК-УКИ накачки на Рисунке 4.9. Во-первых, при $\Delta t \approx 0 \text{ фс}$ и более ($\Delta t > +100 \text{ фс}$) отмечался выраженный провал отражения с глубиной, зависящей от времени и $F_{\text{eff}} > 0.1 \text{ Дж/см}^2$, по сравнению с моментом $\Delta t = -100 \text{ фс}$, когда пик Уф-УКИ совпадает с началом ИК-УКИ накачки. Тогда, для $F_{\text{eff}} > 0.2 \text{ Дж/см}^2$ ($\Delta t \approx 0 \text{ фс}$) и $F_{\text{eff}} > 0.15 \text{ Дж/см}^2$ ($\Delta t \approx +100 \text{ фс}$ и 200 фс) кривые $R_2(F_{\text{eff}})$ быстро растут, возвращаясь к сходящему уровню $R_{2,0} \approx 0.48$ ($\Delta t \approx 0 \text{ фс}$) или даже превосходя его (≤ 0.60) при больших Δt (Рисунок 4.11). Далее, при $\Delta t \sim 1-10^4 \text{ пс}$ достигается плато $R_{2,M} \approx 0.62-$

0.64, представляя отражение металлического расплава GaAs после завершения электрон-фононной термализации [257,258].

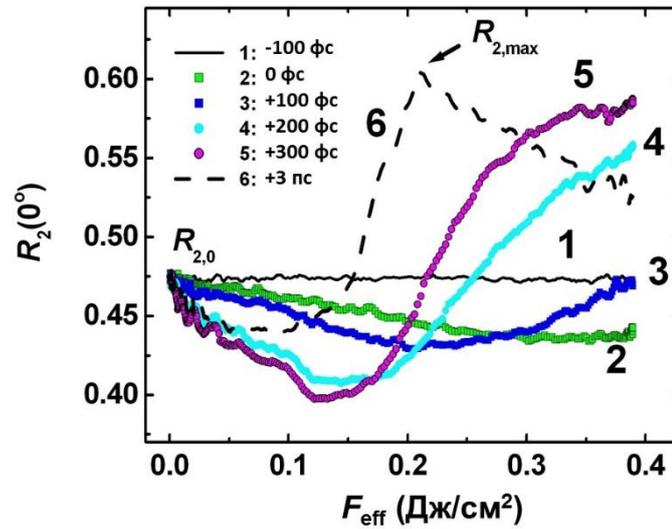


Рисунок 4.11 – Обзор быстрой динамики УФ-отражения пробных УКИ $R_2(0^\circ)$ в зависимости от F_{eff} для различных задержек $\Delta t = -100$ фс (1), 0 фс (2), +100 фс (3), +200 фс (4), +300 фс (5) и +3 пс (6). Ошибка измерения коэффициента отражения не превышает размера символа на кривых.

4.2.3 Моделирование отражения пробных УКИ

Эти немонотонные измерения пробного отражения обычно объясняются генерацией ЭДП и достижением объемного плазмонного резонанса [15], с переходом плазменной частоты ЭДП $\Omega_{\text{pl}}(\rho_{\text{eh}})$ через частоту пробных УКИ Ω_2 при критической плотности ЭДП $\rho_{\text{cr}}(\Omega_2)$. Для фотовозбужденного полупроводника этот переход имеет вид перехода «металл-диэлектрик», когда действительная часть диэлектрической проницаемости материала $\text{Re}(\varepsilon^*)$ меняет знак с положительного на отрицательный. Это происходит при превышении вклада внутрizonных переходов в $\text{Re}(\varepsilon^*)$ (вклад Друде) над вкладом межзонных переходов $\text{Re}(\varepsilon_{\text{IB}})$, согласно выражению для диэлектрической проницаемости [15]

$$\varepsilon^*(\Omega_2, \rho_{\text{eh}}) = \varepsilon_{\text{IB}}(\Omega_2) - \frac{\Omega_{\text{pl}}^2(\rho_{\text{eh}})}{\Omega_2^2 + \frac{1}{\tau_e(\rho_{\text{eh}})^2}} \left(1 - \frac{i}{\Omega_2 \tau_e(\rho_{\text{eh}})} \right), \quad (4.11)$$

где частота ЭДП имеет вид [9,15,99]

$$\Omega_{\text{pl}}^2(\rho_{\text{eh}}) = \frac{\rho_{\text{eh}} e^2}{\Omega_2^2 \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{hf}} m_{\text{opt}}^*}. \quad (4.12)$$

В отличие от широкополосного зондирования УКИ выше в исследованиях теллура, когда удобно использовать выражение 4.1, для квазимонохроматического пробного УФ-УКИ уместнее выражение для диэлектрической проницаемости в виде выражения 4.11. В последнем

высокочастотная «электронная» диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\text{hf}} \approx 11$ [94] снижается до 1, когда среднее межэлектронное расстояние $1/\rho_{eh}^{1/3}$ становится равным межатомному расстоянию, используются заряд электрона e и диэлектрическая проницаемость вакуума ε_0 . Поскольку время релаксации ЭДП обычно считается для ее высоких плотностей $\rho_{eh} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ постоянным $\tau_e(\rho_{eh}) \approx 0.2-0.3 \text{ фс} > 1/\Omega_2$ [9,15,99], объемный резонанс ЭДП хорошо определен как функция ρ_{eh} , хотя и существенно уширен при малых значениях τ_e [15]. В этом случае условие возбуждения объемного плазмона имеет простой вид $\Omega_{\text{pl}}(\rho_{cr})^2 \approx \text{Re}(\varepsilon_{\text{B}})\Omega_2^2$, обеспечивая удобную реперную точку при определении ρ_{cr} и позволяя моделировать плазменный отклик фотовозбужденных полупроводников [15]. Однако, известно более универсальное соотношение для трехмерного электронного газа, имеющее другой вид $\tau_e \propto \rho_{eh}^{1/3}$ [259,260]; в данной работе оно использовалось в эмпирическом виде $\tau_e(\rho_{eh}) \approx 1 \text{ фс} \times [10^{22} \text{ см}^{-3}/\rho_{eh}]^{1/3}$. Следует отметить, что высоких уровней возбуждения ЭДП $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ фотовозбужденные носители будут распределены по множеству долин в зоне проводимости и трем зонам в валентной зоне, что должно существенно ограничить их взаимодействие.

Более детальный анализ впервые учитывал сверхбыструю (мгновенную в масштабе УКИ) перенормировку зонной структуры [25] и внутризонные переходы для дырок только в валентной зоне Γ_{7v} - (Рисунок 4.8), показывая, что минимум и последующий рост отражения пробного излучения представляет примерно сбалансированные положительный эффект перенормировки и отрицательный эффект Друде. В ходе анализа, сужение зонной щели [25] учитывалось в виде «красного» сдвига спектра диэлектрической проницаемости ε^* для фотовозбужденного GaAs (более точно, ее межзонной компоненты ε_{B} в выражении 3.23), как эффективное увеличение энергии пробного фотона $\hbar\Omega_2^* \approx \hbar\Omega_2 + \Delta E_{G,e}(\rho_{eh})$. Коэффициент $dE_{G,e}/d\rho_{eh} \approx 0.6 \text{ эВ}/10^{22} \text{ см}^{-3}$ брался только для электронной перенормировки, которая насыщается в GaAs на уровне $\Delta E_{G,e,\text{max}} \leq 0.6 \text{ эВ}$ при $\rho_{eh} \rightarrow 5\%$ ($\approx 9 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$) при полной плотности валентных электронов $\rho_0 \approx 1.8 \times 10^{23} \text{ см}^{-3}$ и далее медленно восстанавливается назад при $\rho_{eh} > 2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$ [25]. Дополнительно, задержанная решеточная перенормировка зонной щели [103,120-121] в виде $\Delta E_{G,(l)}(\rho_{eh}) = (dE_{G,e(l)}/d\rho_{eh})\rho_{eh}$ с коэффициентом $dE_{G,(l)}/d\rho_{eh} \approx 0.6 \text{ эВ}/10^{22} \text{ см}^{-3}$, равным коэффициенту для электронной перенормировки (см. исследования для теллура выше). При этом, для сравнения экспериментальные кривые $R_2(F_{\text{eff}})$ аппроксимировались для различных задержек Δt с учетом либо только электронной перенормировки, либо с учетом обеих компонент.

Рисунок 4.12а показывает кривую $R_2(F_{\text{eff}})$ при $\Delta t \approx 0 \text{ фс}$ с небольшим заметным провалом $\Delta R_2(\Delta t = 0 \text{ фс}) \approx 0.04$ относительно исходного уровня $R_{2,0} \approx 0.48$ при $F_{\text{eff}} < 0.01 \text{ Дж}/\text{см}^2$ или $\Delta t = -100 \text{ фс}$, который может быть хорошо аппроксимирован модельной кривой, учитывая только

электронную компоненту ($\Delta E_G \approx \Delta E_{G,e}$) с величиной $\Delta E_{G,e} \leq 0.6$ эВ $\approx \Delta E_{G,e,\max}$ для $F_{\text{eff}} \approx 0.35$ Дж/см² и $\rho_{eh} \approx 9.5 \times 10^{21}$ см⁻³. Напротив, меньшие значения $\Delta E_{G,e} = 0.3-0.6$ эВ обеспечивают недостаточно быстрый рост R_2 после минимума (см. пример с $\Delta E_{G,e} = 0.3$ эВ на Рисунке 4.12а), тогда как сам по себе вклад Друде не дает насыщения роста отражения.

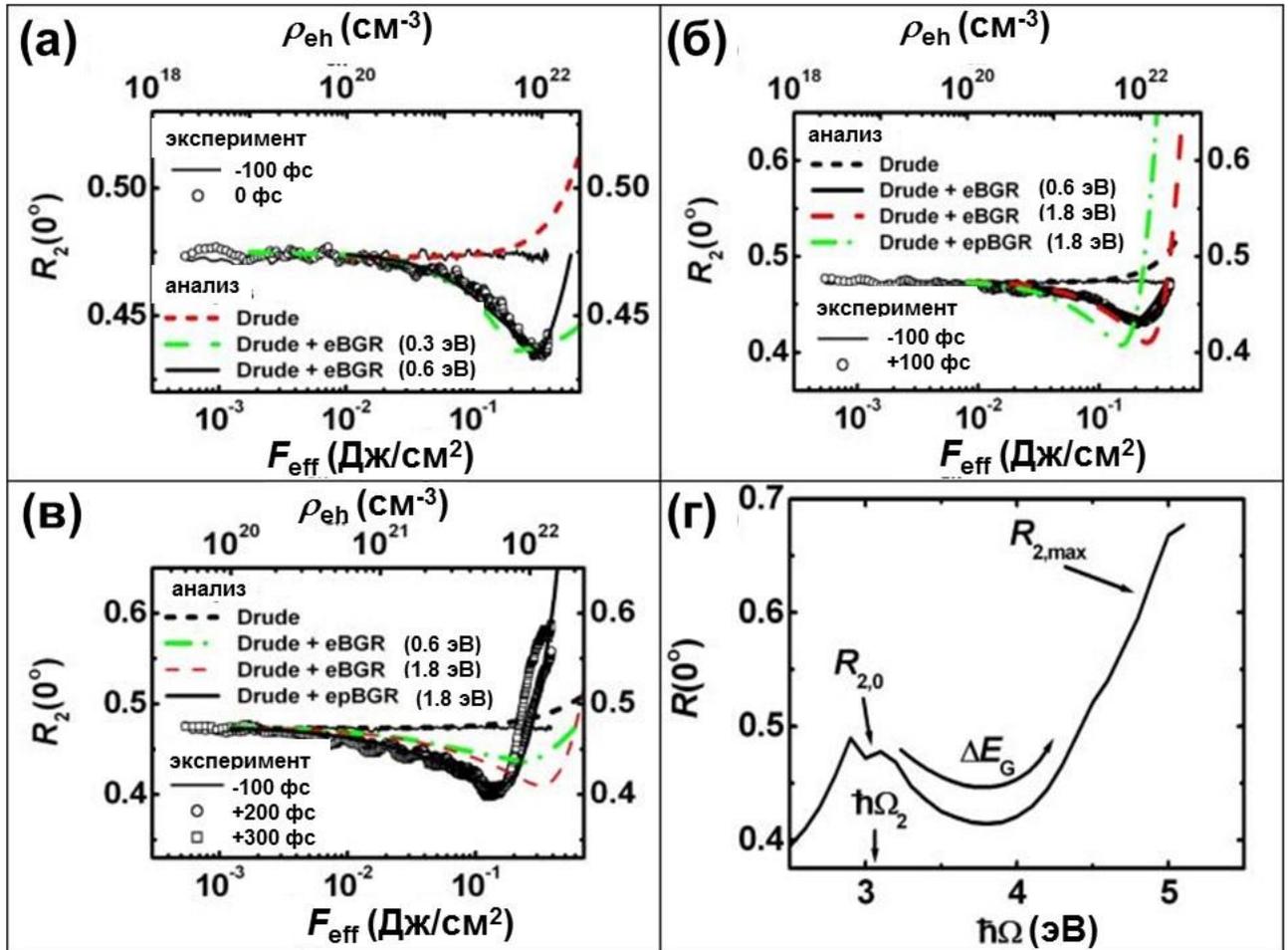


Рисунок 4.12 – Зависимости коэффициента отражения $R_2(F_{\text{eff}})$ (эксперимент) и $R_2(\rho_{eh})$ (модель) для $\Delta t = 0$ (а), $+100$ (б), $+200$ и $+300$ фс (в); (г) спектр отражения GaAs при нормальном падении $R(0^\circ) - \hbar\Omega$ с метками, показывающими величины исходного ($R_{2,0}$) и максимального ($R_{2,\max}$) отражения, а также красный сдвиг спектра и рост отражения при перенормировке зонной щели на величину ΔE_G . Модельные кривые на рисунках (а-в) учитывают вклады Друде (“Drude”), Друде и электронной (“Drude + eBGR”) или полной перенормировки (“Drude + epBGR”). Размер шибки измерения не превышает размера символа.

Аналогично, следующая кривая $R_2(F_{\text{eff}})$ для $\Delta t = +100$ фс (Рисунок 4.12б) показывает такой же провал $\Delta R_2(\Delta t = +100 \text{ фс}) \approx 0.04$ при меньшей величине $F_{\text{eff}} \approx 0.2$ Дж/см², ее при более высоких

значениях F_{eff} отражение только растет. Общее биполярное изменение отражения в зависимости от F_{eff} можно аппроксимировать модельной кривой при $\Delta E_{G,e} \approx 0.6 \text{ эВ} \leq \Delta E_{G,e,\text{max}}$, т.е., при величине $\Delta E_{G,e}$ близкой к насыщению электронной перенормировки при $\rho_{eh} \approx 1 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$. При этом модель с фиксированной величиной $\Delta E_{G,e} \approx 0.6 \text{ эВ}$ показывает превышение коэффициента отражения в области минимума и далее. Это контрастирует с другими модельными кривыми – для электронной перенормировки с $\Delta E_{G,e} \rightarrow 1.8 \text{ эВ}$ и полной перенормировки $\Delta E_G = \Delta E_{G,e} + \Delta E_{G,l}$ ($dE_{G,e}/d\rho_{eh} = dE_{G,l}/d\rho_{eh} \approx 0.6 \text{ эВ}/10^{22} \text{ см}^{-3}$), дающими значительно меньшие величины R_2 . Следовательно, можно сделать заключение о начале решеточной перенормировки уже начиная с $\Delta t \approx +100 \text{ фс}$, которая развивается при $\Delta t > +100 \text{ фс}$. Более того, описание пробного отражения только вкладом Друде опять демонстрирует очевидное расхождение с экспериментальной кривой для $F_{\text{eff}} > 0.03\text{-}0.04 \text{ Дж}/\text{см}^2$, поскольку число плазменное отражение демонстрирует только восходящую зависимость. Напротив, рост R_2 после минимума при $F_{\text{eff}} \approx 0.21 \text{ Дж}/\text{см}^2$ ($\rho_{eh} \approx 9.6 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$) можно связать – ввиду насыщения электронной компоненты перенормировки – с вкладом Друде, при том что плотность ЭДП возрастает до $\rho_{eh} \approx 2 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

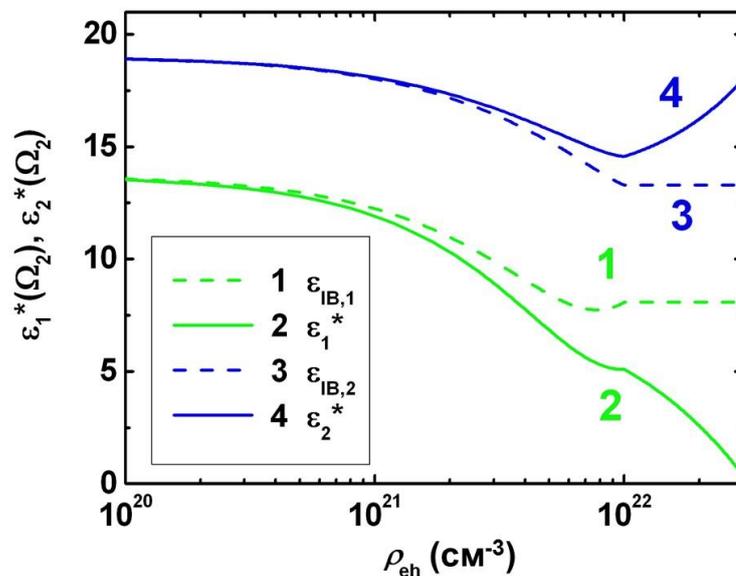


Рисунок 4.13 – Зависимости действительной [$\varepsilon_1^*(\Omega_2)$, зеленая сплошная кривая] и мнимой [$\varepsilon_2^*(\Omega_2)$, синяя сплошная кривая] частей диэлектрической проницаемости фотовозбужденного GaAs на длине волны 400 нм. Действительная [$\varepsilon_{IB,1}(\Omega_2)$, зеленая пунктирная кривая] и мнимая [$\varepsilon_{IB,2}(\Omega_2)$, синяя пунктирная кривая] межзонного вклада показаны для сравнения. Излом кривых отвечает излому зависимости $\Delta E_{G,e}(\rho_{eh})$ при значении 0.6 эВ для $\rho_{eh} = 1 \times 10^{22} \text{ см}^{-3}$.

Затем, при больших задержках $\Delta t = +200$ и $+300$ фс кривые $R_2(F_{\text{eff}})$ (Рисунок 4.12в) обнаруживают более выраженные провалы $\Delta R_2 \approx 0.07$ при $F_{\text{eff}} \approx 0.15$ Дж/см² ($\rho_{eh} \approx 6 \times 10^{21}$ см⁻³), сопровождающиеся подъемом R_2 до 0.6 при $F_{\text{eff}} \approx 0.4$ Дж/см² и $\rho_{eh} \approx 1.4 \times 10^{22}$ см⁻³. Более сильная модуляция отражения при $\Delta t = +(100-200)$ фс (R_2 изменяется слабо при $\Delta t = +300$ фс на Рисунке 4.12в) и таких же плотностях ЭДП может указывать на развитие решеточной перенормировки с существенным вкладом $\Delta E_{G,\text{lat}}$ в ΔE_G . В самом деле, экспериментальную кривую можно хорошо аппроксимировать модельной с учетом полной перенормировки ($\Delta E_G = \Delta E_{G,e} + \Delta E_{G,\text{lat}}$), но не отдельных вкладов Друде или только электронной компоненты $\Delta E_{G,e}$ (Рисунок 4.12в). Здесь, полная величина $\Delta E_G(\rho_{eh} \approx 1.4 \times 10^{22}$ см⁻³) ≈ 1.7 эВ для $F_{\text{eff}} \approx 0.4$ Дж/см² с учетом $dE_{G,e}/d\rho_{eh} = dE_{G,\text{lat}}/d\rho_{eh} \approx 0.6$ эВ/10²² см⁻³, и хорошо согласуется с величиной ≈ 1.6 эВ, оцененной красным сдвигом спектра отражения GaAs в диапазоне 0.48-0.58 (верхняя граница отвечает величине R_2 при $\Delta t = +300$ фс и $F_{\text{eff}} \approx 0.4$ Дж/см² в диапазоне энергий 3.1-4.7 эВ на Рисунке 4.12г). Следовательно, можно сделать вывод о сильной решеточной перенормировке зонной щели в GaAs, нарастающей в интервале $\Delta t = +(100-200)$ фс, в согласии с теоретическими предсказаниями [120,121] и экспериментальными результатами [257].

Полученная зависимость $\varepsilon^*(\Omega_2)$ от ρ_{eh} на Рисунке 4.13 представляет мгновенный УФ-отклик фотовозбужденного материала на длине волны 400 нм. Интересно, в этом случае $\varepsilon_1^*(\Omega_2)$ уменьшается с ростом ρ_{eh} , поскольку соответствующий вклад $\varepsilon_{B,1}$ также уменьшается с ростом плотности плазмы и электронной перенормировки зонной щели ($\Delta E_{G,e} \leq 0.6$ эВ), усиливающей этот спад вплоть до экстраполированной точки смены знака при $\rho_{eh} \approx 4 \times 10^{22}$ см⁻³. Однако, мнимая часть $\varepsilon_2^*(\Omega_2)$ также демонстрирует вследствие перенормировки спад с ростом ρ_{eh} для $\Delta E_{G,e} \leq 0.6$ эВ из-за спада $\varepsilon_{B,2}$. Напротив, с ростом плотности плазмы соответствующий вклад Друде положителен и растет, начиная доминировать с насыщением $\varepsilon_{B,2}$ при $\Delta E_{G,e} \approx 0.6$ эВ, что приводит к росту $\varepsilon_2^*(\Omega_2)$ после спада вблизи $\rho_{eh} \approx 1 \times 10^{22}$ см⁻³ (Рисунок 4.13).

Более детальный анализ экспериментальных данных в терминах перенормировки зонной щели показывает, что, в соответствии с предыдущими экспериментальными и теоретическими исследованиями [103,120-121,257], в настоящей работе, согласно данным Рисунков 4.12а,б, только мгновенная электронная перенормировка наблюдается в пробном отражении в течение УКИ накачки (Рисунок 4.14). Измеренное значение $\Delta E_{G,e}$ достигает предельной величины $\Delta E_{G,e,\text{max}} \leq 0.6$ эВ при высоких значениях F_{eff} , подтверждая предсказания [98]. Этот эффект наблюдается уже при $\rho_{eh} \sim 1 \times 10^{21}$ см⁻³ ($F_{\text{eff}} \approx 30-50$ мДж/см² на Рисунках 4.12а,б), указывая на существенный характер перенормировки уже при умеренном уровне возбуждения. Зависимости

измеренной и расчетной перенормировки $\Delta E_{G,e}$ при $\Delta t = 0$ фс, +100 фс демонстрируют хорошее согласие на Рисунке 4.14 (в особенности, для $F_{\text{eff}} > 0.2$ Дж/см²).

Более того, дополнительный вклад в перенормировку был экспериментально обнаружен при суб-пикосекундных задержках $\Delta t = +(200-300)$ фс для $F_{\text{eff}} \approx 10-100$ мДж/см² ($\rho_{eh} \sim 10^{20}-10^{21}$ см⁻³) (Рисунки 4.12в, 4.14), указывая, что для постоянных или даже спадающих плотностях ЭДП ρ_{eh} при данных задержках нарастающая перенормировка имеет преимущественно фононное происхождение. Сравнение кривых для $\Delta t = +200$ фс и + 300 фс на Рисунке 4.12в показывает, что временная динамика данного вклада практически не зависит от F_{eff} и насыщается за промежуток ≤ 100 фс между этими задержками. Данный вклад в полную перенормировку в GaAs может достигать $\approx 1.0-1.1$ эВ при полной перенормировке $\Delta E_G(\rho_{eh} \approx 1.4 \times 10^{22}$ см⁻³) $\approx 1.6-1.7$ эВ. Он также демонстрирует монотонный рост при увеличении ρ_{eh} выше уровня электронного вклада, $\Delta E_{G,e,\text{max}} \leq 0.6$ эВ, с несколько более высоким угловым наклоном $dE_{G,e}/d\rho_{eh} \approx (0.7-0.8 \text{ эВ})/10^{22}$ см⁻³, по сравнению с $dE_{G,e}/d\rho_{eh} \approx 0.6 \text{ эВ}/10^{22}$ см⁻³ [25]. Сильная перенормировка в направлении X при УФ-зондировании полосы поглощения E_2 в GaAs [84] (Рисунки 4.8, 4.12г), свидетельствует, по крайней мере, о схлопывании не прямой щели $E_{G,\Gamma X} \approx 1.89$ эВ [94] между точками Γ и X в валентной зоне и зоне проводимости, как и предполагалось [103,120]. Другая полоса поглощения E_1 в GaAs имеет слишком малую начальную прямую щель $E_{G,L} \approx 3.1$ эВ $\leq \hbar\Omega_2$, чтобы ее перенормировка была заметной при использовании таких УФ-фотонов.

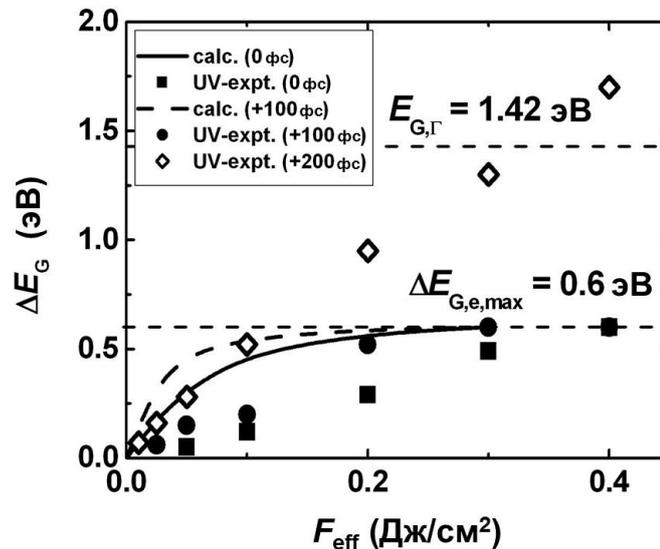


Рисунок 4.14 – Экспериментальная величина ΔE_G как функция F_{eff} для $\Delta t = 0, +100$ и $+200$ фс. Расчетные кривые для $\Delta t = 0$ фс и $+100$ фс показаны для сравнения, а линии $\Delta E_{G,e,\text{max}}$ и прямой щели в Γ -точке, $E_{G,\Gamma}$, даны в качестве реперных.

Так как простое некогерентное разупорядочение решетки вряд ли обеспечит такую перенормировку ширины запрещенной щели на временном масштабе порядка 100 фс, можно рассмотреть сверхбыстрые когерентные (вибронные) смещения ионных подрешеток GaAs, обычно направленные к новой пайерлсовской структурной фазе [120-121] (например, к кубической фазе GaAs типа NaCl [121]) с более высокой симметрией [261] и другой зонной структурой (с более узкозонной щелью). Такие смещения подрешеток могут происходить вследствие ЭДП-индуцированных напряжений [262] в GaAs вдоль одного из эквивалентных L -направлений $\{[111], [-111], [-1-11] \text{ and } [-1-1-1]\}$, вызывая однородные, ориентированные вдоль $[111]$ - и $[100]$ -осей упругие деформации [83], а также особенные внутренние напряжения, известные для GaAs и других полупроводников [83,263]. Предпочтительная ориентация напряжений отражает неоднородность заселения различных L -долин в материале при его фотовозбуждении УКИ накачки с более сильной эмиссией длинноволновых продольных акустических фононов в L -направлении при более анизотропном заполнении соответствующих L -долин [264]. Соответствующие внутренние напряжения, представляющие собой квазистатические смещения подрешеток в каждой элементарной ячейке [263], связаны с неосциллирующими («замороженными») КР-активными центрозонными (волновое число $q = 0$) оптическими фононами [263], даже если соответствующие физические механизмы «заморожки» до сих пор не установлены. Более того, центрозонный продольный оптический фонон в GaAs, характеризующийся неприводимым представлением Γ_4 [83], осциллирующий [259,260] и ИК-активный [83,94], а поэтому сильно экранируется в ЭДП [83]. Поэтому, природа «замороженного» центрозонного оптического фонона, необходимого для наведения внутреннего напряжения в этом и других полупроводниках [83,263], до сих пор не ясна.

Тем не менее, для преодоления этого обстоятельства можно предположить действие композитной фононной квазичастицы (оптического би-фонона), хорошо известной в КР-спектроскопии [83] и недавно наблюдавшейся при возбуждении УКИ висмута в виде мультифононных квазичастиц (три и более полносимметричных фононов) [267], которые может вызывать такие внутренние напряжения и смещения подрешеток в пределах элементарных ячеек. В случае GaAs их можно ожидать как ЭДП-индуцированных вырожденных центрозонных оптических би-фононов (неприводимое представление $\Gamma_4 \otimes \Gamma_4 = \Gamma_1$), образованных двумя идентичными ЛО-фононами с $q = 0$. Такие би-фононы описываются гамильтонианом, аналогичным таковому для центрозонных оптических фононов

$$H_{\text{ep}} = \sum_{k,\alpha} \varepsilon_{\alpha k} c_{\alpha k}^+ c_{\alpha k} + \hbar \omega_0 a_0^+ a_0 + \sum_{k,\alpha} \left[M_{k0}^1 (a_0 + a_0^+) + M_{k0}^2 (a_0 + a_0^+)^2 \right] c_{\alpha k}^+ c_{\alpha k}, \quad (4.13)$$

где $c^+(c)$ и $a^+(a)$ – операторы рождения (гибели), соответственно, электронов и центрозонных ($q = 0$) оптических фононов в k -пространстве, $\varepsilon_{\alpha k}$ – энергия зоны α , $\hbar\omega_0$ – энергия фонона, $M^{1,2}$ – матричные элементы первого и второго порядка для ЭФ взаимодействия.

В соответствии с временной динамикой перенормировки для $\Delta t = +200-300$ фс на Рисунке 4.12в, в этом случае можно предположить, что квазистатические смещения подрешеток (без осцилляций) происходят на масштабе, короче 100 фс после ИК-УКИ накачки. Это время структурного искажения согласуется с периодом осцилляций незамороженного би-фонона (≈ 55 фс), которое составляет половину от такового для Γ_4 -ЛО фонона [94,265-266]), так что требует примерно половину его периода для перехода в новое равновесное положение вдоль направления [111] или эквивалентного ему. Эти оценки находятся в согласии с предыдущими наблюдениями (структурное превращение в GaAs за время ≤ 100 фс) [86,128-129,136] и теоретическими предсказаниями (структурное превращение в GaAs за время ≈ 100 фс) [120,121]. Как другое важное обстоятельство, такие би-фононы из центрозонных оптических фононов будут всегда полносимметричными в деформации решетки и потому по симметрии связанными со всеми зонами без экранирования ЭДП [83]. Следовательно, можно ожидать такой фононной перенормировки всех электронных состояний (зон) по всей первой зоне Бриллюэна, что наблюдалось в работе [103].

4.2.4 Эффект перенормировки ширины запрещенной зоны в электронной динамике

Анализ данных по время-разрешенной динамике УФ-отражения GaAs при накачке ИК-УКИ позволяет установить зависимости $\rho_{eh}(F_{\text{eff}})$ (Рисунок 4.15) для разных задержек $\Delta t = 0$ фс [$\rho_{eh,UV(0)}(F_{\text{eff}})$] и $\Delta t = +100$ фс [$\rho_{eh,UV(100)}(F_{\text{eff}})$], соответствующих совпадению пиков возбуждающего и пробного импульсов в первом случае, и сдвигу последнего на +100 фс во втором случае. Полученные зависимости $\rho_{eh,UV(0)}(F_{\text{eff}})$ и $\rho_{eh,UV(100)}(F_{\text{eff}})$ показывают качественно правильную тенденцию к росту $\rho_{eh,UV}$ при увеличении задержки от $\Delta t = 0$ фс до конца 100-фемтосекундного по ширине УКИ накачки ($\Delta t = +100$ фс), где эффективная плотность энергии F_{eff} увеличивается вдвое по мере окончания УКИ накачки. Однако, эти зависимости оказываются систематически ниже расчетных зависимостей $\rho_{e(0)}(F_{\text{eff}})$ для $\Delta t = 0$ фс и $\rho_{e(100)}(F_{\text{eff}})$ для $\Delta t = +100$ фс на Рисунке 4.15. Наиболее очевидная причина для такого расхождения может быть связана с недостаточной точностью определения ρ_{eh} для $F_{\text{eff}} < 0.07$ Дж/см² и $\rho_{eh} < 2 \times 10^{21}$ см⁻³, где использованное пробное УФ-излучение оказывается «слепым» в отношении ЭДП до начала заселения дырками спин-расщепленной зоны Γ_{7v} . Последняя зона отделена от вышележащих зон Γ_{8v} интервалом в 0.34 эВ (Рисунок 4.8), таким образом, требуя $\rho_{eh} \approx 2 \times 10^{21}$ см⁻³ для вырожденной плазмы, чтобы заполнить эти зоны до потолка зоны Γ_{7v} . В самом деле, при более высоких

значениях F_{eff} и $\rho_{eh} \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ согласие между экспериментальными (кривые $\rho_{eh,UV(0)}(F_{\text{eff}})$, $\rho_{eh,UV(100)}(F_{\text{eff}})$) и расчетными результатами становится количественным при некотором небольшом преобладании расчетных значений (Рисунок 4.15), которое может быть связано с интенсивной термоэлектронной или фотоэлектронной эмиссией (см. ниже для кремния), несколько опустошающей плотность ЭДП в фотовозбужденном слое.

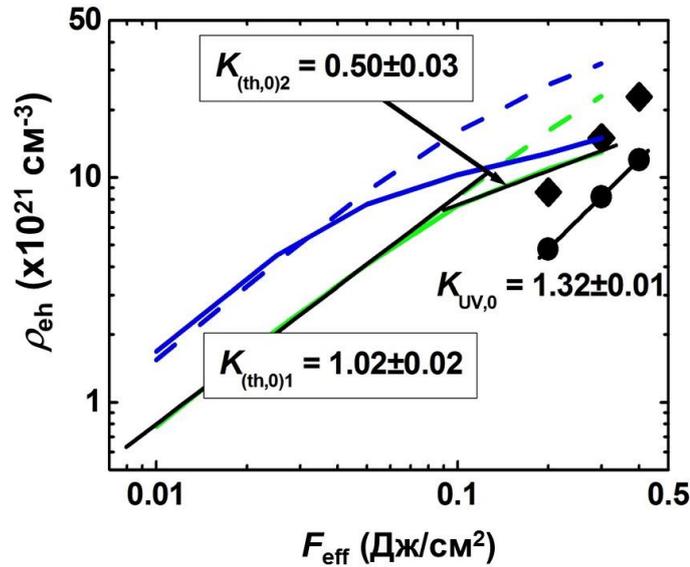


Рисунок 4.15 – Экспериментальные [УФ, $\Delta t = 0$ фс (темные круги) и $+100$ фс (темные ромбы)] и расчетные зависимости $\rho_{eh}(F_{\text{eff}})$ для $\Delta t = 0$ фс [зеленая сплошная и пунктирная кривые (с перенормировкой и без нее)] и $+100$ фс [синяя сплошная и пунктирная кривые (с перенормировкой и без нее)] для фотовозбужденного GaAs. Прямые линии с наклонами $K_{(th,0)1}$ и $K_{(th,0)2}$, а также $K_{UV,0}$ представляют линейную аппроксимацию, соответственно, зависимостей $\rho_{e(0)}(F_{\text{eff}})$ и $\rho_{eh,UV(0)}(F_{\text{eff}})$.

Полученные кривые $\rho_{eh,UV(0)}(F_{\text{eff}})$ и $\rho_{eh,UV(100)}(F_{\text{eff}})$ показывают на Рисунке 4.15 в зависимости от F_{eff} слегка суперлинейный рост ($\propto F_{\text{eff}}^{1.32 \pm 0.01}$), в явном противоречии с ожидаемым двухфотонным [255,256] и однофотонным с перенормировкой зонной щели (в обоих случаях, $\propto F_{\text{eff}}^2$) механизмами фотогенерации ЭДП (Рисунок 4.8). Наблюдаемые заниженные наклоны кривых могут означать разные механизмы потери носителей, например, амбиполярную диффузию [107], поверхностную [87] или оже [87] рекомбинацию. В этой связи, возможным объяснением является линейная зависимость расчетных кривых $\rho_{e(0)}(F_{\text{eff}})$ и $\rho_{e(100)}(F_{\text{eff}})$ на Рисунке 4.15 для $\rho_{eh} < 7 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$, соответствующей $\Delta E_G \sim 0.1 \text{ эВ}$ (Рисунок 4.14). При $\rho_{eh} > 7 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и более значительной перенормировке $\Delta E_G \leq 0.6 \text{ эВ}$ (Рисунок 4.14), эти кривые демонстрируют вдвое меньший наклон, отражающей эффект оже-рекомбинации в ЭДП (см. Рисунки 4.16 и

обсуждение ниже). Аналогично, наблюдаемый вдвое меньший наклон $K_{UV,0} = 1.32 \pm 0.01$ для экспериментальных кривых $\rho_{eh,UV(0)}(F_{eff})$ и $\rho_{eh,UV(100)}(F_{eff})$ на Рисунке 4.15 можно также объяснить оже-рекомбинацией. Данная интерпретация согласуется с данными Рисунка 4.10, показывающими УФ-зондирование тонкого слоя GaAs, фотовозбужденного ИК-УКИ в более толстом слое $\delta_{IR} \gg \delta_{UV} \sim 10$ нм, то есть транспорт в зондируемом слое отсутствует на рассматриваемой временной шкале, в отличие от оже-рекомбинации. Также, мы не наблюдали эффекта само-ограничения ЭДП [122] из-за мгновенной электронной перенормировки.

Примечательно, экспериментально установленные и рассчитанные плотности ЭДП существенно ниже ранее измеренных или теоретически предсказанных пороговых плотностей ЭДП для вибронных структурных переходов в полупроводниках и полуметаллах (обычно – порядка 10^{22} см⁻³ [9,15,26,31,36,61,63,71,86-87,98-99,103-105,128-130,134-136,139-141,147-149,163,257-258]). Это имеет место несмотря на значительную мгновенную электронную перенормировку ширины запрещенной зоны, которая способствует одно- (Рисунок 4.8) или многофотонным возбуждениям, а также более низкому порогу по кинетической энергии электронов для ударной ионизации или высоте потенциального барьера для туннельной ионизации. Однако, более детальное рассмотрение с учетом вышеуказанного ускорения оже-рекомбинации с уменьшением ширины щели (для сравнения – сплошные и пунктирные кривые для $t = 0$ или +100 фс на Рисунке 4.15 с учетом перенормировки и без нее). Скорость оже-рекомбинации, как термостатического процесса, возрастает не только непосредственно с ростом ρ_{eh} , но и по мере плазма-индуцированной перенормировки зонной щели, как косвенно показывают литературные значения коэффициента γ_A в зависимости от ширины статических зонных щелей разных полупроводников и полуметаллов ($\propto 1/E_G^4$, Рисунок 4.16).

Расчет Цветы Апостоловой [273] показывает на Рисунке 4.16 качественно аналогичный, но более сильный характер зависимости ($\propto 1/E_G^6$). В результате, многократное повышение γ_A – на два-три порядка величины – при электронной перенормировке зонной щели на 50% может означать новый механизм само-ограничения роста плотности ЭДП на уровне $\rho_{eh} \sim 10^{22}$ см⁻³, помимо отражения плотной плазмы [9,15] и быстрого удаления носителей по механизму амбиполярной диффузии [107]. Важно, что этот механизм активируется с ростом ρ_{eh} , предотвращая коллапс зонной щели на фоне нелинейного роста скоростей фотоионизации материала в сильном световом поле УКИ.

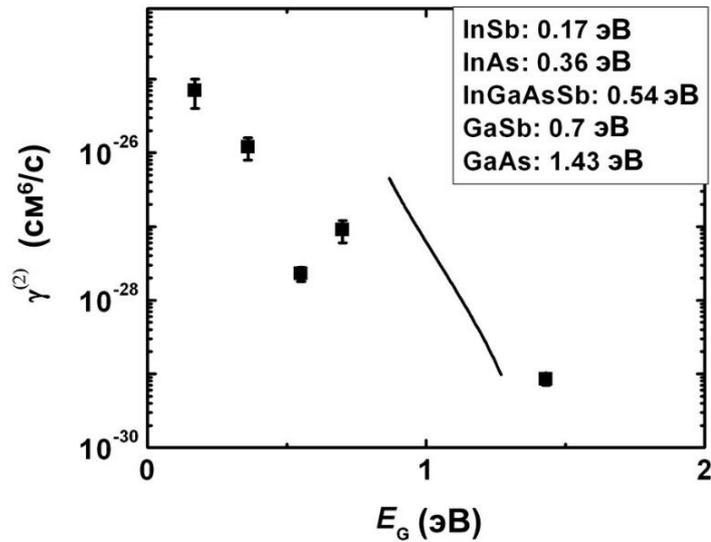


Рисунок 4.16 – Расчетные значения мгновенного коэффициента оже-рекомбинации γ_A (сплошная линия) в зависимости от мгновенной ширины запрещенной зоны E_G в фотовозбужденном GaAs. Для сравнения приведены значения γ_A для ряда полупроводников с различными статическими зонными щелями (темные квадраты, по данным [268-272]).

Таким образом, хотя ранее предполагалось, что резкое увеличение фотогенерации носителей при сужении ширины запрещенной зоны должно приводить к дополнительному сужению ширины запрещенной зоны и так далее – вплоть до ее коллапса, в данной работе был впервые экспериментально обнаружен для арсенида галлия компенсационный нелинейный эффект увеличения коэффициента Оже-рекомбинации с уменьшением ширины запрещенной зоны по мере роста плотности ЭДП в интервале $\rho_{ch} \sim 10^{21}-10^{22} \text{ см}^{-3}$ в течение УКИ накачки, стабилизирующий плотность последней на уровне $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$. При этом, согласно экспериментальным данным помимо самого высокоскоростного нелинейного (трехчастичного) процесса Оже-рекомбинации в плотной ЭДП, генерирующего горячие носители, при сужении ширины запрещенной зоны также нелинейно – обратнопропорционально четвертой степени этой ширины – возрастает величина коэффициента Оже-рекомбинации, что дополнительно стабилизирует плотность ЭДП и связанную с ней ширину запрещенной зоны, что ранее предсказывалось теоретически [25].

4.3 Кремний

Кремний, как наиболее важный материал оптоэлектроники и нанофотоники, достаточно схожий по структуре зонного спектра с арсенидом галлия, был экспериментально изучен в данной работе более подробно методами само-отражения ИК-УКИ накачки и время-разрешенного зондирования отражения пробных УФ-УКИ, а также с коллекторным методом регистрации эмиссии заряженных частиц.

4.3.1 Само-отражение УКИ накачки

В настоящей работе реалистичная зависимость линейной диэлектрической проницаемости фотовозбужденного кремния была получена как функция плотности энергии ИК-УКИ накачки (длина волны – 800 нм) путем измерений одноимпульсного собственного отражения этих импульсов от атомно-гладкой поверхности кристаллического кремния (плоскость (100)) для S - ($R_s(45^0)$) и P -поляризаций при угле падения 45^0 в зависимости от эффективной величины $F_{\text{eff}} = (1-R_{s,p}(45^0, F))F$ (Рисунок 4.17(a)). С учетом квази-монохроматического характера ИК-УКИ, после деконволюции коэффициента отражения по гауссовскому распределению энергии в фокальном пятне, экспериментальные зависимости $R_{s,p}(45^0, F_{\text{eff}})$, как и в случае GaAs (Рисунок 4.9), демонстрируют промежуточный минимум и последующий рост. В настоящей работе была выполнена аппроксимация данных кривых с помощью модельной зависимости диэлектрической проницаемости фотовозбужденного кремния ε^* из модифицированного выражения 4.11, взятого в виде

$$\varepsilon^*(\omega, \rho_{eh}) = \varepsilon_{IB}(\omega^*) \left(1 - \frac{\rho_{eh}}{\rho_{bf}} \right) - \frac{\omega_{pt}^2(\rho_{eh})}{\omega^2 + \frac{1}{\tau_e(\rho_{eh})^2}} \left(1 - \frac{i}{\omega\tau_e(\rho_{eh})} \right), \quad (4.14)$$

где оптическая масса электрон-дырочных пар $m_{\text{opt}}^* = \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ составляла ≈ 0.14 с учетом эффективной электронной массы проводимости $m_{e,L}^* \approx 0.19$ для четырех L -долин и $m_{e,X}^* \approx 0.26$ для шести X -долин зоны Γ_{15} (средняя масса $m_e^* \approx 0.23$ при равномерном заполнении k -пространства), тогда как эффективная средняя масса легких и тяжелых дырок в зоне $\Gamma_{25'}$ в Γ -точке равнялась $m_h^* \approx 0.31$ [94], в общем случае являясь функцией фактора заполнения зон [14] и электронной перенормировки зонного спектра [25,92-93], т.е. ρ_{eh} . Высокочастотная «электронная» диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_{\text{hf}} \approx 12$ [94] рассматривалась как функция ρ_{eh} , снижающаяся до 1 при полной металлизации материала [87] (заполнение зоны проводимости Γ_{15} при $\rho_{eh} \approx 5 \times 10^{22}$ см⁻³ [94], когда среднее межэлектронное расстояние $1/\rho_{eh}^{1/3}$ становится близким к атомному диаметру ≈ 3 Å) согласно интерполяционному соотношению $\varepsilon_{\text{hf}}(\rho_{eh}) \approx \varepsilon_{\text{hf}}(0) \times$

$\exp[-3\text{\AA} \times (\rho_{eh}/5 \times 10^{22} \text{см}^{-3} \text{\AA}^3)^{1/3}]$. Электронная перенормировка минимальной прямой зонной щели кремния ≈ 3.4 эВ в области Г-точки и L -долин предполагалась достигающей 50% при 5%-ной ионизации ($\rho_{bgr} \approx 1 \times 10^{22} \text{см}^{-3}$ для полной плотности валентных электронов четырехвалентного материала $\approx 2 \times 10^{23} \text{см}^{-3}$ [94]), по аналогии с GaAs [25] и Ge, а также в согласии с предыдущими расчетами электронной перенормировки для Si [92,93], что учитывалось в виде эффективной частоты излучения с «красным» ЭДП-индуцированным сдвигом спектра $\hbar\omega^* = \hbar\omega + C\rho_{eh}/\rho_{bgr}$ для $\rho_{bgr} \approx 1 \times 10^{22} \text{см}^{-3}$ и нормирующего множителя $C = 1.7$ эВ (половина прямой зонной щели ≈ 3.4 эВ в точках Г и L). Также, для учета эффекта заполнения зон [14,15,95], определяющего интенсивность межзонного поглощения, для соответствующего вклада в выражении 4.14 использовались множители вида $[1 - \rho_{eh}/\rho_{bf}]$, где величина ρ_{bf} – характерная емкость соответствующих областей k -пространстве первой зоны Бриллюэна (например, $\rho_{bf}(L) \approx 4 \times 10^{21} \text{см}^{-3}$ для L -долин и $\rho_{bf}(X) \approx 4.5 \times 10^{22} \text{см}^{-3}$ для X -долин кремния). Хотя время релаксации энергии носителей в большинстве предшествующих работ считалось постоянным ($\tau_e \approx 0.2-0.3$ фс $> 1/\Omega$ для $\rho_{eh} \sim 10^{22} \text{см}^{-3}$ [9,15]), более точным для него в широком диапазоне ρ_{eh} является соотношение для трехмерного электронного газа, которое в настоящей работе было взято, в приближении случайных фаз, пропорциональным обратной частоте объемного плазмона ЭДП ω_{pl}^{-1} [30]

$$\tau_e = \left(\frac{128E_F^2}{\pi^2 \sqrt{3}\omega_{pl}} \right) \frac{1 + \exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_B T_e}\right]}{(\pi k_B T_e)^2 + (\hbar\omega)^2}, \quad (4.15)$$

где $E_F \approx 1-2$ эВ – эффективная квази-энергия Ферми для ЭДП при $\rho_{eh} < 1 \times 10^{22} \text{см}^{-3}$, \hbar и k_B – приведенная постоянная Планка и постоянная Больцмана, T_e – температура ЭДП, слабая функция ρ_{eh} [87]. Время релаксации оценивалось для энергии фотонов ИК-УКИ накачки $\hbar\omega > k_B T_e$ в виде $\tau_e(\rho_{eh}) \approx 3 \times 10^2 / (\omega_{pl}(\rho_{eh})(\omega)^2)$ [фс], учитывая множественные каналы рассеяния носителей в полупроводниках с учетом трех валентных подзон, четырех L -долин и шести X -долин зоны проводимости. Аппроксимирующие зависимости $R_{s,p}(45^0, \rho_{ch})$ были рассчитаны с помощью формул Френеля и представлены на Рисунке 4.17(a) в сопоставлении с экспериментальными кривыми $R_{s,p}(45^0, F_{eff})$, демонстрируя их хорошее согласие с аналогичным промежуточным минимумом и последующим ростом.

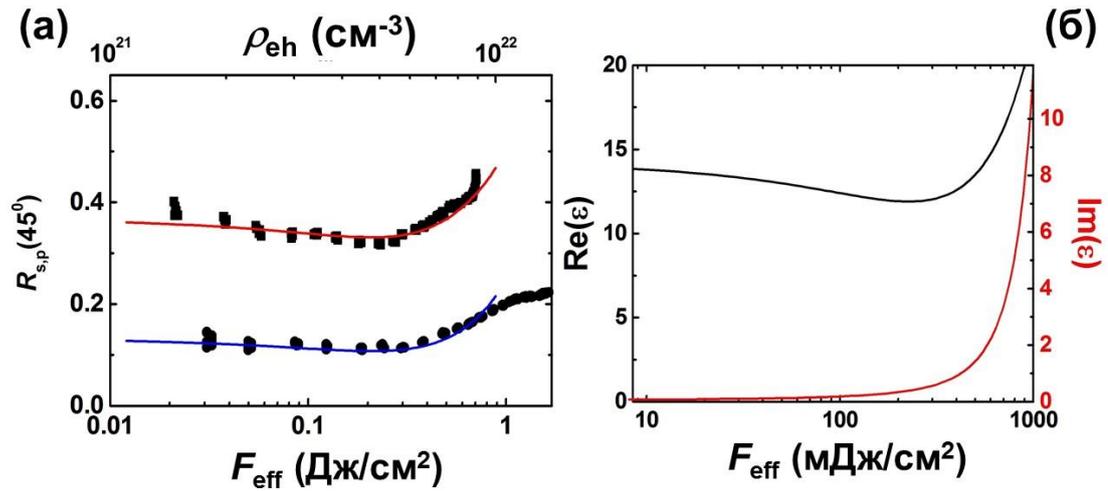


Рисунок 4.17 – а) Экспериментальные зависимости коэффициента само-отражения ИК-УКИ накачки $R_{s,p}(45^\circ, F_{\text{eff}})$ (темные квадраты и кружки, соответственно) и их аппроксимация с помощью красной и синей модельных кривых $R_{s,p}(45^\circ, \rho_{\text{eh}})$. б) Расчетные зависимости действительной (ϵ_1 , сплошная кривая) и мнимой (ϵ_2 , пунктирная кривая) компонент ϵ^* как функции F_{eff} УКИ накачки (длина волны – 800 нм).

Анализ кривых на Рисунке 4.17б показывает немонотонные изменения в зависимости от ρ_{eh} для ϵ_1 (спад и последующий рост), и монотонный рост для ϵ_2 . Это подразумевает, что промежуточный минимум определяется вкладом свободных носителей, тогда как последующий рост связан с межзонным вкладом (в частности – со сверхбыстрым ЭДП-индуцированным «красным» спектральным сдвигом в области нормальной дисперсии материала на низкочастотном плече полосы поглощения E_1 [84]).

4.3.2 Время-разрешенное отражение пробных УКИ

Время-разрешенное отражение слабых пробных УФ-УКИ исследовалось, принимая за нулевую задержку $\Delta t = 0$ пс момент полного совпадения ИК-УКИ накачки и пробного УФ-УКИ в плоскости образца. Начальный коэффициент отражения кремния $R_0 = 0.49 \pm 0.01$ определялся, используя алюминиевое зеркало (коэффициент отражения при нормальном падении на длине волны 400 нм ≈ 0.92), в согласии с его табулированным значением ≈ 0.488 [84]. При этом, как было показано на Рисунке 4.9, глубина поглощения ИК-излучения УКИ накачки (без перенормировки, $n(800 \text{ нм}) = 3.70 + i0.007$ [84]) многократно превосходила глубину УФ-зондирования ($n(400 \text{ нм}) = 5.57 + i0.387$ [84]), обеспечивая диагностику достаточно однородно возбужденного поверхностного слоя.

В общих чертах, как и в случае GaAs, а также само-отражения УКИ накачки (Рисунок 4.17), при малых задержках проявляются следующие особенности пробного отражения: 1)

сверхбыстрый спад ниже исходного уровня $R_0 \approx 0.49$ (Рисунок 4.18а) до минимального положения $R_{\min} = 0.461 \pm 0.005$, 2) последующий монотонный рост R (Рисунок 4.18б) до насыщения при $R_{\max} \approx 0.67-0.68$ (Рисунки 4.18в,г).

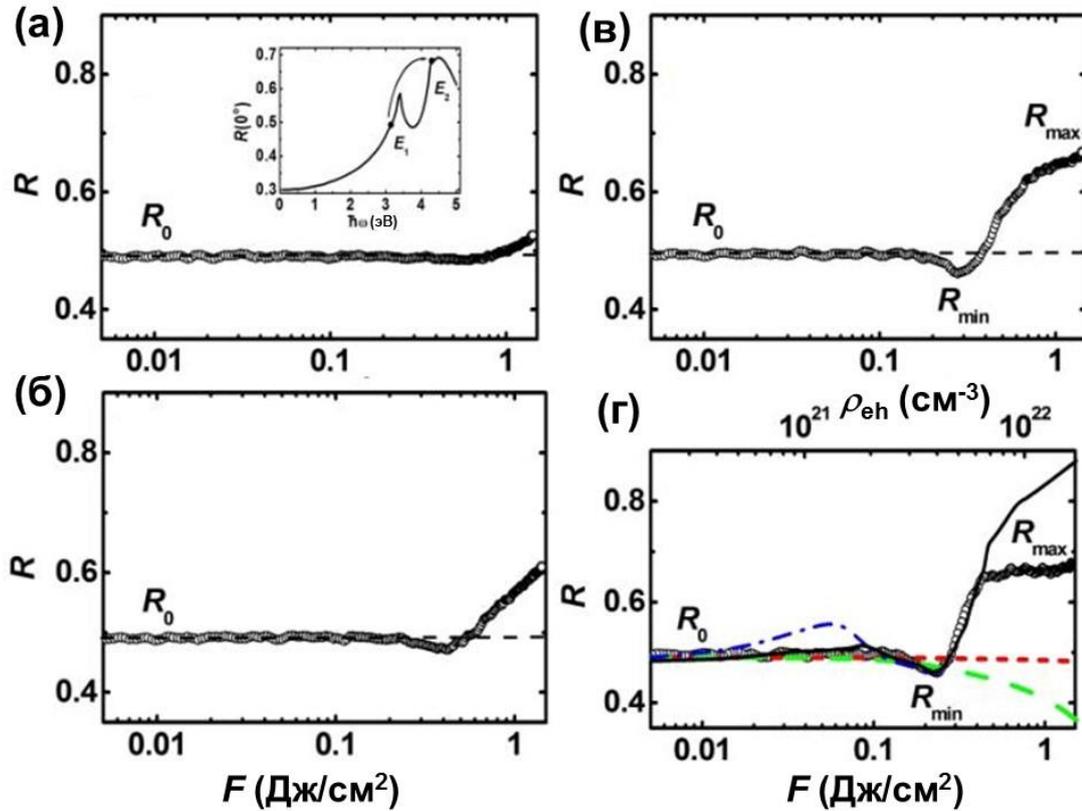


Рисунок 4.18 – Зависимости коэффициента отражения пробных УФ-УКИ $R(F)$ (светлые кружки, левая и нижняя оси) при задержках $\Delta t = -0.1$ пс (а), 0 пс (б), $+0.1$ пс (в) и $+0.2$ пс (г). На рисунке (г) красная пунктирная, зеленая штриховая, синяя штрих-пунктирная и темная сплошная кривые $R(\rho_{\text{eh}})$ (левая и верхняя оси) представляют 1) «чистую» модель Друде, 2) модель Друде с плазменной экранировкой, 3) модель Друде с плазменной экранировкой и перенормировкой, 4) модель Друде с плазменной экранировкой, перенормировкой и заполнением зон. Вставка: спектр отражения невозбужденного кремния при нормальном падении, где стрелки показывают ЭДП-индуцированный переход из невозбужденного состояния (начальная точка при 3.1 эВ с отражением R_0) в конечное состояние при 4.3 эВ, отвечающее R_{\max} (по данным [84]), тогда как R_{\min} представляет отражение в минимуме.

Временная динамика этих особенностей отражения представлена на Рисунке 4.19 для трех – низкого, среднего и высокого значений F , отражая различные скорости изменения оптических свойств кремния. В частности, при $F \approx 1.4$ Дж/см² коэффициент отражения монотонно растет и

насыщается вблизи R_{\max} при $\Delta t = +0.1$ пс, тогда как при $F \approx 0.25$ Дж/см² – только падает до уровня R_{\min} при $\Delta t = +0.2$ пс. В среднем случае ($F \approx 0.45$ Дж/см²), коэффициент отражения проходит минимум при $\Delta t = +0$ пс и далее растет до R_{\max} при $\Delta t = +0.2$ пс. Учитывая конечную ширину пробного УКИ ≈ 0.1 пс (ширина на полувысоте), из наблюдаемой динамики отражения можно сделать вывод о насыщении плотности ЭДП и плазменно-индуцированных изменений оптических характеристик материала уже при $\Delta t = +0$ пс для $F \leq 1.4$ Дж/см² (условно, на уровне плато $R_{\max} \approx 0.64-0.68$), тогда как при более низких значениях F такие оптические изменения и рост плотности ЭДП продолжают до конца УКИ накачки ($\Delta t = +0.1$ пс). В результате, для учета свертки вкладов УКИ накачки и пробного УКИ в отражении фотовозбужденного кремния в течение УКИ накачки в ключевые моменты $\Delta t = 0$ пс (пиковая интенсивность УКИ накачки) и $+0.1$ пс (конец УКИ накачки), при анализе и аппроксимации экспериментальных данных зависимость $R(F)$ выбиралась для $\Delta t = +0.2$ пс (эффективная задержка $\Delta t = +0.1$ пс – конец УКИ накачки).

Для моделирования полученных кривых коэффициента отражения пробных УКИ на Рисунке 4.18 использовалось выражение 4.14 в сочетании с выражениями 4.12, 4.15. Зависимости $R(\rho_{\text{eh}})$ рассчитывались по формуле Френеля с учетом отдельных или всех эффектов – плазменной экранировки ионного потенциала, перенормировки и заполнения зон. Результаты моделирования зависимостей на Рисунке 4.18 показывают, что появление минимума отражения пробного УКИ для $\Delta t = +0.1$ пс преимущественно связано с плазменной перенормировкой зонной щели $\delta E_g \approx 0.6$ эВ, хорошо соответствуя минимуму отражения невозбужденного кремния (Рисунок 4.18а, вставка), тогда как учет только вклада Друде – с экранированием или без него – дает только незначительные положительные изменения отражения. Вместе с тем, хотя сама роль внутризонных переходов в оптическом отклике материала невелика, плотность ЭДП ρ_{eh} довольно точно определяется через плазменную перенормировку и лежит в диапазоне $10^{20}-10^{22}$ см⁻³ (Рисунок 4.18, верхняя ось). Эти значения плотности существенно ниже оцененных в предшествующих работах [9, 82,95-96], что связано с учетом более сильного эффекта перенормировки зонной щели и связанного с ним усиления роли межзонных переходов (по сравнению с ролью внутризонных переходов) в изменении отражения фотовозбужденного материала.

Примечательно, что межзонное поглощение кремния в области 3.4 эВ (пик E_1 на вставке к Рисунку 4.18а) с переходами в L -долины практически не проявляется на экспериментальной кривой $R_{2\omega}(F)$ на Рисунке 4.18, тогда как отчетливо видно на модельной кривой, учитывающей плазменную перенормировку (подъем отражения на Рисунке 4.18г). На наш взгляд, это связано с тем, что в области значений $\rho_{\text{eh}} \sim 10^{21}$ см⁻³, где в силу соответствующей небольшой

перенормировки зонной щели $\sim 0.2-0.5$ эВ (точнее – $1.7\rho_{eh}/\rho_{bgr}$ эВ) должно проявляться это поглощение, плотность уже возбужденной ЭДП в L -долинах сопоставима с их полной емкостью плотности состояний ($< 4 \times 10^{21}$ см $^{-3}$ на все четыре эквивалентные L -долины [85]), что приводит к насыщению поглощения в этой области зоны Бриллюэна уже в масштабе УКИ накачки, а междолинный L - X перенос имеет низкую скорость (характерное время ≈ 180 фс [115]) в соответствии с небольшими константами междолинного электрон-фононного переноса [94] (существенно позже публикации данного результата в 2015 году [274] – в 2018 он был подтвержден теоретическим моделированием без учета электронной перенормировки [275]). В результате, линейно поляризованное излучение ИК УКИ может обеспечивать в рамках механизма двухфотонного поглощения сильное, но анизотропное межзонное возбуждение L -долин с насыщением поглощения еще до критической электронной перенормировки зонной щели, включающей линейное поглощение пробного УФ УКИ в данной области зоны Бриллюэна.

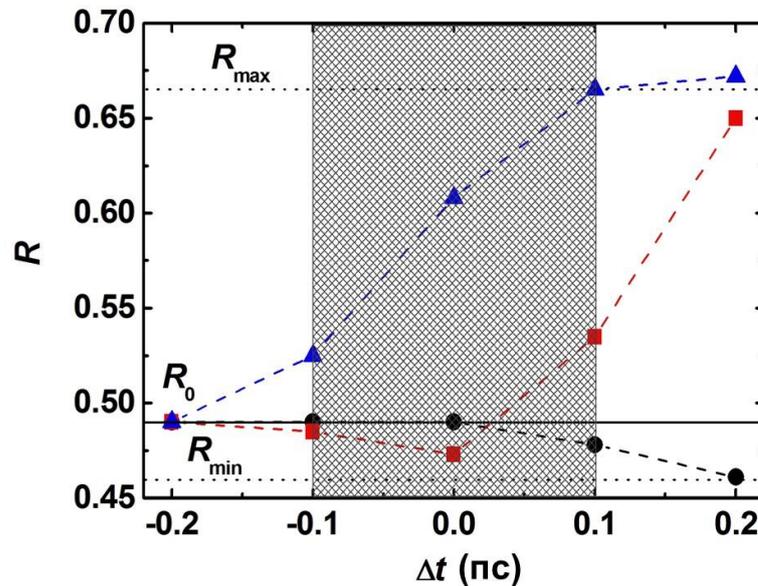


Рисунок 4.19 – Зависимости $R(\Delta t)$ для $F = 0.25$ (темные круги), 0.45 (красные квадраты) и 1.4 (синие треугольники) Дж/см 2 с заштрихованной областью, показывающей полную ширину пробного импульса.

Далее, заключительный подъем отражения до $0.67-0.68$ связывается со сверхбыстрой плазменной перенормировкой зонной щели, что выражается в «красном» спектральном сдвиге спектра отражения невозбужденного кремния в УФ-область плато полосы E_2 (вставка $R(\hbar\omega)$ на Рисунке 4.18а). При этом, поскольку максимальная величина электронной перенормировки ограничена 50% (т.е., $\delta E_{G,e} \leq 1.7$ эВ), максимальная величина пробного фотона с учетом «красного» сдвига может достигать 4.8 эВ – как раз в начале плато. Дальнейший рост ρ_{eh} в

зависимости от F приводит не к большей, а меньшей перенормировке щели [25] и росту вклада Друде. В действительности, этого не наблюдается, как показано в обсуждении динамики ЭДП ниже.

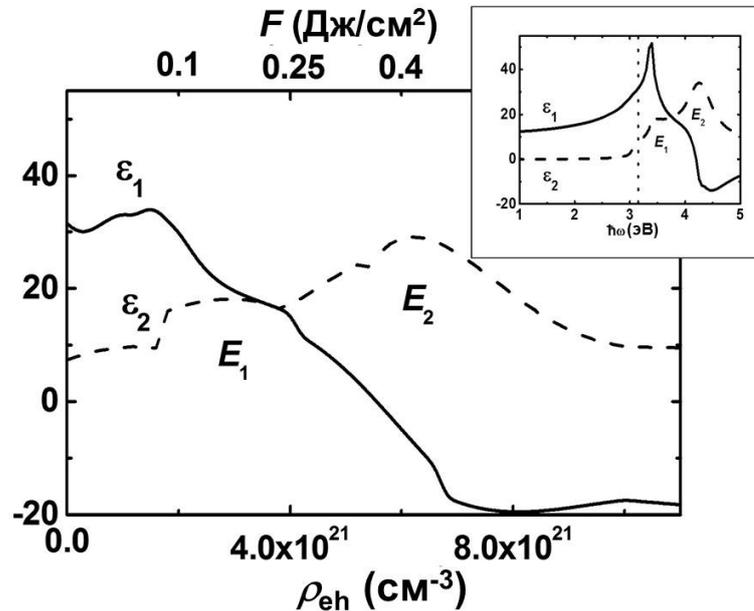


Рисунок 4.20 – Зависимости ε_1 (сплошная кривая) и мнимой ε_2 (пунктирная кривая) частей ε^* для пробных УФ-УКИ от ρ_{eh} и F , показывающие их «красный» спектральный сдвиг через полосы E_1, E_2 в результате пламенно-индуцированной перенормировки. Вставка: спектры $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ для невозбужденного кремния с вертикальной пунктирной линией, показывающей величину пробного УФ-фотона.

В зависимости от ρ_{eh} и F рассчитанная диэлектрическая проницаемость фотовозбужденного кремния ε^* при $\Delta t = +0.2$ пс для пробных УФ-УКИ показывает монотонно падающую величину действительной части ε_1 и растущую величину мнимой части ε_2 (Рисунок 4.20). В отличие от проведенного выше с использованием данных Рисунок 4.18 сравнения коэффициентов отражения невозбужденного и фотовозбужденного кремния, анализ изменений для ε^* в сравнении с таковой для невозбужденного материала показывает ее характерный «красный» спектральный сдвиг через E_1, E_2 -полосы поглощения по мере развития плазменной перенормировки с достаточно отчетливым наблюдением этих полос. Аналогичная динамика двухфотонного фемтосекундного фотовозбуждения кремния с последующим возникновением преобладающего линейного поглощения в области полосы поглощения E_2 ранее наблюдалось в режиме пропускания для пленок кремния на сапфире с близкими энергиями накачки (2 эВ) и более низкой интенсивностью УКИ накачки (<1 ТВт/см²) [95], однако, не всегда учитывалась в моделировании [9,15,82,104-105,108-114, 275-277].

Более того, результаты аппроксимации на Рисунке 4.18г показывают взаимосвязь между величинами ρ_{eh} и F в области, включающей спад и рост коэффициента отражения пробных УФ-УКИ. Соотношение этих параметров $\rho_{eh}(F)$ обнаруживает сублинейный характер $\propto F^{0.77 \pm 0.01}$ (Рисунок 4.21), который можно объяснить в рамках простой кинетической модели динамики ЭДП в течение УКИ накачки [82,87,96]

$$\frac{\partial \rho_{eh}}{\partial t} \approx G(I(t)) - \gamma(\rho_{eh}) \rho_{eh}^3, \quad (4.16)$$

где первое слагаемое в правой части представляет фотоионизацию материала через возможные многофотонный, туннельный или столкновительный механизмы, а второе слагаемое учитывает нелинейный лимитирующий эффект оже-рекомбинации (как было показано выше, сам коэффициент рекомбинации γ имеет нелинейную зависимость от ρ_{eh} , сильно возрастая при $\rho_{eh} \sim \rho_{bgr}$), тогда как амбиполярная диффузия ЭДП в объеме кремния не очень существенна в течение УКИ накачки длительностью около 100 фс на глубинах вложения энергии излучения $> 10^{-5}$ см. Во-первых, обнаруживается стационарный режим сильного фотовозбуждения с образованием плотной ЭДП ($\rho_{eh} > 10^{21}$ см $^{-3}$), формирующейся в результате баланса фотоионизации и рекомбинации в виде $G(I(t)) \approx \gamma(\rho_{eh}) \rho_{eh}^3$. Такой упрощенный баланс дает соотношение $\rho_{eh} \propto F^{2/3}$ при умеренных величинах $\rho_{eh} < \rho_{bgr}$ в случае двухфотонного возбуждения кремния, которое разрешено правилами отбора для межзонных переходов в кремнии [83] и преобладает при генерации его ЭДП в ИК и видимом диапазонах [15,95,96]. Действительно, при уровне интенсивности УКИ накачки порядка ТВт/см 2 двухфотонное поглощение с коэффициентом $\beta \sim 1-10$ см/ГВт [15,95,96] становится сильнее ($\alpha_2 \sim 10^4-10^5$ см $^{-1}$), чем табулированное не прямое однофотонное поглощение с коэффициентом $\alpha_{1ind} \sim 10^3-10^4$ см $^{-1}$ [84]. Второе, существует нестационарный режим слабого возбуждения, когда почти неограниченная двухфотонная ионизация постепенно увеличивает ρ_{eh} в течение возбуждающего импульса. В результате, наблюдаемый в экспериментах показатель степени $B \approx 0.77 > 2/3$ может отражать динамическую последовательность в течение УКИ накачки режима чистого двухфотонного поглощения ($\rho_{eh} \propto F^2$) на переднем фронте УКИ накачки при $\rho_{eh} < 10^{21}$ см $^{-3}$ и квази-стационарного режима двухфотонной ионизации, ограниченной оже-рекомбинацией при достижении $\rho_{eh} > 10^{21}$ см $^{-3}$ в пике интенсивности УКИ накачки и далее (в этом случае, $\rho_{eh} \propto F^{2/3}$). Заметим, что ранее эффект Оже-рекомбинации в масштабе УКИ накачки экспериментально не наблюдался, а только в последующей пикосекундной динамике ЭДП [29].

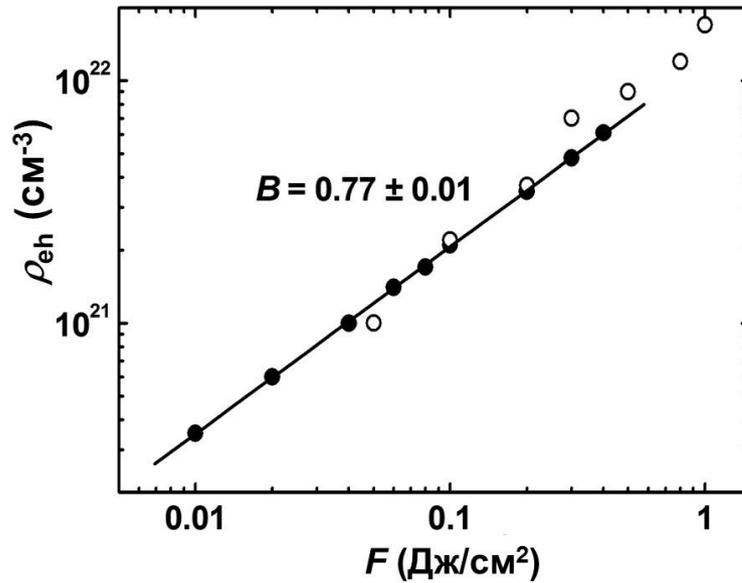


Рисунок 4.21 – Зависимость $\rho_{eh}(F)$, полученная из аппроксимации экспериментальной кривой на Рис. 4.18(г) (темные круги) и численный расчет работы Цветы Апостоловой (светлые круги), с угловым наклоном в двойных логарифмических координатах $B = 0.77 \pm 0.01$.

Эти экспериментальные результаты подтверждаются результатами теоретического моделирования скоростей фотоионизации и оже-рекомбинации, а также динамики плотности ЭДП, выполненного по условиям данных экспериментов Апостоловой [274]. Показано, что при низких интенсивностях УКИ накачки $I_L < 1 \text{ ТВт/см}^2$ ($F < 0.1 \text{ Дж/см}^2$) расчетные скорости демонстрируют незначительный процесс ударной ионизации и перенормировку зонной щели при преобладании двухфотонной ионизации, несколько превышающей скорость оже-рекомбинации. Напротив, при высоких интенсивностях $I_L > 5 \text{ ТВт/см}^2$ ($F > 0.5 \text{ Дж/см}^2$) эффект перенормировки существенно ускоряет все указанные процессы с существенным увеличением роли ударной ионизации, по-прежнему уступающей двухфотонному возбуждению, которое практически сравнивается сверху по скорости со скоростью оже-рекомбинации. В результате, расчетные значения ρ_{eh} слабо изменяются с ростом I_L , вызывая при плотностях $> 10^{21} \text{ см}^{-3}$ выраженную электронную перенормировку $\sim 0.1\text{-}1 \text{ эВ}$ и связанный с этим дальнейший рост ρ_{eh} . Временные профили плотности ЭДП показывают слабые изменения в максимуме интенсивности УКИ накачки вплоть до его конца ($t \approx +0.5\tau_L$), с предшествующим резким подъемом и медленной постимпульсной релаксацией. Эти результаты подтверждают выбор момента $\Delta t = +0.2 \text{ пс}$ в качестве «кажущегося» конца УКИ накачки при измерении плотности ЭДП при различных уровнях фотовозбуждения.

4.3.3 Эмиссия заряженных частиц

Выше было показано, что рост электронной температуры на поверхности металлов с простой (алюминий) и сложной (титан) структурой зонного спектра в течение УКИ накачки, вместе с импульсным электромагнитным полем способствует термо- и фото-стимулированным, а также смешанным (модель Фаулера-дю Бриджа для многофотонных процессов [79-82,231-233]) процессам эмиссии электронов. Для полупроводников – в частности, для кремния – с учетом зонной щели и ее сверхбыстрой перенормировки в масштабе УКИ могут иметь место особенности эмиссии заряженных частиц, которые были исследованы в настоящей работе с помощью низковакуумной коллекторной методики в абляционном режиме воздействия одиночных УКИ. Выше, в разделе 4.1 отмечалось, что несмотря на многочисленные предыдущие исследования сверхбыстрой электронной динамики в полупроводниках, до сих пор не существовало четкого представления о ключевых процессах фотогенерации плотной ($\rho_{eh} > 10^{21} \text{ см}^{-3}$) ЭДП под действием ультракоротких – фемтосекундных и коротких пикосекундных – лазерных импульсов и ее релаксации, в том числе – с эмиссией заряженных частиц и зарядением поверхности [73,82,97-100,278-279].

Выше, с помощью метода оптической микроскопии с временным разрешением была исследована сверхбыстрая динамика отражения пробного УФ УКИ от поверхности кремния в течении возбуждающего ИК УКИ, детальный анализ которой впервые явно демонстрирует эффекты заселения L - и X -долин его зоны проводимости, а также безинерционной электронной перенормировки зонной щели. Стабилизация плотности ЭДП с ростом плотности энергии связывается с ускорением Оже-рекомбинации в плотной плазме благодаря перенормировке зонной щели, которые в совокупности открывают новый канал интенсивной нелинейной электронной эмиссии, регистрируемой с помощью оригинальной низковакуумной зондовой схемы.

В частности, при положительном (но не отрицательном) потенциале коллектора впервые была исследована линейная по F электронная эмиссия существенно выше типичных порогов насыщения эмиссионных сигналов в вакууме из-за объемного заряда (порядка нескольких мДж/см²) – вплоть до порога начала плазмообразования порядка ~ 0.1 -1 Дж/см² (Рисунок 4.22). Выше данного порога отмечался нелинейный выход плазмы в широком диапазоне F с сигналами, идентичными при обеих полярностях коллектора. Пороговый выход заряженных частиц плазмы, регистрируемый коллекторным электродом, коррелировал с выходом положительных ионов и нейтралов в оптико-эмиссионной спектроскопии абляционного факела. Примечательно, что существование такой плазмы в виде эмиссии заряженных частиц [60-64,73,82,97,279] (иногда не совсем корректно называемой «кулоновский взрыв» [82,97]), а также ее мгновенный субпикосекундный выход [36] гипотетически предполагались уже в течение двух десятилетий,

однако, однозначных согласованных подтверждений, полученных разными методами, до сих пор не было.

С использованием полученных экспериментальных данных был исследован механизм генерации «горячих» носителей, участвующих в эмиссии заряда, с учетом специфики полупроводниковых материалов. Во-первых, принималась во внимание плазменная перенормировка зонной щели, существенно увеличивающая константу скорости Оже-рекомбинации $\gamma_a(\rho_{eh}) \propto \gamma_{a,0} \times [E_{g,0}/E_g^*(\rho_{eh})]^4$, в результате чего скорость Оже-рекомбинации быстро растет в области $\rho_{eh} > 10^{21} \text{ см}^{-3}$ с выходом горячих электронов согласно оценке интеграла скорости оже-рекомбинации в виде $R(\rho_{eh}) \sim \gamma_a(\rho_{eh})\rho_{eh}^3\tau_{las}$. Примечательно, что выход горячих носителей, оцениваемый из данных Рисунка 4.22 их экстраполяцией в область более высоких ρ_{eh} и F , хорошо коррелирует с выходом электронной эмиссии U_e во всем исследованной диапазоне $F < 3-4 \text{ Дж/см}^2$, где еще не происходит пробоя воздуха в приповерхностном интерференционном лазерном поле падающего и отраженного УКИ.

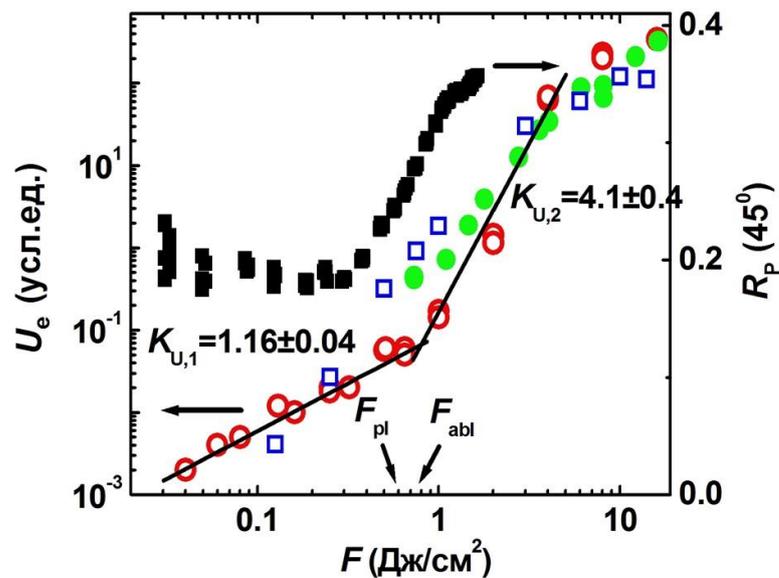


Рисунок 4.22 – (левая ось) Экспериментальные зависимости сигналов электронной (полые красные кружки), ионной (зеленые кружки) и атомной (полые синие квадраты, SiI 288 нм) эмиссии кремния $U_e(F)$ в двойных логарифмических координатах с линейной аппроксимацией первой зависимости с угловыми наклонами $K_{U,1,2}$. (правая ось) Экспериментальная зависимость коэффициента отражения кремния $R_p(45^\circ)$ от F (темные квадраты). Вертикальными стрелками обозначены экспериментально измеренное значение порога плазмо-образования F_{pl} и известное из литературы значение порога одноимпульсной термической абляции кремния $F_{abl} \approx 0.75 \text{ Дж/см}^2$.

Действительно, в области $F < 0.5-0.6$ Дж/см², где протекает интенсивная перенормировка зонного спектра (Рисунки 4.18, 4.20), выход горячих носителей $R(\rho_{eh}) \propto F^1$ в соответствии с наблюдаемым ходом кривой $U_e(F) \propto F^{1.16 \pm 0.04}$ (Рисунки 4.22, 4.23), а в области насыщенной перенормировки зонного спектра при $F > 0.5$ Дж/см² (Рисунки 4.18, 4.20) выход горячих носителей нелинейно ускоряется – вплоть до $R(\rho_{eh}) \propto F^4$ при $F \leq 4$ Дж/см², что количественно согласуется – в масштабе F и $R(\rho_{eh})$ – с нелинейным ростом $U_e(F) \propto F^{4.1 \pm 0.4}$ (Рисунки 4.22, 4.23). Соответственно, эмиссия заряженных частиц резко ускоряется при достижении высоких плотностей ЭДП, где происходит насыщение ее плотности и определяемой ею величины безынерционной электронной перенормировки зонной щели, так что основная часть вложенной энергии идет на нагрев ЭДП. При этом горячие электроны с энергиями порядка остаточной прямой ширины запрещенной зоны $\approx E_g^*(\rho_{eh})$, которые непосредственно эмитируются с поверхности фотовозбужденного кремния, возникают по механизму оже-рекомбинации, а не только нагрева ЭДП, как в случае металлов. Таким образом, наблюдаемая выраженная корреляция динамики (в частности – насыщения) коэффициента само-отражения УКИ накачки и отражения пробных УКИ с выходом эмиссии плазмы подтверждает сверхбыстрый характер процесса эмиссии зарядов.

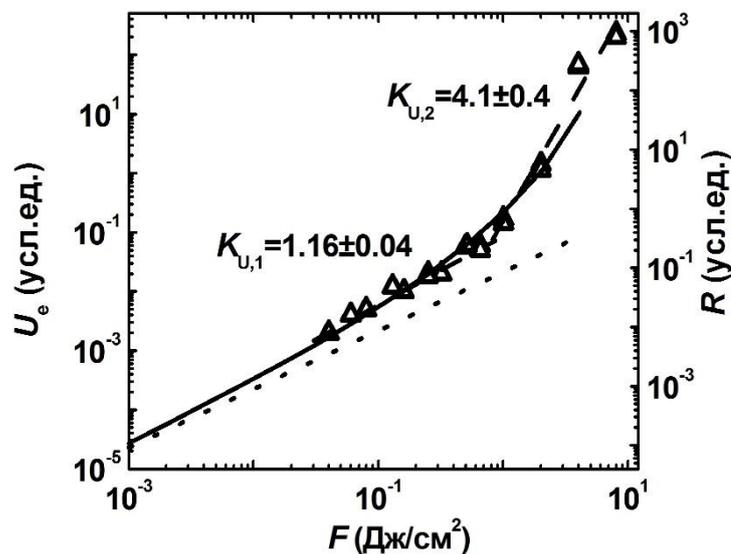


Рисунок 4.23 – Экспериментальная зависимость сигнала электронной эмиссии кремния $U_e(F)$ для собирающего напряжения +150 В (светлые треугольники) с ее линейной аппроксимацией в двойных логарифмических координатах (штриховые прямые с угловыми наклонами $K_{U,1,2}$) в сопоставлении с модельной зависимостью $R(F)$ с учетом перенормировки зонной щели (сплошная линия) и без нее (пунктирная прямая).

Возможность для эмиссии горячих носителей возникает, по-видимому, в результате перенормировки не только низшей зоны проводимости, но и более высоколежащих зон, причем последних – даже в более значительной степени. Количественные оценки показывают, что работа выхода электронов из *зоны проводимости* (≈ 4 эВ [226]) – с учетом электронной перенормировки $\delta E_{g,e} \approx 1$ эВ при $F \geq 1$ Дж/см² (Рисунок 4.20) – становится сопоставимой с шириной прямой зонной щели $E_g^* = E_{g,0} - \delta E_{g,e} \approx 2.4$ эВ [94] и допускает непосредственную эмиссию горячих носителей с поверхности материала. В результате, наряду с известным механизмом комбинированной фототермоэлектронной эмиссии Фаулера-деБриджа [79-82,231-233] на поверхности фотовозбужденных полупроводников может иметь место новый, ранее не рассматривавшийся механизм эмиссии надтепловых электронов, кинетическая энергия которых – в результате Оже-рекомбинации плотной ЭДП – достаточна для преодоления потенциального барьера кристаллического потенциала, сильно перенормированного ЭДП. Выход горячих носителей $R(\rho_{eh})$, достигающий при $F \geq 1$ Дж/см² и $\rho_{eh} \leq 5 \times 10^{21}$ см⁻³ величины $\geq 2 \times 10^{22}$ см⁻³, существенно – более, чем на два порядка – превосходит предсказанные теорией значения плотности положительных ионов на поверхности кремния после эмиссии электронов ($\sim 1 \times 10^{20}$ см⁻³ [82]), то есть может приводить к более сильному зарядению поверхности материала [98,100,278], сопровождающемуся эмиссией положительных ионов и отлетом двойного электрического слоя с соответствующим ускорением ионов в его самосогласованном поле [189,235].

В итоге, сочетание методов самотражения УКИ накачки и время-разрешенного отражения пробных УКИ с эмиссионными исследованиями выхода заряженных частиц для поверхности кремния показали двухфотонную ионизацию как основной механизм фотовозбуждения, сбалансированный нелинейной оже-рекомбинацией при достижении уровня плотности ЭДП $\sim 10^{21}$ см⁻³. На этом же уровне фотовозбуждения образца начинает проявляться сверхбыстрый эффект электронной перенормировки зонной щели, который ускоряет как фотоионизационные, так и рекомбинационные процессы. Вместе с тем, при дальнейшем росте плотности ЭДП до уровня в 5% полной плотности валентных электронов (1×10^{22} см⁻³) с ростом плотности энергии УКИ накачки ширина щели, по-видимому, стабилизируется. Баланс процессов двухфотонной ионизации и оже-рекомбинации при высоких плотностях ЭДП и насыщенной перенормировке зонного спектра обеспечивает интенсивную генерацию «горячих» носителей для электронной и плазменной эмиссии.

4.4 Заключение к главе 4

В данной главе представлены результаты проведенных впервые комплексных экспериментальных исследований интенсивного воздействия УКИ на поверхность полупроводников в абляционном режиме, которые позволили впервые явным образом показать: 1) линейность величины умеренной безынерционной электронной перенормировки зонной щели по плотности ЭДП в масштабе УКИ накачки и ее потолок в $\approx 50\%$ ширины прямой щели при возбуждении 5% полной плотности валентных электронов ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), 2) линейность величины умеренной субпикосекундной фононной перенормировки зонной щели по плотности ЭДП и ее потолок в оставшиеся $\approx 50\%$ ширины прямой щели при возбуждении 5% полной плотности валентных электронов ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$), 3) нелинейный рост коэффициента нелинейной оже-рекомбинации в полупроводниках по мере электронной перенормировки зонной щели, 4) резкое ускорение эмиссии заряженных частиц при достижении высоких плотностей ЭДП, где происходит насыщение ее плотности и определяемой ею величины безынерционной электронной перенормировки зонной щели, так что основная часть вложенной энергии идет на нагрев ЭДП, в том числе – через механизм оже-рекомбинации. При этом оже-рекомбинационные носители являются надтепловыми и очевидно эмиттируются иначе, чем по обычному механизму комбинированной фототермоэлектронной эмиссии Фаулера-деБриджа.

Глава 5. Электрон-фононная релаксация и нагревание фотовозбужденных материалов с сильным межзонным поглощением

Релаксация материалов, фотовозбужденных интенсивными УКИ, протекает через стадии переноса вложенной энергии лазерного излучения из электронной подсистемы в кристаллическую решетку (электрон-фононная релаксация, ЭФР), что в результате приводит к снижению электронной температуры и увеличению решеточной (ионной) температуры до единых квазиравновесных значений (электрон-фононная термализация, ЭФТ), вызывающих далее фазовые превращения и абляцию. Времена ЭФТ определяют ключевые характеристики абляционного лазерного воздействия – момент начала абляции, благодаря теплопроводности – размеры области теплового воздействия и пространственное разрешение абляции (в том числе – латеральное и в глубину), а также количество удаленного за импульс вещества. В данном разделе на примере ряда разноплановых материалов – алюминия, серебра, меди, аморфного и кристаллического кремния – экспериментально исследуются характерные времена ЭФТ.

В настоящей работе предложена принцип, позволяющий измерить ЭФТ-времена по положению минимума пороговой плотности энергии для одноимпульсной откольной абляции этих материалов в зависимости от длительности УКИ накачки в фемто-пикосекундном диапазоне при определенном значении τ_{ep} . В отсутствие артефактов, промежуточный минимум порога абляции имеет место, поскольку величина τ_{ep} разделяет фазы электронной и решеточной динамики, где в фазе электронной динамики для более высоких электронных температур (и их градиентов) имеют место более значительные транспортные [3,10,12,16,32,34,52,67,77,78,280] и эмиссионные (излучение [281], заряженные частицы [60-70,82,97,279]) потери, а также могут существенно отличаться оптические постоянные промежуточного состояния вещества, как это показано путем время-разрешенного зондирования в предыдущих и последующих главах. В подтверждение, совсем недавно для золота методом время-разрешенного зондирования латеральных размеров возбужденной микро-области воздействия УКИ была экспериментально измерена величина электронной теплопроводности, которая резко – почти на два порядка – уменьшалась при переходе момента τ_{ep} ввиду указанного выше резкого уменьшения электронной температуры и одновременного нагревания решетки [280].

Кроме того, помимо самой методики оценки времен ЭФТ в наших работах были предложены дополнительные измерительные процедуры, уточняющие интерпретацию зависимостей порогов абляции от длительности УКИ: 1) измерение зависимости коэффициента отражения материала в диапазоне изменения пороговых значений плотности энергии, позволяющее учесть влияние на пороги абляции динамики оптических постоянных материала в течение УКИ в электронной и

решеточной фазах релаксации, 2) измерение и анализ характерных латеральных $1/e$ -радиусов области абляции w_{abl} , которые для каждого материала в рамках одного механизма фотовозбуждения зависят уже только от процесса теплопроводности, а также указывают наличие процессов N -фотонного фотовозбуждения материалов, которые проявляющегося не только в порогах абляции, но и в размерах характерной области вложения энергии (обычно больше размеров характерной области фокусировки) за счет обострения размеров фокусировки гауссовского пучка в \sqrt{N} раз [282].

Методика оценки характерных времен ЭФТ разрабатывалась нами на примере железа (с измерением зависимости порогов абляции F_{th} и коэффициента отражения вблизи F_{th} от τ_{las}), далее развивалась на примере перспективных для плазмоники «хороших» металлов с теоретически предсказанными большими временами ЭФТ – алюминия, серебра и меди, и в заключение – для полупроводника кремния (кристаллического и аморфного). Для последнего круга материалов, во избежание артефактов, связанных с N -фотонным фотовозбуждением, измерения в большинстве случаев выполняются не только для пороговых плотностей энергии абляции (пороговых энергий), но и для характерных $1/e$ -радиусов.

5.1 Металлы

5.1.1 Железо

В данных исследованиях для железа и других материалов лазерное облучение свежих участков поверхности оптического качества мишеней алюминия, расположенных на трехкоординатной моторизованной трансляционной платформе с компьютерным управлением, осуществлялось на экспериментальном стенде для нано/микроструктурирования одиночными импульсами волоконного лазера с активной средой на ионах иттербия: длина волны основной гармоники (ПГ) – 1030 нм (с удвоением частоты – 515 нм, ВГ), ширина спектра на полувысоте – 9 (1.7) нм, частота следования импульсов – 0-2 МГц. Длительность УКИ ПГ (на полувысоте) τ_{las} варьировалась с помощью выходного компрессора в интервале 0.3-12 пс (для ВГ – 0.2-8 пс) и измерялась с помощью сканирующего интерференционного автокоррелятора АА-20DD (Авеста проект, диапазон – 10-30 000 фс) (Рис.2.8), показывая монотонно спадающие плечи как для коротких (суб-пикосекундных), так и более длинных – пикосекундных лазерных импульсов (некоторая ступенчатость автокорреляционных временных профилей проявлялась только в переходном режиме для $\tau_{las} = 2$ -6 пс). Энергия E для УКИ ПГ в ТЕМ₀₀-режиме плавно изменялась с помощью встроенного выходного акусто-оптического модулятора в интервале 0.1-10 мкДж (для УКИ ВГ – тонкоплечного отражательного ослабителя). Лазерное излучение ВГ и ПГ через тринокулярное входное окно микроскопа Levenhook BioView630 и последующее делительное

зеркало с пропусканием 50% слабо фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив с числовой апертурой $NA = 0.25$ в пятно разных $1/e$ -радиусов $R_{1/e}$ для первой и второй гармоник УКИ накачки. Визуализация топографии рельефа облученной поверхности и измерения радиусов абляционных кратеров R в зависимости от E для различных длительностей УКИ τ_{las} в интервале 0.2-12 пс проводились в отраженном свете при помощи металлографического оптического микроскопа Альтами-6.

Кроме того, методом оптической интерферометрии белого света измерены профили одноимпульсных кратеров на поверхности железа при воздействии УКИ с варьируемой длительностью $\tau_{\text{las}} = 0.3$ -10.7 пс (Рисунок 5.1). В зависимости от пиковой плотности энергии F_0 и длительности τ_{las} УКИ наблюдаются или практически плоские одноимпульсные кратеры

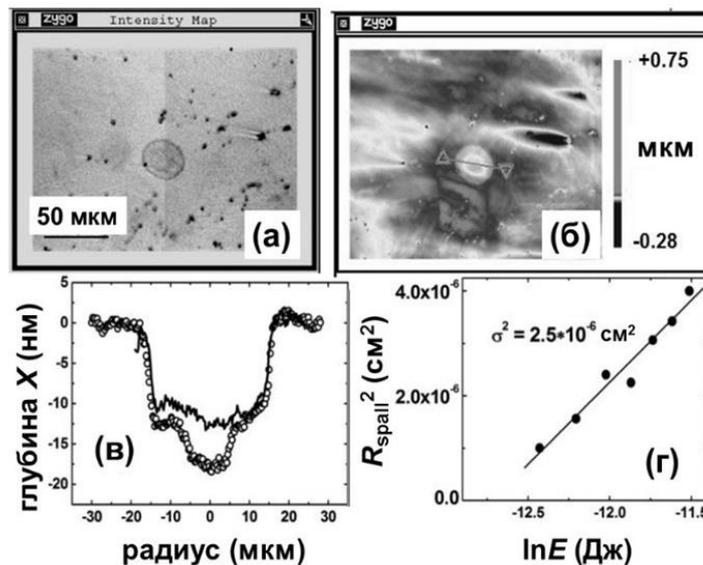


Рисунок 5.1 – Микроснимок (а) и 3D-профиль (б) кратера на поверхности железа при $F_0 \approx 1.1$ Дж/см² для $\tau_{\text{las}} \approx 0.3$ пс с цветной (серой) градацией высоты рельефа, (в) характерные профили кратеров при $F_0 \approx 1$ Дж/см² для $\tau_{\text{las}} \approx 0.8$ пс (светлые кружки) и $\tau_{\text{las}} \approx 10.7$ пс (сплошная кривая), (г) Зависимость квадрата радиуса откольного кратера R_{spal}^2 от логарифма энергии УКИ для $\tau_{\text{las}} = 0.8$ пс с угловым наклоном $\sigma^2 \approx (16 \text{ мкм})^2$.

откольного характера, или такие кратеры с дополнительным центральным углублением (Рисунки 5.1а,б,в), вызванным, по-видимому, более высокотемпературной – закритической – фрагментационной абляцией [35,46,131,156-157]. Для известных параметров фокусировки УКИ (Рисунок 5.1г), такие пространственные профили кратеров были преобразованы в зависимости глубины абляции от локальной плотности энергии F (Рисунок 5.2), что позволяет установить пороговые значения плотности энергии ($F_{\text{spal}}, F_{\text{frag}}$) и характерные глубины абляции X_{spal} и X_{frag} ,

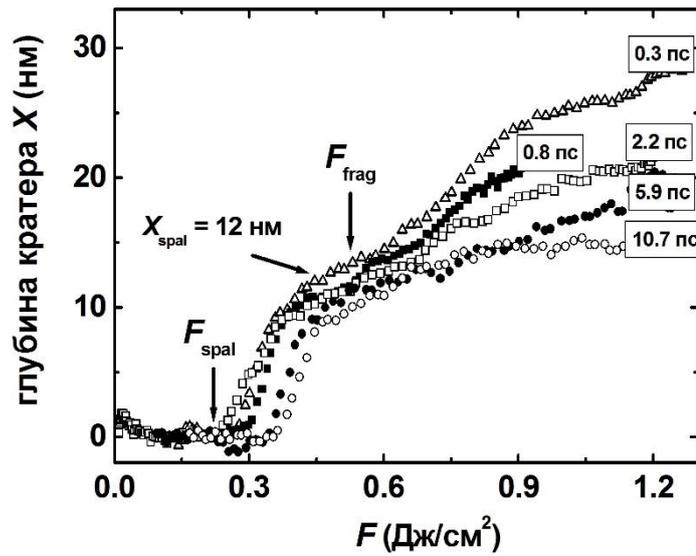


Рисунок 5.2 – Зависимости глубины кратера X от плотности энергии F для разных длительностей $\tau_{\text{las}} = 0.3\text{-}10.7$ пс. Стрелками показаны пороги откольной (F_{spal}) и фрагментационной (F_{frag}) абляции, а также характерная глубина откольной абляции X_{spal} и логарифмические кривые, аппроксимирующие зависимости в области фрагментационной абляции.

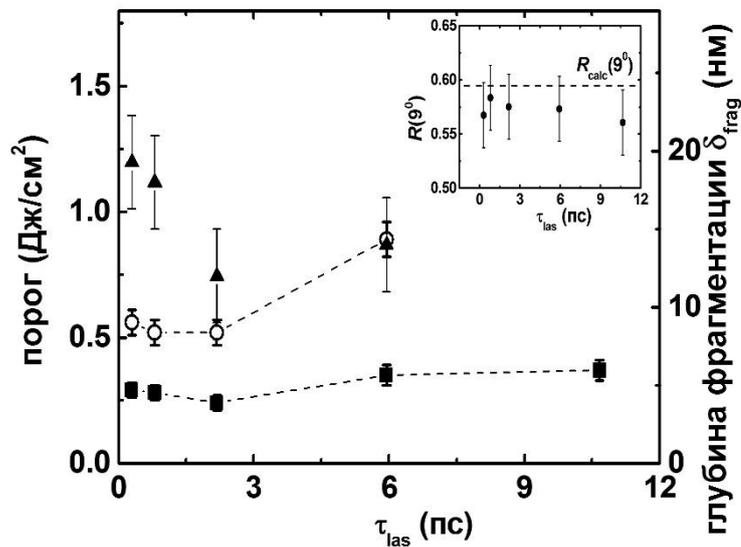


Рисунок 5.3 – Зависимости от τ_{las} порогов откольной (F_{spal} , темные квадраты) и фрагментационной (F_{frag} , светлые кружки) абляции (левая ось), а также характерной глубины фрагментационной абляции δ_{frag} (темные треугольники, правая ось). На вставке: зависимость отражения УКИ накачки $R(9^\circ)$ при $F_0 \approx 0.5$ Дж/см² от τ_{las} с приведенным расчетным значением отражения $R_{\text{calc}}(9^\circ)$ для невозбужденного железа (по данным [84]).

соответственно, для откольной и фрагментационной абляции в зависимости от τ_{las} (Рисунки 5.2,5.3) усреднением каждой величины по 6-8 кратерам.

В частности, для откольной абляции значения наших одноимпульсных измерений в пределах экспериментальной ошибки неплохо согласуются с предыдущими многоимпульсными измерениями [223]. Так порог откольной абляции $F_{\text{spal}} \approx 0.29$ Дж/см² для $\tau_{\text{las}} = 0.3$ пс примерно соответствует порогу для $\tau_{\text{las}} \approx 0.15$ пс – ≈ 0.21 Дж/см², а значение $X_{\text{spal}} \approx 12$ нм согласуется с минимальной скоростью абляции за импульс ≤ 15 нм [223]. Примечательно также, что значения F_{spal} немонотонно изменяются с ростом τ_{las} , демонстрируя выраженный минимум при $\tau_{\text{las}} \approx 2.1 \pm 0.4$ пс (Рисунок 5.3), по сравнению с глубиной откольного кратера X_{spal} , монотонно растущей в диапазоне 12-15 нм (Рисунок 5.2), причем эта немонотонность не связана с изменением оптических свойств поверхности образца в течение УКИ накачки. Это надежно и непосредственно подтверждается слабой зависимостью отражения однократных УКИ накачки с $F_{\text{spal}} < F < F_{\text{frag}}$ от τ_{las} (см. вставку на Рисунке 5.3), которая, по сравнению с предшествующими исследованиями порогов модификации материала в зависимости от τ_{las} [85,223,283-287], была впервые одновременно измерена в настоящей работе в комплексе с измерениями F_{spal} и F_{frag} .

Вместе с тем, при увеличении локальной плотности энергии F на Рисунке 5.2 отмечается дальнейший рост кривых $X(F)$ от уровня $X \approx X_{\text{spal}}$, как минимум, до 30 нм (в работе [288] – до 40-50 нм, когда при $F > 1.25$ Дж/см² включается другой механизм абляции), связанный, как упоминалось выше, с формированием неплоских кратеров ввиду дополнительной фрагментационной абляции поверхности расплава наряду с его последующим отколом [35,46,131,156-157]. По мере роста длительности УКИ τ_{las} скорость роста (наклон кривых) быстро падает вплоть до исчезновения при $\tau_{\text{las}} \approx 10$ -11 пс (Рисунок 5.2), а пороговая плотность энергии F_{frag} для начала роста $X > X_{\text{spal}}$ после плато на начальном участке $\tau_{\text{las}} \leq 2$ пс монотонно увеличивается с выходом за исследуемый диапазон при $\tau_{\text{las}} \approx 10$ -11 пс (Рисунки 5.2,5.3), причем опять не вследствие изменения отражения УКИ (вставка на Рисунке 5.3). О наблюдении режима воздействия УКИ на поверхность материалов без фрагментационной абляции при сохранении откольной до сих пор не сообщалось, однако, практически он уже используется под названием «холодной абляции» при инновационной прецизионной пикосекундной абляционной обработке стекол по откольному механизму [288].

Оценки показывают, что характерное время появления минимума порога откольной абляции железа ≈ 2 пс можно соотнести с характерным временем электрон-фононной релаксации τ_{ep} в данном материале. Действительно, доабляционная электронная и решеточная динамика описываются для металлов в рамках двухтемпературной модели [65,67]

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - G_e (T_e - T_i) + Q^*, C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_i \frac{\partial T_i}{\partial z} \right) + G_e (T_e - T_i), \quad (5.1)$$

где κ_i и C_i – коэффициенты теплопроводности и теплоемкости материала при T_i , а эффективный источник Q^* , с учетом термоэлектронной эмиссии с характерной глубины l_{esc} , описывается в виде

$$Q^* = (1 - R)\alpha I - \frac{J_e(T_e)}{l_{esc}} \exp\left[-\frac{z}{l_{esc}}\right], \quad (5.2)$$

где R и α – мгновенные значения коэффициентов отражения и поглощения материала при интенсивности УКИ I , а J_e – плотность эмиссионного потока энергии [67,82]. Очевидно, что время электрон-фононной релаксации можно выразить как $\tau_{ep} \approx C_i/G_e$, где $C_i \approx 3.6$ Дж/см³К [226], а G_e также является функцией T_e [10-12,289] (см. также Рисунок 5.4). В частности, для режима откольной абляции, когда объемная плотность вложенной энергии на стадии электронной динамики с учетом сильной зависимости $C_e(T_e)$ [10-12,289] (Рисунок 5.4) должна составлять не менее $\varepsilon = \int C_e(T_e) dT_e \geq \Delta H(T_{melt})$, где, в случае железа, энтальпия жидкой фазы в точке плавления при нормальном давлении $\Delta H^0(T_{melt}) \approx 7$ кДж/см³ [226]. В результате, имеем $T_{e,1} \approx 5$ кК и $G_e(5 \text{ кК}) \approx 2.9 \times 10^{12}$ Вт/см³К (Рисунок 5.4), то есть $\tau_{ep}(5 \text{ кК}) = C_i/G_e(5 \text{ кК}) \approx 1.3$ пс в разумном согласии с нашими наблюдениями (Рисунок 5.3). Соответственно, последующий рост F_{spal} от $\tau_{las} > 2$ пс

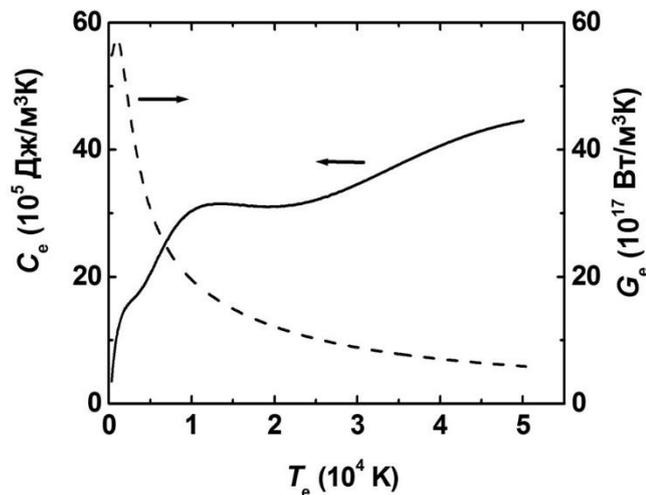


Рисунок 5.4 – Зависимости электронной теплоемкости C_e (левая ось) и константы электрон-фононной связи G_e (правая ось) железа от электронной температуры T_e (по данным [10,289]).

(Рисунок 5.3) (обычно – вида $\propto \tau_{las}^{1/2}$) можно связать, как известно, с теплопереносом в объемном материале при $T_e \approx T_i$ и соответствующих слабых температурных градиентах для $\tau_{las} > \tau_{ep}$. Напротив, спад данных порогов в области $\tau_{las} < \tau_{ep}$, где $T_e \gg T_i$, можно соотнести с более

интенсивным теплопереносом в материале с учетом сильных температурных градиентов, а также более высокими энергопотерями благодаря электронной эмиссии [60-70,82,97,279] и тепловому излучению [281]. Отметим, что величина $\tau_{ep} \approx 2.1 \pm 0.4$ пс, впервые измеренная в настоящей работе для железа при умеренных значениях $F \sim 0.1-1$ Дж/см², существенно зависит от T_e через быстро спадающую зависимость $G_e(T_e)$ (Рисунок 5.4) и поэтому существенно больше величины аналогичного параметра ≈ 0.24 пс для малых $F \sim 1-10$ мДж/см² [290].

Аналогично, в режиме фрагментационной абляции на стадии электронной динамики объемная плотность вложенной энергии ε должна превышает энтальпию расплава в точке кипения T_{boil} , $\Delta H(T_{boil})$, где $\Delta H(T_{boil}) \approx 12$ кДж/см³ [226], то есть $T_{e,2} \approx 7$ кК и $G_e(7 \text{ кК}) \approx 2.4 \times 10^{12}$ Вт/см³К [10,289] (Рисунок 5.4), приводя к $\tau_{ep}(7 \text{ кК}) \approx 1.5$ пс. Ожидаемое из соотношения $\Delta H(T_{boil})/\Delta H(T_{melt}) \approx 1.7$ аналогичное соотношение для F_{frag}/F_{spal} примерно выполняется ($\approx 1.8-1.9$ на Рисунке 5.3 для $\tau_{las} \leq 2$ пс), а несколько более высокое соотношение порогов связано с более высокими диссипативными потерями при $T_{e,2} > T_{e,1}$. Соответственно, рост F_{frag} на Рисунке 5.3 для $\tau_{las} > 2$ пс также можно связать с теплопереносом в объемном материале при $T_e \approx T_p$ и соответствующих слабых температурных градиентах для $\tau_{las} > \tau_{ep}$, причем – по сравнению с более медленным механизмом откольной абляции – эффект длительности при $\tau_{las} > 2$ пс проявляется для F_{frag} гораздо сильнее. Аппроксимация кривых $X(F)$ в диапазоне $F \geq F_{frag}$, где отмечается их линейный рост с постепенным замедлением, логарифмической функцией вида $(X - X_{spal})/\delta_{frag} = \ln(F/F_{frag})$ показывает монотонный спад характерной глубины фрагментационной абляции δ_{frag} с ростом τ_{las} (Рисунок 5.3, правая ось), стремящийся к нулю при $\tau_{las} \geq 10$ пс, тогда как, напротив, при увеличении τ_{las} ожидается монотонный рост глубины вложения энергии. Предполагается, что практически полное исчезновение быстрой – пикосекундной [35,46,131,156-157] – фрагментационной абляции при $\tau_{las} \geq 10$ пс указывает на дополнительный конкурирующий сверхбыстрый механизмы энергопотерь, которыми по отношению к гидродинамическому фрагментационному разлету закритического флюида могут являться родственный процесс испарительного охлаждения на временах $\tau_{las} \gg \tau_{ep}$ [291] и процесс акустической разгрузки нагретого слоя в течение УКИ накачки, который существенно уменьшает как раз характерную глубину фрагментационной абляции δ_{frag} . Заметим, что порог относительно медленного (при некоторых условиях – суб-наносекундного [5,142]; см. главу 7) процесса откольной абляции расплава железа практически не затрагивается испарительным охлаждением, которое довольно незначительно при температурах, слабо превышающих температуру плавления материала [226]. Однако, испарительное охлаждение поверхности расплава может приводить к подповерхностному максимуму температуры вещества [210,292],

что может проявляться в виде задержанного – вплоть до 0.5 нс – кавитационного инициирования откола расплава [5,142] (см. также главу 7).

Таким образом, были экспериментально исследованы особенности электронной и решеточной динамики железа, возбужденного ультракоротким лазерным импульсом с длительностью в интервале 0.3-10.7 пс, на примере порогов более медленных абляционных процессов. При длительности лазерного импульса, превышающей впервые измеренное при высоких электронных температурах характерное время электрон-фононной релаксации железа (≈ 2 пс), теплопроводность происходит при умеренных электронных/решеточных температурах, тогда как для более коротких импульсов характерен отрыв электронной температуры от решеточной, что приводит к интенсивной теплопроводности при сильных температурных градиентах, также дополнительным электронно-эмиссионным и радиационным энергопотерям. С другой стороны, для пикосекундных лазерных импульсов наблюдается исчезновение фрагментационной абляции наряду с сохранением откольной, что связывается со сверхбыстрым испарительным охлаждением и акустической разгрузкой поверхности расплава.

5.1.2 Алюминий

Полученные для мишени алюминия зависимости $R^2 \ln E$ для τ_{las} в интервале 0.2-12 пс показывают монотонное уменьшение как пороговой энергии E_{abl} , так и характерного $1/e$ -радиуса области абляции w_{abl} (Рисунок 5.5, вставки). Пороговые энергии более сильно – почти в 5 раз – убывают с ростом τ_{las} для более слабо поглощающегося видимого излучения [84], тогда как для сильнопоглощающегося ИК-излучения [84] уменьшаются не более, чем на 10%. Уменьшение E_{abl} с ростом τ_{las} можно связать с более медленным вводом энергии УКИ в материал и меньшими потерями на высокотемпературную электронную теплопроводность, что становится очень существенным в случае $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{ep}}$, поскольку в этом случае теплоперенос направляется небольшими градиентами $T_e \approx T_i$. Действительно, с ростом $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{ep}}$ размер w_{abl} по этой же причине заметно убывает для УКИ видимого излучения (Рисунок 5.5), но довольно слабо для ИК-излучения. Рассчитанные с использованием E_{abl} и w_{abl} пороговые плотности вложенной (без учета отражения) энергии $F_{\text{th}} = E_{\text{abl}}/(\pi w_{\text{abl}}^2)$ неплохо согласуются с известными значениями порога откольной абляции алюминия – ≈ 0.5 Дж/см² (744 нм, 110 фс) [293] и довольно значительно – почти в три раза – уменьшаются с увеличением τ_{las} для УКИ видимого излучения, тогда как довольно слабо – практически в пределах экспериментальной ошибки – для ИК-излучения (0.8-0.95 Дж/см²). Соответственно, для обоих спектральных диапазонов наблюдаемое начальное быстрое снижение порогов откольной абляции поверхности алюминия с ростом τ_{las} примерно до 3 пс можно связать с достижением времени термализации поглощенной энергии в

конденсированной фазе τ_T ($T_e \approx T_i$), что резко уменьшает теплоперенос и его влияние на энергетику абляции, а последующее слабое изменение или насыщение – с выглаживанием температурных градиентов из-за спада T_e при быстрой электрон-фононной релаксации уже в масштабе УКИ ($\tau_{\text{las}} \gg \tau_T$). Время термализации τ_T составляет, как минимум, $(2-3)\tau_{\text{ep}}$ или $\sim 5\tau_e$, где характерное время релаксации энергии электронной подсистемы $\tau_e \approx C_e/G$ и $\tau_{\text{ep}} \approx C_i/G > \tau_e$ для константа электрон-фононной связи G [10-12]. С учетом этих оценок $\tau_{\text{ep}} \approx 1$ пс и $\tau_e \sim 0.1$ пс, что согласуется с оценками [287,294].

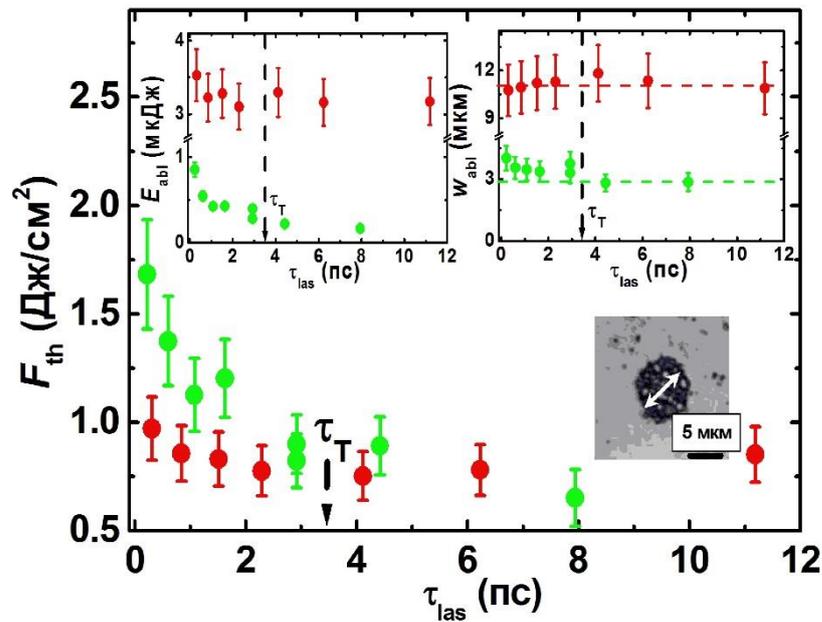


Рисунок 5.5 – Зависимости порога откольной абляции алюминия F_{th} от длительности УКИ τ_{las} для видимого (515 нм, зеленые кружки) и ИК (1030 нм, красные кружки) излучения. Вставки: сверху – зависимости от τ_{las} для пороговой энергии E_{abl} и $1/e$ -радиуса абляции w_{abl} с радиусами фокусировки $R_{1/e}$, показанными цветными горизонтальными пунктирными линиями, внизу – оптический микроснимок кратера на поверхности алюминия при ее абляции УКИ видимого диапазона и его диаметр, показанный белой стрелкой. На всех рисунках вертикальная пунктирная стрелка показывает оценку τ_T .

Отметим, что экспериментально измеренное малое ($\sim 3-4$ пс) время электрон-фононной термализации алюминия, многократно меньшее ожидаемого согласно теоретическим предсказаниям (см., например, [10]), может определяться важным, однако, ранее не учитывавшимся эффектом электронной динамики в ходе электрон-фононной релаксации в абляционном режиме. Этим эффектом представляется сверхбыстрое разупорядочение поверхности материалов, сопровождающее их заряджение и эмиссию плазмы (см. главы 3,4),

которое может резко ускорить перенос энергии из электронной подсистемы в решетку. Этим, возможно, и определяются не только меньшие размеры области теплового воздействия из-за быстрой релаксации сильных градиентов электронной температуры, но и, в итоге, более высокая температура ионной подсистемы и, соответственно, более высокая скорость термических фазовых превращений в ходе абляции.

Примечательно также, что в случае алюминия эффект электрон-фононной релаксации проявился не в возрастании порога абляции для $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{ep}}$, как установлено для диэлектрических материалов в работе [283], а, напротив, в очень значительном спаде порогов для $\tau_{\text{las}} < \tau_{\text{ep}}$ с их последующим насыщением (Рисунок 5.5), по-видимому, в связи с выглаживанием температурных градиентов после быстрой электрон-фононной релаксации.

5.1.3 Серебро и медь

Для серебра для длин волн УКИ накачки 1030 и 515 нм пороги откольной абляции $F_{\text{abl}} = E_{\text{abl}}/(\pi w_{\text{abl}}^2)$ возрастают в зависимости от τ_{las} – более значительно в первом случае (2.7-5.3 Дж/см²) и гораздо слабее во втором случае (1.4-2 Дж/см²), с последующим насыщением при $\tau_{\text{las}} > 3-4$ пс (Рисунок 5.6). Примечательно, что такой рост F_{abl} в зависимости от τ_{las} происходит при некотором уменьшении пороговой (при данной фокусировке) энергии E_{abl} – <20% для 1030 нм, >90% для 515 нм), которое компенсируется еще более значительным уменьшением w_{abl} , более выраженным для видимого излучения (правая и левая вставки на Рисунке 5.6).

Напротив, в случае меди порог откольной абляции F_{abl} сильно возрастает в зависимости от τ_{las} для ИК-излучения и практически не изменяется для видимого (Рисунок 5.7). Соответствующие зависимости $E_{\text{abl}}(\tau_{\text{las}})$ и $w_{\text{abl}}(\tau_{\text{las}})$ показывают сильный рост E_{abl} ($\propto \tau_{\text{las}}^{1/2}$) с последующим насыщением (даже небольшим спадом) для ИК-УКИ, тогда как обе зависимости незначительно изменяются для УКИ видимого диапазона. Аналогично, зависимость $w_{\text{abl}}(\tau_{\text{las}})$ для УКИ видимого диапазона незначительно снижается в исследованном диапазоне τ_{las} (Рисунок 5.7, правая вставка), при том что ИК-УКИ демонстрируют более существенное уменьшение w_{abl} . Эти тенденции для меди контрастируют с таковыми для серебра, учитывая сходство их электронных характеристик [10-12,84,289] и обсуждаются ниже.

В случае серебра, основная фундаментальная причина для уменьшения $E_{\text{abl}}(\tau_{\text{las}})$ и $w_{\text{abl}}(\tau_{\text{las}})$ связана с уменьшением w_{abl} , которое при $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{T}}$ определяется умеренными градиентами температуры в термализованном материале ($T_e \approx T_i$), с оценкой времени ЭФТ $\tau_{\text{T}} \approx 1-2$ пс (Рисунок 5.7). Соответствующие характерные времена релаксации температур электронов (τ_e) и решетки (τ_{ph}) обычно составляют, соответственно, $\sim 0.2\tau_{\text{T}}$ и $\sim 0.3\tau_{\text{T}}$, для более высоких электронных температур [65,67], то есть в нашем случае $\tau_e \approx 0.2-0.4$ пс и $\tau_{\text{ph}} \approx 0.3-0.6$ пс. Эти значения находятся

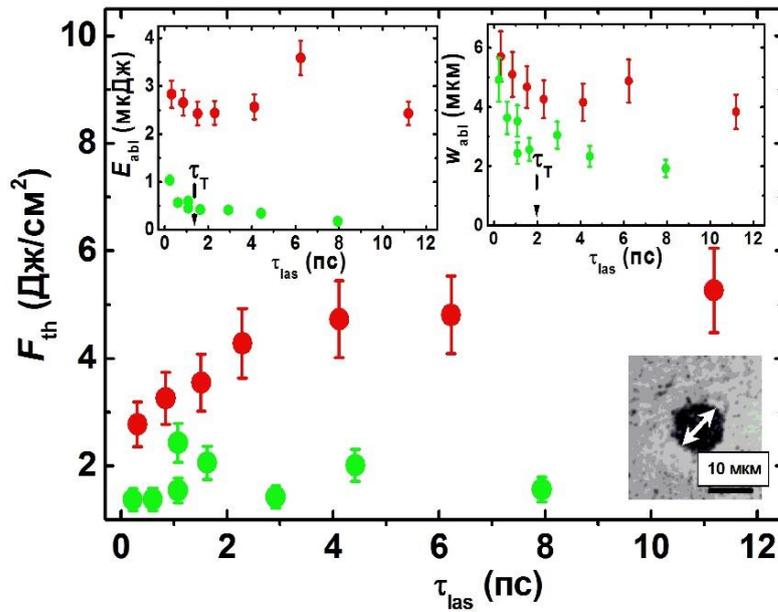


Рисунок 5.6 – Зависимости порога откольной абляции F_{abl} для серебра от длительности УКИ τ_{las} с длиной волны 515 нм (зеленые круги) и 1030 нм (красные круги). Вставки: верхние – зависимости пороговой энергии E_{abl} и характерного 1/e-радиуса абляции w_{abl} от τ_{las} , нижняя – оптический микроснимок откольного кратера (515 нм) и его диаметра, показанного белой стрелкой. Вертикальная стрелка показывает на верхних вставках время ЭФТ для серебра.

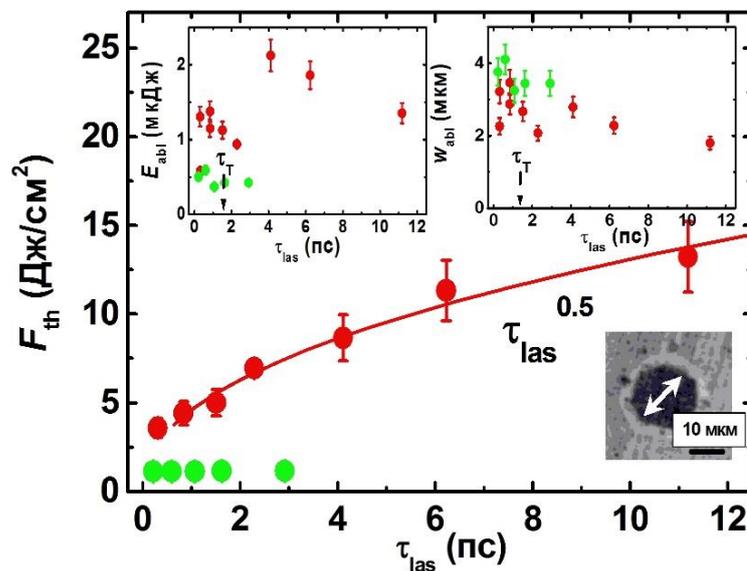


Рисунок 5.7 – Зависимости порога откольной абляции F_{abl} для меди от длительности УКИ τ_{las} с длиной волны 515 нм (зеленые круги) и 1030 нм (красные круги), с аппроксимацией последней кривой квадратно-квадратичной функцией ($\tau_{las}^{1/2}$). Вставки: верхние – зависимости пороговой энергии E_{abl} и характерного 1/e-радиуса абляции w_{abl} от τ_{las} , нижняя – оптический микроснимок откольного кратера (515 нм) и его диаметра, показанного белой стрелкой. Вертикальная стрелка показывает на верхних вставках ЭФТ время для меди.

в хорошем согласии с измеренными ранее – например, $\tau_{ph} \approx 0.5-0.7$ пс [30], но сильно противоречат оценкам $\tau_e \approx C_e/G_e \sim 10$ пс и $\tau_{ph} \approx C_i/G_e \sim 30$ пс, основанным на хорошо известном значении решеточной теплоемкости $C_i \approx 3R \approx 2.5$ Дж/см³К (где $R = 8.31$ Дж/мольК – универсальная газовая постоянная) и теоретических расчетных величинах электронной теплоемкости $C_e \sim 1$ Дж/см³К и константы электрон-фононной связи $G_e \sim 0.1$ ТВт/см³К [10,289]. Хотя фундаментальные причины такого расхождения между предсказаниями теории и результатами экспериментов пока детально не выяснены, как указывалось выше, мы считаем, что ускоренный перенос энергии из электронной подсистемы в решетку связан с генерацией нетермализованных носителей в результате многофотонного межзонного поглощения и связанной с ним оже-релмбинации, а также, возможно, со сверхбыстрым разупорядочением поверхности материалов в ходе эмиссии плазмы, рассмотренным в главах 3 и 4.

Аналогично, для меди восходящая тенденция $F_{abl} \propto \tau_{las}^{1/2}$ может быть связана с двухфотонным межзонным (d→s) поглощением ИК-УКИ (1030 нм) через щель в 2 эВ между потолком d-зоны и уровнем Ферми [84]. Стоит отметить, что при достаточно немонотонно меняющейся величине E_{abl} двухфотонное поглощение явно проявляется в уменьшении 1/e-радиуса абляции w_{abl} в $\sqrt{2}$ раз – от 3 до 2 мкм (вставки на Рисунке 5.7). Такое двухфотонное поглощение излучения УКИ видимого и ближнего ИК-диапазонов хорошо известно для кремния (см. зависимость $F_{abl} \propto \tau_{las}^{1/2}$ далее), но никогда явно не наблюдалось для металлов. При этом, в случае меди плотность энергии F должна возрасти как функция τ_{las} , чтобы обеспечить достаточную пиковую интенсивность ($\sim F/\tau_{las}$) и скорость двухфотонного возбуждения $\sim (F/\tau_{las})^2$, обеспечивая за промежуток времени τ_{las} объемное вложение энергии ε

$$\varepsilon \propto \left(\frac{F}{\tau_{las}} \right)^2 \tau_{las}. \quad (5.3)$$

Фиксированная термодинамическая величина пороговой объемной плотности энергии ε_{abl} подразумевает

$$F_{abl} \propto \sqrt{\varepsilon_{abl} \tau_{las}}, \quad (5.4)$$

что дает для меди $F_{abl} \propto \tau_{las}^{1/2}$, а, в общем случае, для N-фотонных процессов $F_{abl} \propto \tau_{las}^{(n-1)/n}$.

Важно, что хотя двухфотонное поглощение маскирует ЭФТ и эффект теплопроводности на зависимости $E_{abl}(\tau_{las})$ (левая вставка на Рисунке 5.7), соответствующая зависимость $w_{abl}(\tau_{las})$ для УКИ с обеими длинами волн демонстрирует заметный ЭФТ процесс при $\tau_{las} \geq 1-2$ пс (правая вставка на Рисунке 5.7). В свою очередь, это наблюдение согласуется с измерением $\tau_{ph} \approx 1$ пс [295], но расходится с оценками $\tau_e \sim 10$ пс и $\tau_{ph} \sim 30$ пс, основанными на расчетных величинах C_e и G , зависящих от T_e [10,289]. В целом, очевидно, что измерение обеих величин E_{abl} и w_{abl} , а также

производной от них величины F_{abl} позволяет сгладить систематические и случайные погрешности фокусировки, а также измерений в целом в серии для разных значений τ_{las} , и, таким образом, обеспечить более адекватную интерпретацию зависимостей $F_{abl}(\tau_{las})$.

В результате, времена ЭФТ порядка нескольких пикосекунд были оценены для серебра и меди, возбужденных УКИ с длинами волн 1030 и 515 нм в абляционном режиме, что в несколько раз ниже, чем предшествующие теоретические оценки. В случае серебра, ЭФТ значительно уменьшает энергоперенос вследствие теплопроводности для длинных импульсов, несколько повышая соответствующие пороги откольной абляции. Напротив, для меди двухфотонное межзонное поглощение определяет характер зависимости порогов от длительности УКИ, маскируя эффекты ЭФТ и теплопроводности.

5.2 Кремний

5.2.1 Кристаллический кремний

Зависимости $R^2 - \ln E$ для разных τ_{las} для мишени кристаллического кремния показывают для пороговой энергии E_{abl} начальное трехкратное (ПГ) или 50%-ное (ВГ) увеличение с последующим насыщением и даже небольшим спадом, а также похожий характер зависимости w_{abl} от τ_{las} , но с гораздо меньшим размахом – практически в пределах экспериментальной ошибки 10-15% (Рисунок 5.8, вставки). В результате, рассчитанные значения пороговой плотности вложенной (без учета отражения) энергии F_{th} практически не изменяются с ростом τ_{las} для УКИ видимого излучения, однако, очень значительно – в три раза – возрастают с увеличением τ_{las} для ИК-излучения (0.3-0.9 Дж/см²). Для субпикосекундных УКИ пороги $F_{th} \approx 0.32$ Дж/см² (1030 нм) и 0.95 Дж/см² (515 нм) неплохо согласуются с известным значением порога откольной абляции материала – ≈ 0.5 Дж/см² (744 нм, 110 фс, см. главу 7), при этом существенно более высокий порог абляции для УКИ видимого диапазона можно объяснить более сильным оптическим отражением и поглощением [84], а также более существенными потерями энергии при (суб)пикосекундной амбиполярной диффузии фотовозбужденной электрон-дырочной плазмы из более тонкого скин-слоя в объем материала. Напротив, ИК-излучение (1030 нм) слабо поглощается в слабо- или нелегированном кремнии в линейном режиме [84], тогда как в двухфотонном режиме характерная глубина нелинейного поглощения может достигать 140 нм [164,165], что существенно ослабляет электронный теплоперенос в объем материала в результате амбиполярной диффузии (характерный масштаб – $(D\tau_{las})^{1/2} \sim 10$ -100 нм для $\tau_{las} \sim 0.1$ -10 пс и коэффициента диффузии $D \sim 10$ см²/с [107], см. также измерения D для плотной ЭДП в аморфном кремнии ниже).

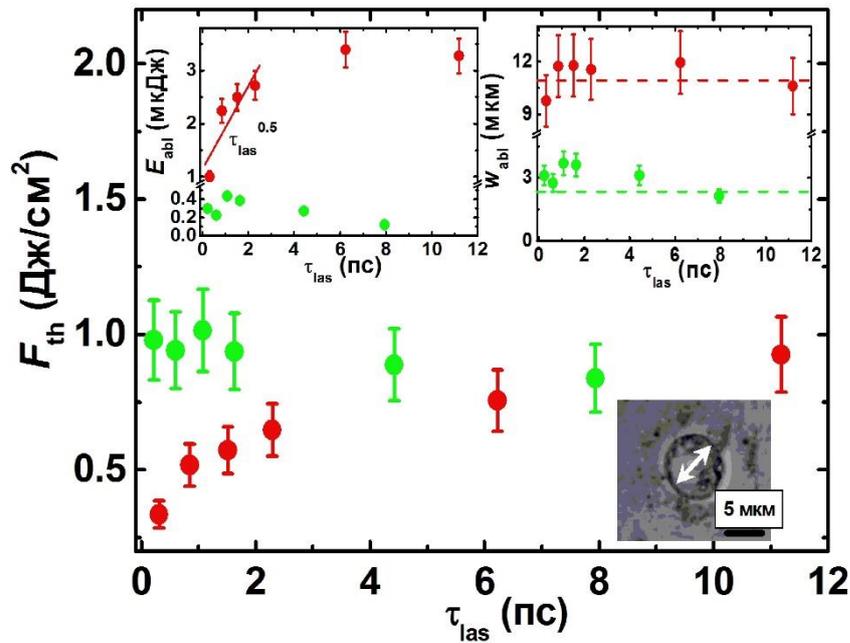


Рисунок 5.8 – Зависимости порога откольной абляции кремния F_{th} от длительности УКИ τ_{las} для видимого (515 нм, зеленые кружки) и ИК (1030 нм, красные кружки) излучения. Вставки: сверху – зависимости от τ_{las} для пороговой энергии E_{abl} и $1/e$ -радиуса абляции w_{abl} с радиусами фокусировки $R_{1/e}$, показанными цветными горизонтальными пунктирными линиями, внизу – оптический микроснимок кратера на поверхности кремния при ее абляции УКИ видимого диапазона и его диаметр, показанный белой стрелкой. На вставке для E_{abl} дана степенная аппроксимация начального участка с показателем 0.50 ± 0.12 .

Как отмечалось выше, ранее для диэлектрических материалов при воздействии УКИ уже наблюдались сублинейные зависимости порога повреждения поверхности от τ_{las} [85,223,283-287], однако, за исключением зависимости $\tau_{las}^{1/2}$, которая связывалась преимущественно с теплопереносом на временах $\tau_{las} > \tau_{ep}$ [283], такие соотношения объяснения пока не получили. В настоящей работе выше на примере меди показывалось, что такие сублинейные зависимости могут быть связаны с нелинейным поглощением в материале с сильно выраженным межзонным поглощением, однако, для детальных исследований – вплоть до определения степени нелинейности фотопроцесса – необходимо контролировать поглощательную способность материала при данных F_{abl} , которая может существенно зависеть от τ_{las} . В частности, при воздействии УКИ на длине волны 1030 нм на поверхность кремния в абляционном режиме наблюдаемое только для ИК-излучения соотношение $F_{abl} \propto \tau_{las}^{1/2}$ с последующим насыщением (Рисунок 5.8) характеризует, по-видимому, не теплоперенос [283], а, с учетом выражения 5.4, хорошо известное двухфотонное поглощение и связанное с ним фотовозбуждение плотной электрон-дырочной плазмы [15]. Как отмечалось в главе 4, такая плазма может вызывать в

кремнии существенную безынерционную электронную перенормировку ширины прямой запрещенной зоны, составляющей около 3-3.5 эВ. Данный эффект, по-видимому, можно проследить на зависимости $F_{abl}(\tau_{las})$ для УКИ видимого диапазона, демонстрирующих, по-видимому, с учетом перенормировки зонной щели прямое линейное поглощение, несмотря на энергию фотона (около 2.4 эВ), меньшую указанной выше ширины прямой запрещенной зоны. В то же время, монотонное уменьшение величин E_{abl} , w_{abl} и F_{abl} с ростом τ_{las} вплоть до 8 пс подтверждает известный факт «задержанного оже-нагрева» кристаллического кремния по мере оже-рекомбинации ЭДП в результате генерации горячих носителей и их ЭФТ за период около 7 пс [29,167].

5.2.2 Аморфный кремний

До сих пор, в кристаллическом кремнии сверхбыстрый перенос энергии связывался с амбиполярной диффузией плотной ЭДП с зависящим от плотности коэффициентом $D \sim 10\text{-}10^2$ см²/с [107,125,296] и соответствующими начальными скоростями расширения порядка 10^4 м/с [126] при плотностях ЭДП, лежащих в диапазоне $10^{20}\text{-}10^{21}$ см⁻³, тогда как при более высоких плотностях $\sim 10^{21}\text{-}10^{22}$ см⁻³, отвечающих режиму ФЛА для кремния [15,95,96], ожидаются гораздо более высокие величины D [107], которые до сих пор не были установлены. При умеренных плотностях $\sim 10^{20}\text{-}10^{21}$ см⁻³ диффузия протекает в течение 7 пс как «задержанное оже-нагревание» [167] (см. также теоретическую оценку 6 пс [87]), поскольку плотность ЭДП постепенно уменьшается в силу оже-рекомбинации и захвата носителей [86,87,297-298], при этом нагревая кристаллическую решетку путем термализации (испускания оптических фононов) горячих рекомбинационных носителей. Такая временная динамика была продемонстрирована выше для двух длин волн УКИ в рамках зависимости порогов абляции и характерных размеров области абляции кристаллического кремния от τ_{las} , показывая ЭФТ в течение пикосекундных УКИ ($\tau_{las} > 8$ пс). Тем не менее, при более высоких плотностях ЭДП ($10^{21}\text{-}10^{22}$ см⁻³), отвечающих режиму ФЛА для кремния, сверхбыстрая электронная перенормировка зонной щели, зависимость скорости ЭФТ от плотности и температуры ЭДП [86-87,107,125-126,167,296] и сверхбыстрое разупорядочение материала [31,128-129,134-136] могут существенно влиять на транспортные процессы в слоях фотовозбужденного кремния, однако, экспериментальные и теоретические исследования указанных явлений до сих пор не проводились.

В настоящей работе для исследований ЭФТ и транспортных процессов на сильно-фотовозбужденной поверхности аморфного кремния (a-Si), в данной работе использовались его полупрозрачные пленки разной толщины $h = 50, 100$ и 150 нм, напыленные в атмосфере газообразного моносилана при 800 К плазма-химическим методом на предметные стекла

толщиной 1 мм. Оптическое пропускание (T) и отражение (R) измерялось в диапазоне 360-550 нм (Рисунок 5.9) с помощью УФ-ИК спектрометра Vertex 70v (Bruker), демонстрируя их зависимость от толщины пленок. Спектры коэффициента экстинкции (преимущественно, поглощения) пленок оказались довольно схожими, с величиной коэффициента на длине волны 515 нм $\alpha_S \approx 2 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$, что на порядок величины больше, чем для кристаллического кремния на этой длине волны [84] (Рисунок 5.9а), вставка), и гораздо больше, чем оценочный коэффициент двухфотонного поглощения $\alpha_T \approx \beta(F_{\text{abl}}/\tau_{\text{las}}) \leq 5 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$ для величины β в кристаллическом кремнии $\beta \leq 50 \text{ см/ГВт}$ [15,95,96] и максимальной величине, в наших экспериментах, $F_{\text{abl}} \approx 0.18 \text{ Дж/см}^2$ (пиковая интенсивность $\leq 0.9 \text{ ТВт/см}^2$). В свою очередь, спектры комбинационного рассеяния, зарегистрированные при комнатной температуре при довольно близкой длине волны возбуждения 488 нм с помощью КР-микроскопа U-1000 (Jobin Yvon), показали не зависящее от толщины пленок положение основной полосы a-Si около 480 см^{-1} (уширенная ТО-полоса) [299]. Соответствующие интенсивности данной полосы суб-линейно возрастали с увеличением толщины пленки, свидетельствуя о сильном, по-видимому, однофотонном поглощении. Вместе, оптические спектры и спектры комбинационного рассеяния света указывали на сходство структурных и электронных свойств всех указанных пленок a-Si.

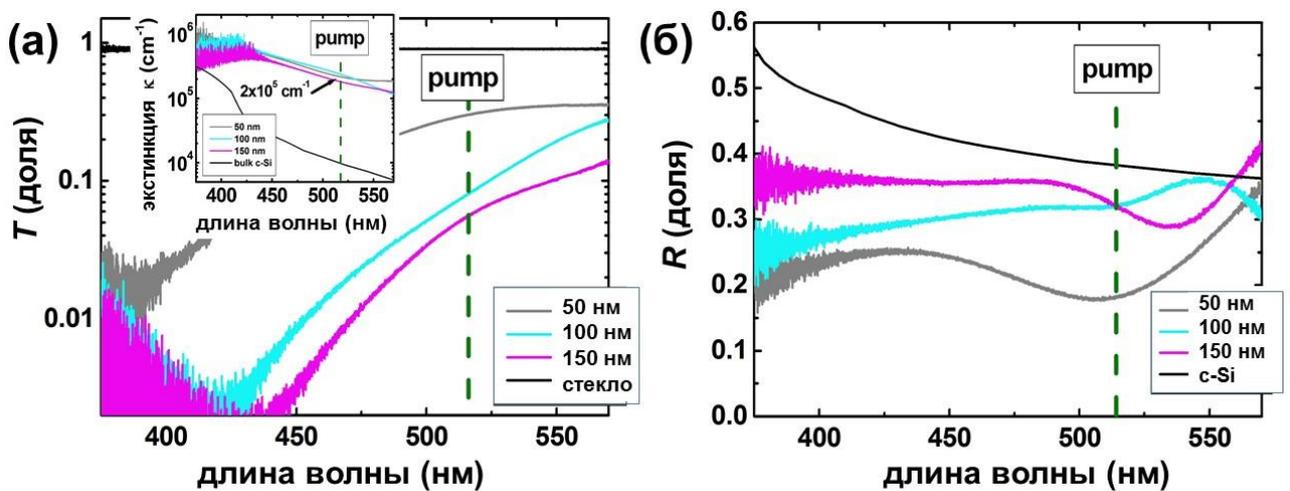


Рисунок 5.9 – (а) Спектры оптического пропускания и экстинкции (вставка) пленок a-Si разной толщины в сравнении с силикатной подложкой, указывающие на сильное однофотонное поглощение с коэффициентом $2 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$. (б) Спектры оптического отражения пленок a-Si разной толщины в сравнении с объемным кристаллическим кремнием. Вертикальная пунктирная зеленая линия показывает спектральное положение полосы УКИ накачки (метка «pump»).

Измеренные пороговые плотности энергии абляции F_{abl} демонстрируют для всех пленок сильную, немотонную зависимость от τ_{las} (Рисунок 5.10). Для минимальных длительностей 0.2 и 0.3 пс эти пороги являются максимальными и почти не зависящими от толщины пленок – на уровне $F_{max} \approx 0.18$ Дж/см², однако резко падают с ростом τ_{las} до минимального, зависящего от толщины значения $F_{min} = 0.02 \pm 0.03$ (h = 50 нм), 0.02 ± 0.02 (h = 100 нм) и 0.06 ± 0.02 (h = 150 нм) Дж/см² при $\tau_{min} \approx 0.6$ пс. Далее, эти пороги медленно и монотонно растут как функция τ_{las} в зависимости от толщины, достигая при $\tau_{las} > 3-4$ пс стационарных значений $F_{\infty} = 0.04 \pm 0.03$ (50 нм), 0.07 ± 0.03 (100 нм) и 0.15 ± 0.02 (150 нм) Дж/см². Аналогично, характерные 1/e-радиусы абляции w_{abl} немонотонно изменяются с ростом τ_{las} (с минимумом $\approx w_{foc} = 2.0$ мкм при $\tau_{min} \approx 0.6$ пс), тогда как для более коротких и длинных импульсов w_{abl} значительно превосходит w_{foc} , практически не завися от толщины (Рисунок 5.10). В сравнении с большими фокальными пятнами, на которые боковой транспорт практически не оказывает влияния, установленные эффективные радиусы w_{abl} слабо ($\leq 20-25\%$) отличаются на Рисунок 5.10 от w_{foc} ($w_{abl} - w_{foc} \ll w_{foc}$), однако, значительно изменяются в сравнении с h ($w_{abl} - w_{foc} \gg h$). Эти условия позволяют рассматривать боковой транспорт энергии в пленках как локальный околопороговый процесс и пренебречь более слабым эффектом транспорта в глубину пленки (тем не менее, перенос энергии в диэлектрическую подложку может иметь место при высоких уровнях электронного возбуждения). Тогда, итоговое объемное распределение энергии для эффективных времени диффузии τ^* и коэффициента диффузии χ^* имеет вид

$$\varepsilon_{dep}(w, \tau^*) = \varepsilon_{dep,0} \times \exp\left(-\frac{w^2}{w_{dep}^2}\right) = \varepsilon_{dep,0} \times \exp\left(-\frac{w^2}{w_{foc}^2 + 4\chi^* \tau^*}\right), \quad (5.5)$$

отвечая для термических механизмов ФЛА с характерными временами $\tau_{abl} \gg \tau_{las}$ (см., например, типичные времена откольной абляции и фазового взрыва $\sim 10^2$ пс и 10 пс для кремния в главе 7) и порогового условия абляции $\varepsilon_{dep}(w_{abl}) = \varepsilon_{abl}$

$$\varepsilon_{abl}(\tau_{abl}) = \varepsilon_{dep,0} \times \exp\left(-\frac{w_{abl}^2}{w_{dep}^2(\tau_{abl})}\right) = \varepsilon_{dep,0} \times \exp\left(-\frac{w_{abl}^2}{w_{foc}^2 + 4\chi^* \tau_{abl}}\right), \quad (5.6)$$

где в выражении (5.6) χ^* – эффективный коэффициент высокотемпературной тепловой диффузии, а величины ε_{abl} и τ_{abl} являются не зависящими от толщины, собственными характеристиками материала и механизма абляции. Действительно, величины порогов F_{∞} показывают линейный рост в зависимости от h для длинных импульсов, например, при $\tau_{las} \approx 4$ пс $F_{\infty} = 0.04 \pm 0.03$ (50 нм), 0.07 ± 0.03 (100 нм) и 0.15 ± 0.02 (150 нм) Дж/см².

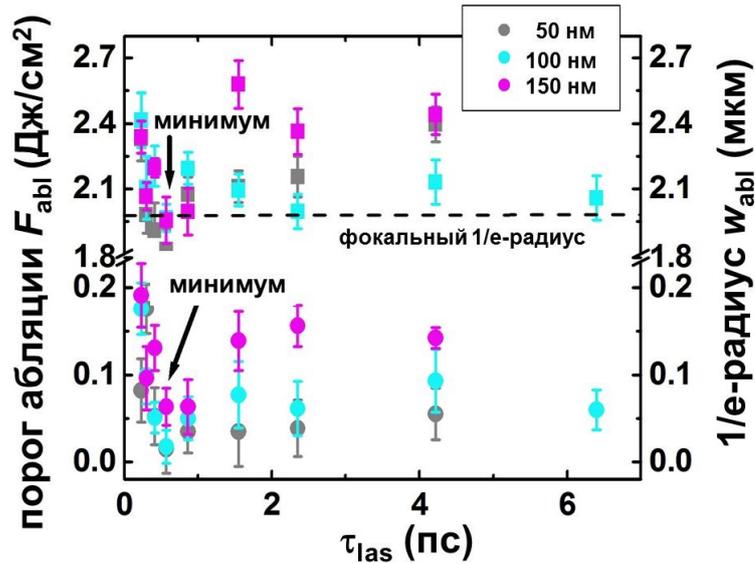


Рисунок 5.10 – Зависимости F_{abl} (цветные круги, левая ось) и w_{abl} (цветные квадраты, правая ось) от τ_{las} для пленок a-Si разной толщины. Стрелки указывают на длительность УКИ 0.6 пс, соответствующую минимальным величинам F_{min} и w_{abl} , где последняя приближается к радиусу фокусировки w_{foc} (горизонтальная пунктирная линия) для всех пленок.

В этой связи, в соответствии с предыдущим разделом для кристаллического кремния, для более коротких длительностей УКИ накачки наблюдаемое с ростом τ_{las} снижение F_{abl} до минимума и w_{abl} до w_{foc} при $\tau_{\text{las}} < 0.6$ пс можно связать с уменьшающимся транспортом энергии как вбок, так и вглубь пленки. Более того, поскольку F_{abl} уменьшается при $\tau_{\text{las}} < 0.6$ пс гораздо сильнее – от 0.18 до 0.02 Дж/см², чем w_{abl} , другие механизмы потерь в ЭДП могут быть существенно ослаблены на этом временном масштабе, при этом не исключая последующую абляцию пленок a-Si. Одна из возможных причин данного провала порогов может быть связана с переносом энергии из электронной подсистемы (ЭДП) в ионную в a-Si, который обычно происходит путем сверхбыстрой оже-рекомбинации в плотной ЭДП и последующей ЭФТ для горячих носителей [86,87]. Такой перенос может быть усилен: 1) более быстрой оже-рекомбинацией и генерацией горячих носителей в a-Si с его меньшей эффективной зонной щелью, что сильно влияет на коэффициент оже-рекомбинации (см. главу 4); 2) потенциальным более сильным электрон-ионным взаимодействием в a-Si, особенно, для горячих краевых носителей. Дополнительно, та кой перенос энергии в ионную подсистему в a-Si может потенциально протекать в форме нетермического плавления [31,128-129,134-136] (см. также далее главу 6), как в материалах с ближним кристаллическим порядком – например, через автолокализацию носителей [297,298] при элементарных актах разупорядочения через генерацию точечных дефектов [300]. Следовательно, по сравнению с металлами с их почти постоянной плотностью носителей, в кремнии такой пренос энергии может драматически

снижать не только уровень энергии в электронной подсистеме, но и саму плотность носителей (ЭДП), самосогласованную температуру ЭДП и коэффициент амбиполярной диффузии плазмы, зависящий от ее плотности и температуры [107], как и соответствующие боковые и вертикальные градиенты температуры плазмы. В результате, в a-Si ожидаемый сверхбыстрый перенос энергии в ионную подсистему снижает транспорт и другие диссипативные потери, обеспечивая минимальный порог абляции F_{\min} (Рисунок 5.10). Выше, в кристаллическом кремнии такие изменения порога и радиуса абляции с ростом τ_{las} при данной длине волны и 1030 нм отмечались для более длинных импульсов $\tau_{\text{las}} > 8$ пс, в согласии с известным временем задержанного оже-нагрева 6-7 пс [87,167] и более слабым, в общем случае, ЭФ взаимодействием в кристаллических материалах. Кроме того, автолокализация носителей в a-Si может происходить, как известно, на пикосекундных масштабах [297,298].

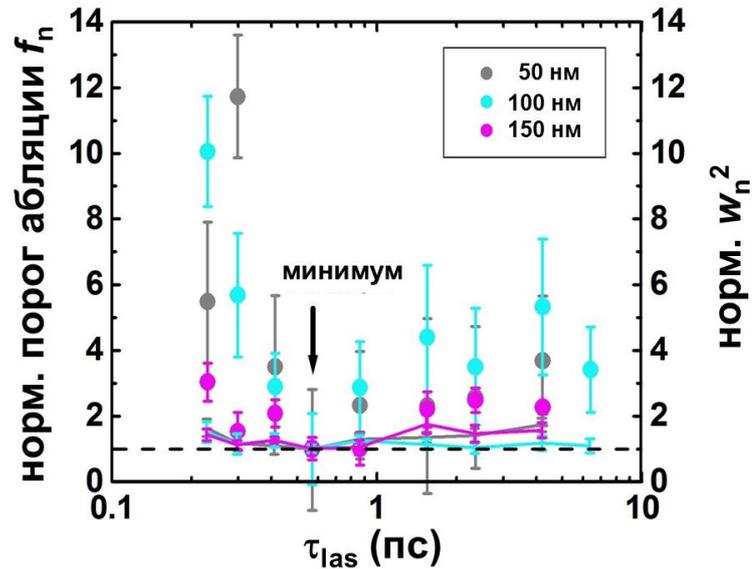


Рисунок 5.11 – Нормированные пороги $f_n = F_{\text{abl}}/F_{\text{min}}$ (кружки) и квадрат радиуса абляции $w_n^2 = (w_{\text{abl}}/w_{\text{foc}})^2$ (сплошные кривые) в зависимости от τ_{las} для пленок a-Si разной толщины. Горизонтальная пунктирная линия показывает минимальные уровни $f_n = 1$ ($F_{\text{abl}} = F_{\text{min}}$) и $w_n^2 = 1$ ($w_{\text{abl}} = w_{\text{foc}}$), достигаемые при $\tau_{\text{las}} \approx 0.6$ пс, как показано стрелкой.

Соответственно, быстрая амбиполярная диффузия плотной ЭДП под действием сильных градиентов плотности/температуры плазмы могут происходить в a-Si главным образом в интервале между сверхбыстрой фотоинжекцией (τ_{las}) и более медленной ЭФТ (τ_{min}) при $\tau_{\text{las}} < \tau_{\text{min}}$, причем последующая решеточная теплопроводность после τ_{min} может рассматриваться как медленная и незначительная. Это позволяет представить w_{dep} в ур.5.5 как $\approx [w_{\text{foc}}^2 + 4D(\tau_{\text{min}} - \tau_{\text{las}})]^{1/2}$ с χ^* и τ^* замененными на коэффициент амбиполярной диффузии D и эффективное время

($\tau_{\min} - \tau_{\text{las}}$). В частности, для $\tau_{\text{las}} < \tau_{\min} = 0.6$ пс и максимальных значений $w_{\text{abl}} \approx 2.3-2.4$ мкм на Рисунок 5.10, оценка сверху для коэффициента D дает $\sim (1-2) \times 10^3$ см²/с, что беспрецедентно – на 1-2 порядка величины – выше измеренных ранее значений в $10-10^2$ см²/с при значительно меньших плотностях ЭДП порядка $10^{20}-10^{21}$ см⁻³ [107,125-126,296], по-видимому, благодаря более высоким пиковым плотностям ЭДП в наших экспериментах. В доказательство, можно привести оценки объемной плотности вложенной энергии и плотности ЭДП в абляционном режиме. Первая величина при F_{\min} достигает $\varepsilon \approx (1 - R - T)F_{\min}/h \approx 20-30$ кДж/моль для значений коэффициентов отражения, пропускания и поглощения из Рисунка 5.9, что подразумевает нагрев пленок до температуры плавления кристаллического кремния – 1415 °С (35 кДж/моль [226], предполагая, что все оптические свойства не изменяются в течение УКИ накачки. Также, оцененная величина $\varepsilon \approx 20-30$ кДж/моль предполагает, что полная плотность фотогенерированных носителей может достигать уровня $\sim 10^{22}-10^{23}$ см⁻³, а мгновенная приближаться к $\sim 10^{22}$ см⁻³ благодаря лимитирующему влиянию оже-рекомбинации и автолокализации [29,87,122,297-298]. В итоге, в абляционном режиме плотность ЭДП значительно превысит величины $10^{20}-10^{21}$ см⁻³ из предыдущих суб-абляционных измерений D [107,125-126,296] и обеспечивают гораздо более высокие измеренные значения коэффициента амбиполярной диффузии.

Напротив, последующий рост F_{abl} и w_{abl} в зависимости от $\tau_{\text{las}} > 0.6$ пс на Рисунке 5.10 можно рассматривать как медленное вложение энергии УКИ на масштабах τ_{las} , сопровождающееся непрерывным быстрым процессом ЭФТ за время τ_{\min} , короткой стадией амбиполярной диффузии и медленной решеточной теплопроводностью в течение $\tau_{\text{abl}} > \tau_{\text{las}}, \tau_{\min}$. Более того, для таких длинных УКИ их пиковая интенсивность становится довольно низкой, поддерживая посредством процесса оже-рекомбинации довольно умеренные плотности ЭДП и относительно низкие коэффициенты амбиполярной диффузии, зависящие от плотности ЭДП. Этот фактор должен снижать пороги абляции в очевидном противоречии с наблюдаемым монотонно растущими – в 2-5 раз – порогами на Рисунке 5.10. В самом деле, если рассмотреть $w_{\text{abl}} \approx [w_{\text{foc}}^2 + 4\chi^* \tau_{\text{abl}}]^{1/2}$, для табулированного коэффициента температуропроводности кремния при комнатной температуре 0.7 см²/с [226] получается $\tau_{\text{abl}} \sim 10$ нс $\gg \tau_{\text{las}}, \tau_{\min}$, но не зависит от τ_{las} , как это наблюдается для F_{abl} и w_{abl} при $\tau_{\text{las}} > 0.6$ пс на Рисунке 5.10. Следовательно, следует также рассмотреть возможные факторы, усиливающие транспорт энергии и потери энергии для длинных УКИ, например: 1) неполный, зависящий от τ_{las} перенос энергии от электронной к ионной подсистеме в течение τ_{\min} посредством оже-рекомбинации и последующего охлаждения горячих носителей, при том, что скорость оже-рекомбинации резко замедляется до пикосекундных масштабов при умеренных плотностях ЭДП $\sim 10^{20}-10^{21}$ см⁻³ [29,87]; 2) сниженная локализация ЭДП вблизи поверхности при

умеренных ($\sim 10^{20}$ - 10^{21} см⁻³) плотностях ввиду сниженной перенормировки зонной щели. Оба эти фактора благоприятствуют амбиполярной диффузии в течение τ_{las} при более низких величинах $D \sim 10$ - 10^2 см²/с [107,125-126,296], но все-таки быстрее решеточной теплопроводности с коэффициентом 0.7 см²/с для кристаллического кремния при комнатной температуре [226]. Тогда минимальный F_{abl} имеет место в зависимости от τ_{las} , поскольку высокие плотности ЭДП, соответствующие градиенты и коэффициенты амбиполярной диффузии, также как и другие каналы потерь носителей (например, электронная эмиссия) быстро уменьшаются с ростом $\tau_{\text{las}} < \tau_{\text{min}}$ из-за оже-рекомбинации и др., тогда как для $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{min}}$ достаточно быстрая ($D \sim 10$ - 10^2 см²/с [107,125-126,296]) амбиполярная диффузия ЭДП с плотностями $\sim 10^{20}$ - 10^{21} см⁻³ поддерживается в течение τ_{las} , с сопровождающей ее медленной решеточной теплопроводностью в течение τ_{abl} .

В конце концов, хотя кривые $w_{\text{abl}}(\tau_{\text{las}})$ могут быть качественно объяснены описанными выше транспортными процессами, это не имеет места в отношении изменения F_{abl} по сравнению с размерным параметром w_{abl}^2 . Можно ожидать обратнопропорционального соотношения между F_{abl} и w_{abl}^2 , если ε_{abl} и другие термические потери считаются постоянными. Тем не менее, если рассмотреть нормированные зависимости $f_n = F_{\text{abl}}/F_{\text{min}}$ и $w_n^2 = (w_{\text{abl}}/w_{\text{foc}})^2$ как функции τ_{las} (Рисунок 5.11), можно обнаружить, что кривые $w_n^2(\tau_{\text{las}})$ для различных пленок ограничены в диапазоне 1-2, тогда как кривые $f_n(\tau_{\text{las}})$ изменяются гораздо шире – до 12 раз при $\tau_{\text{las}} < \tau_{\text{min}}$, соприкасаясь только при τ_{min} . Только самая толстая пленка ($h = 150$ нм) демонстрирует нормированные пороги, следующие кривой $w_n^2(\tau_{\text{las}})$, хотя их нормировка на фактор толщины h должна учесть энергоперенос вглубь пленки из тонкого поглощающего слоя ($1/\alpha_s \ll h$). Примечательно, что более тонкие пленки a-Si films с $h = 50$ нм и 100 нм демонстрируют наибольшее отклонение кривых $f_n(\tau_{\text{las}})$ и $w_n^2(\tau_{\text{las}})$ для минимальных и максимальных длительностей УКИ на Рисунок 5.11. Это подразумевает, что другие быстрые нетермические и термические каналы потерь – например, электронная и плазменная эмиссия для коротких длительностей ($\tau_{\text{las}} < \tau_{\text{min}}$) [60-63] (см. также главы 3 и 4), поверхностное испарение или объемное кипение для длинных импульсов ($\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{min}}$) [292] – могут влиять на баланс энергии, требуемой для абляции. Тем не менее, детально такие важные процессы до сих пор не идентифицированы и не изучены.

Таким образом, в настоящей работе в рамках исследования электрон-фононной термализации и транспорта энергии в кремнии остро фокусированными УКИ варьируемой длительности выполнялась одноимпульсная абляция тонких пленок различной толщины для a-Si, который, в отличие от кристаллического кремния, показывает сильное линейное поглощение на длине волны ВГ УКИ (515 нм). Был обнаружен минимум порогов и характерных размеров области абляции при длительности УКИ около 0.6 пс при том, что пороги и размеры абляции по-

разному возрастают при увеличении и уменьшении длительности УКИ. В диапазоне меньших длительностей УКИ увеличенные пороги и размеры области абляции связывались с очень быстрой амбиполярной диффузией и другими электронными механизмами потерь в плотной ЭДП до завершения ЭФТ при 0.6 пс, направляемой сверхбыстрой оже-рекомбинацией и охлаждением соответствующих горячих носителей путем испускания фононов. Впервые за последние 35 лет измерена величина $D \sim (1-2) \times 10^3 \text{ см}^2/\text{с}$, которая беспрецедентно – на 1-2 порядка величины – выше измеренных ранее значений в $10-10^2 \text{ см}^2/\text{с}$ при значительно меньших плотностях ЭДП порядка $10^{20}-10^{21} \text{ см}^{-3}$. Для более длинных УКИ ($> 0.6 \text{ пс}$), рост порогов и размеров области абляции соотносили с более медленной диффузией менее плотной плазмы ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) и другими термическими механизмами потерь энергии.

5.3 Заключение к главе 5

В результате экспериментальных исследований откольной абляции поверхности алюминия, серебра, меди и кремния под действием одиночных лазерных импульсов ИК и видимого диапазона с варьируемой фемто/пикосекундной длительностью на фоне маскирующих процессов многофотонного возбуждения и транспорта энергии были экспериментально измерены времена электрон-фононной термализации (для кремния – впервые), также для кремния в аморфной фазе впервые установлены транспортные коэффициенты амбиполярной диффузии плотной ($\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$) и умеренной плотной ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$) электрон-дырочной плазмы. Данные процессы определяют пространственные и временные масштабы вложения энергии УКИ и таким образом управляют параметрами и механизмами ФЛА.

Глава 6. Динамика плавления материалов под действием УКИ

В данной главе на примерах кремния, арсенида галлия и графита впервые детально исследуется плавление фотовозбужденного УКИ поверхностного слоя этих материалов с помощью новой оптико-микроскопической рефлектометрической методики с временным разрешением, позволяющей идентификацию плавления поверхностного слоя материалов и динамические измерения глубины плавления (в том числе – с учетом динамического эффекта абляции). Методика основана на измерении периода динамических осцилляций отражения пробных УФ (400 нм) УКИ от поверхности материалов, возбужденной ИК (800 нм) УКИ, где осцилляции отражения связаны с реверберациями (эхо) акустической волны разгрузки различной природы (фазовое превращение, ЭДП-деформационный механизм, нагревание) в приповерхностном слое расплава с достаточным акустическим контрастом, задаваемым соотношением акустических импедансов твердого материала и его расплава. По мере роста толщины расплава в связи с продвижением его фронта период осцилляций монотонно растет, что позволяет для известной из литературы величины продольной скорости звука в расплаве установить как предполагаемый механизм плавления материалов, так и эффективную скорость распространения фронта плавления в зависимости от величины F . Время жизни ревербераций достигает ≈ 1 нс, что позволяет наблюдать эффект откольной абляции, в определенный момент времени скачком уменьшающего толщину расплава с соответствующим изменением периода осцилляций отражения, и установить его порог, толщину откольного слоя и зависимость момента откола от величины F . В настоящий момент в мире, наряду с многими методами микроскопической динамической диагностики плавления материалов (рентгеновская [139-143] и электронная [147-152] дифракция с временным разрешением, поглощение рентгеновского излучения с временным разрешением [144-145], генерация второй или третьей гармоник [128-129,134-138]) известна только еще одна методика – с использованием пробных УКИ рентгеновского излучения для изучения их малоуглового рассеяния [4,146] (в том числе – при разупорядочении материала [146]), позволяющая проследить динамику фронта плавления поверхности материалов, однако, она отличается высокой сложностью аппаратуры и техники измерений, а также многократно меньшим объемом данных (одна серия измерений – только для одного значения F), так что на основе ее данных до сих пор опубликована только одна работа [146].

В настоящей работе, на примере кремния (Si), арсенида галлия (GaAs) и высоко-ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) представлены результаты детального комбинированного исследования мезоскопической тепловой динамики плавления (с учетом

абляции) поверхности твердых тел под действием УКИ. Данное исследование, на наш взгляд, заполняет существующую нишу в атомных и субмикронных масштабах визуализации этих явлений с помощью сверхкоротких импульсов рентгеновского излучения или быстрых электронов, с одной стороны, и УФ/видимого оптического излучения, с другой стороны. Наномасштабная ($10\text{-}10^2$ нм) динамика расплавов Si, GaAs и ВОПГ впервые детально наблюдается в нашей работе с высоким временным (~ 100 фс) разрешением и малым шагом изменения плотности энергии УКИ с помощью метода микроскопии оптического отражения с временным разрешением путем регистрации звуковых волн, возбужденных УКИ в расплаве. Оптически-контрастные реверберации данных волн в поверхностном расплаве данных полупроводников (в отличие от слабоконтрастных ревербераций в металлах), динамически растущего по толщине в результате распространения фронта плавления в материале, предоткольной подповерхностной кавитации, откольной и фрагментационной абляции, позволяют отследить указанные процессы и оценить их количественные вклады. Результаты акустического анализа согласуются с данными измерений основных параметров абляции поверхности кремния, проведенных с помощью других взаимодополняющих динамических и статических методов.

6.1 Кремний

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 [9,15,29,93,95-96]), сверхбыстрой – за время действия УКИ – электронной перенормировки ширины запрещенной зоны [25,92-93] и дестабилизации кристаллической решетки материала с ее последующим субпикосекундным разупорядочением [31,128-129,134-136], а также вложения энергии УКИ для инициирования последующих абляционных процессов [59,82,98-99,105,164-165]. 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, в главе 4 было показано, что резкое усиление эмиссии электронов с поверхности кремния в режиме существенной перенормировки ширины запрещенной зоны приводит к низкопороговому выходу двойного (электронно-ионного) электрического слоя плазмы в масштабе УКИ накачки, что может приводить к заряджению [97-98,100,278] и, по видимому, даже разупорядочению поверхности.

Кроме того, абляция кремния под действием УКИ, представляющая, как отмечалось выше, большой практический интерес, также многократно исследовалась с использованием различных

подходов – в основном, оптического отражения с временным разрешением [9,15,29,43,95-96,101,104] и профилометрии [164-165]. В то же время, сам переход от фотовозбуждения к тепловой динамике, предшествующей плавлению и абляции, подробно исследовался лишь в единичных работах [2,31,59,167], 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 исследования ее ключевых стадий.

Ниже представлены исследования пред-абляционной 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.

6.1.1 Предплавление

Исследования с временным разрешением отражения пробных УКИ ВГ $R(\Delta t)$ демонстрируют несколько этапов релаксационной динамики поверхности кремния после воздействия УКИ накачки с $F = 0.05-0.18$ Дж/см² (Рисунок 6.1). 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/см² отражение сразу падает до минимального уровня, где также сохраняется в течение первой пикосекунды. Согласно результатам главы 4, такой разнонаправленный характер изменения отражения связан, как известно, с одновременным влиянием сверхбыстрой электронной перенормировки (обычно – уменьшения) ширины запрещенной зоны материала δE_{el} и, в значительно меньшей степени вклада Друде фотовозбужденной ЭДП (нельзя также исключать возможного, примерно эквивалентного вклада δE_{lat} в перенормировку ширины запрещенной зоны когерентных колебаний решетки, инициированных ЭДП). В области нормальной дисперсии кремния вблизи его полосы поглощения E_1 (см. Рисунки 4.18,4.20 в главе 4) перенормировка зонного спектра,

эквивалентная соответствующему увеличению энергии кванта пробного излучения, обеспечивает рост отражения по мере роста плотности ЭДП ρ_{eh} , тогда как сами по себе умеренные плотности ЭДП обычно связаны с уменьшением отражения вблизи резонанса объемного плазмона [15]. Напротив, в области аномальной дисперсии перенормировка уменьшает отражение материала, тогда как Друде-вклад 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 отражения, однако, при более высоких плотностях энергии УКИ и ЭДП ($> 2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$) перенормировка зонного спектра сдвигает его на величину $\delta E_{el} \approx 0.4 \text{ эВ}$ в область аномальной дисперсии с уменьшением отражения.

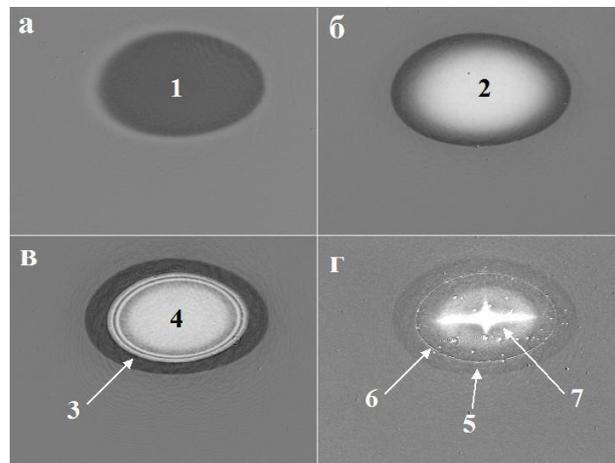


Рисунок 6.1 – Снимки в отраженном свете пробного УКИ участка поверхности Si(100), возбужденного при $F = 1.4 \text{ Дж/см}^2$, для задержек $\Delta t = 0.4 \text{ пс}$ (а), 12 пс (б), 300 пс (в) и окончательный вид кратера (г) (размер снимка 500 мкм \times 300 мкм). Стрелки с цифрами обозначают характерные области плавления Si (1), его терморасширенного расплава (2), колец Ньютона (3), разлета паро-капельной смеси (4), аморфизации (5), границы кратера (6) и центрального крестообразного пичка (7).

На втором этапе, на временах $\Delta t = 1-10 \text{ пс}$ отражение начинает восстанавливаться вблизи начального уровня (Рисунок 6.2), что обычно связывают с быстрой трехчастичной оже-рекомбинацией ЭДП с характерным временем $\tau_A \approx \frac{1}{(\gamma_A \rho_{eh}^2)}$ [87] и коэффициентом рекомбинации $\gamma_A \approx 4 \times 10^{-31} \text{ см}^6/\text{с}$ [31,87], фактически, с учетом экранирования – в течение 7-12 пс [87,167] (см. также главу 5). Существенно, что оже-рекомбинация ЭДП сопровождается генерацией горячих носителей, быстро релаксирующих с суб-пикосекундным испусканием длинноволновых оптических фононов – в соответствии с законами сохранения энергии и

квазиимпульса [86]. 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 [86] (см. также главу 5). Таким образом, полная термализация энергии в случае кремния должна происходить в течение временного интервала с длительностью $\approx \tau_A$.

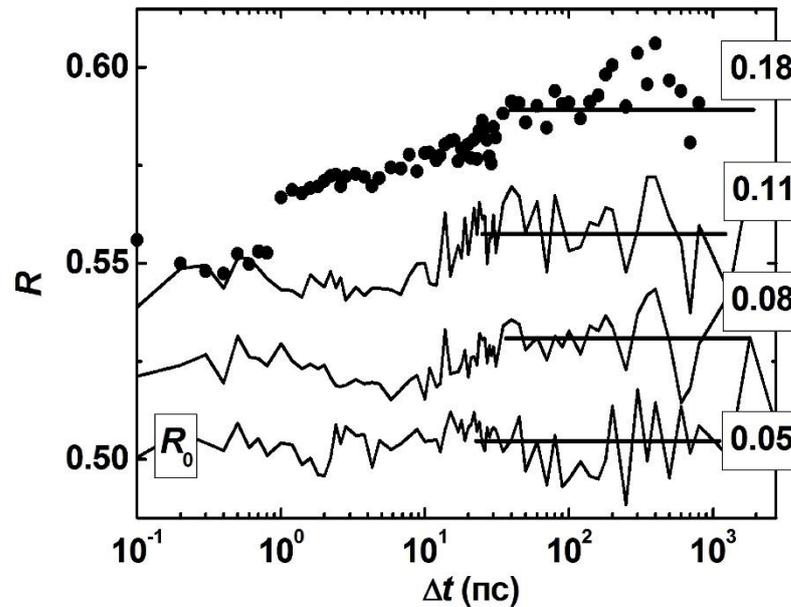


Рисунок 6.2 – Динамика отражения $R(\Delta t)$ для разных значений $F = 0.05, 0.08, 0.11$ и 0.18 Дж/см², приведенных в рамках. Кривые для увеличивающихся значений F сдвинуты вверх на 0.02 для удобства представления, соответствующие значения R_{plat} для каждой кривой показаны горизонтальными прямыми.

На третьем этапе, на временах $\Delta t = 10\text{-}10^2$ пс отмечается монотонный рост отражения с выходом на плато, уровень которого R_{plat} монотонно увеличивается с ростом F (Рисунок 6.2) и заметно модулируется поверхностными и объемными акустическими волнами, хорошо заметными на микроснимках на Рисунке 6.1 на данных временах. Характерное время нарастания R до уровня R_{plat} в пределах ошибки эксперимента не зависит от F и составляет 15-20 пс (Рисунок 6.2), что указывает – для продольной скорости звука в направлении [100] в твердом материале $C_{l,s}(100) = 8.4$ км/с [226] 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 (≈ 140 нм) [164,165].

На уровне плато отражения $R_{\text{plat}}(F)$ после акустической релаксации имеет место квазиравновесная термомодуляция отражения $\Delta R_T \approx R(\hbar\omega + a_V \xi) - R(\hbar\omega)$ с $R_{\text{plat}} \approx R(\hbar\omega + a_V \xi)$ (Рисунок 6.3), связанная с тепловым расширением материала (объемная деформация $\xi(T) = \Delta V(T)/V_0$) для известного значения объемного акустического потенциала деформации $a_V \approx 10$ eV [83] и табулированной температурной зависимости коэффициента объемного расширения β_T [226]. Это позволяет из прямого соответствия верхней и нижней осей абсцисс на Рисунке 6.4 оценить величину температуры зондируемого поверхностного слоя твердого материала T для задержек в диапазоне 10^2 - 10^3 пс. Оцененные значения температуры быстро растут с увеличением плотности энергии УКИ, достигая равновесной температуры плавления материала $\approx 1.69 \times 10^3$ K [226] при $F \approx 0.1$ Дж/см², где происходит насыщение кривой $\xi(F)$, полученной по данным термомодуляции отражения. Из данных температурных измерений можно заметить существенный – почти в 20% – перегрев материала к моменту начала плавления, для чего имеется несколько причин. Во-первых, построенная экстраполяция имеет приближенный характер в области $T > 1.4 \times 10^3$ K ввиду отсутствия справочных данных [226]. Во-вторых, возможный перегрев может указывать на сложный характер перестройки атомной структуры материала при его плавлении, по сравнению с металлами.

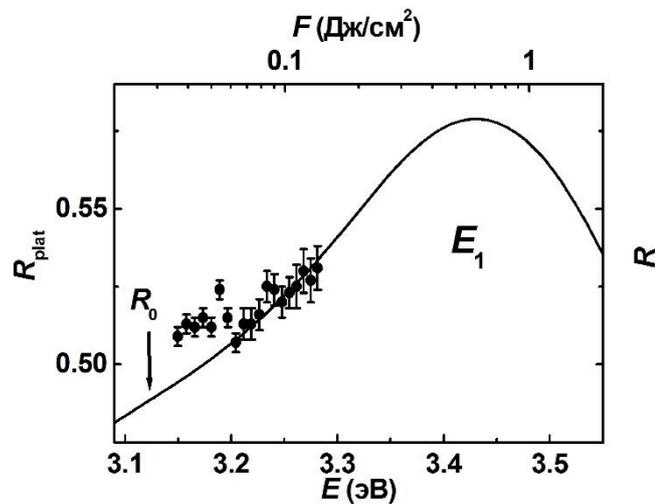


Рисунок 6.3 – Амплитуда термомодуляции отражения R_{plat} (темные кружки) в зависимости от F в сопоставлении с оптическим спектром отражения невозбужденного материала $R(E)$ с полосой поглощения E_1 (по данным [84]).

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 [31,257] и нелинейной (генерация второй [134,135] и третьей [137] гармоник – ГВГ, ГТГ – в

отражении) оптической диагностики, а также непосредственно с помощью рентгеновской дифракции (РД) с временным разрешением [144,147]. При этом, по данным структурно-чувствительных измерений с использованием ГВГ, ГТГ и РД, такое пикосекундное плавление Si было обнаружено при $F_{\text{melt}} \approx 0.15 \text{ Дж/см}^2$ для УКИ накачки с длиной волны 625 нм [59,167], и $\approx 0.1 \text{ Дж/см}^2$ для УКИ накачки с длиной волны 800 нм [137,144]. В менее чувствительных рефлектометрических экспериментах с временным разрешением максимальное оптическое отражение кремния на пикосекундных временах на уровне плато $R_{\text{melt}} \approx 0.72$ в точности отвечало величине отражения его оптически толстого слоя равновесного теплового расплава [301], а плавление материала, согласно скачку отражения и появлению области аморфизации на Рисунке 6.1, возникало при $\approx 0.23 \text{ Дж/см}^2$ (смотри для сравнения несколько более высокий порог аморфизации Si около 0.27 Дж/см^2 для падающих по нормали и поэтому более сильно отражающихся УКИ накачки с той же длиной волны [106]). Такая значительная (130-170%) раз-

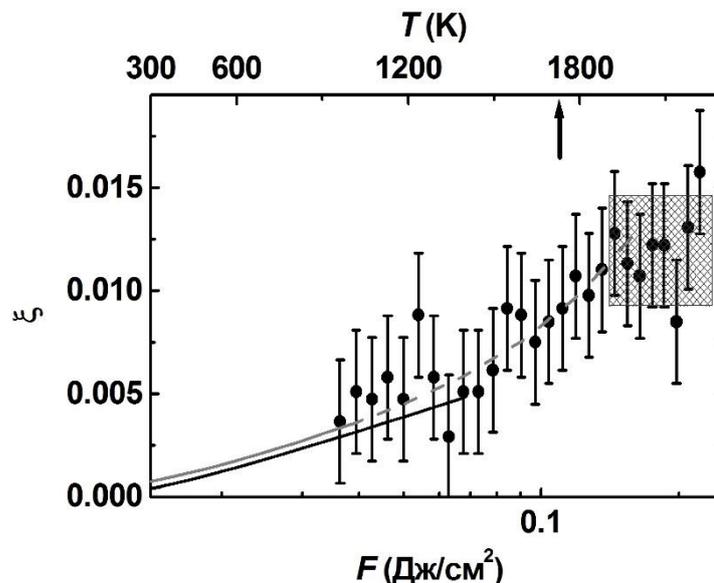


Рисунок 6.4 – Зависимости объемной термодформации $\xi(F)$ (темные кружки) и $\xi(T)$ (сплошная серая кривая – данные [226], пунктир – экстраполяция; сплошная темная кривая – данные [94]). Стрелка показывает положение равновесной температуры плавления кремния, заштрихованная область – плато кривой $\xi(F)$.

ница 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 поглощательной способности материала для разных (s,p) поляризаций и углов падения $\leq 45^\circ$ (см. главу 4), на наш взгляд, помимо прочих факторов (степень допирования кремния, состояние – шероховатость и толщина оксидной

пленки – поверхности и т.п.), может быть также обусловлена 150%-ной разницей энтальпий твердого материала $s\text{-Si}$ при температуре плавления 1415 °С (35 кДж/моль [226]; начало нуклеации расплава или частичное плавление) и жидкого материала $l\text{-Si}$ при той же температуре (85 кДж/моль, включая теплоту плавления ≈ 50 кДж/моль [226]; 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 (см. главу 2). 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 $\propto T^4$ [226] согласуется с линейной зависимостью $T(F) \propto F$ и, по-видимому, линейным поглощением в фотовозбужденном материале [164,165]). 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 (Рисунок 6.5). При этом расхождение между двухфотонным фотовозбуждением ЭДП в кремнии (глава 4) и линейной зависимостью температуры поверхности от F (Рисунок 6.4) связывается с суперлинейным характером эмиссии горячих оже-электронов, существенно «охлаждающей» поверхность уже на (суб)пикосекундных масштабах электронной динамики.

Таким образом, исследования оптического отражения с временным разрешением на поверхности кремния, возбужденной одиночными фемтосекундными лазерными импульсами ниже и вблизи порога плавления материала, показывают быструю (<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 ≈ 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 ≈ 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.

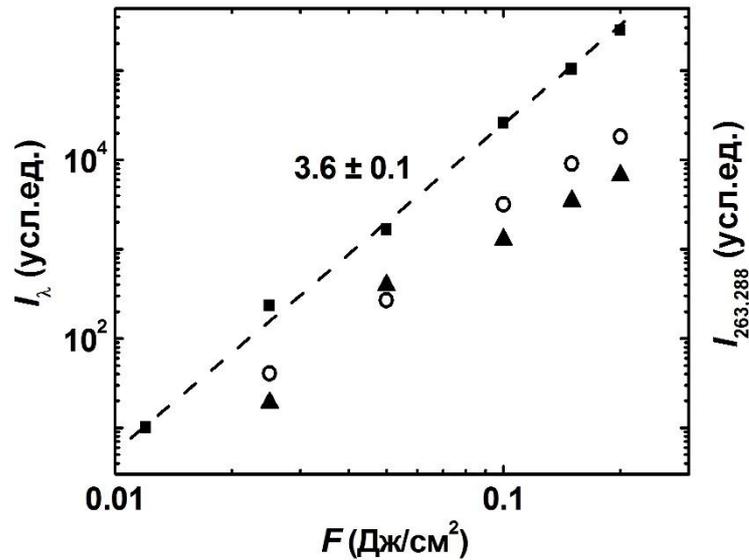


Рисунок 6.5 – Выход эмиссии континуума I_λ (темные квадраты, линейная аппроксимация с угловым наклоном -3.6 ± 0.1) и атомных линий $I_{263,288}$ (светлые кружки и темные треугольники, соответственно) в зависимости от F .

6.1.2 Динамическая идентификация плавления

С помощью метода время-разрешенной оптической микроскопии отражения выше была установлена зависимость температуры поверхности кремния на временах 30-100 пс после возбуждающего УКИ – после электрон-фононной термализации и акустической релаксации – от его плотности энергии в режиме нагревания до температуры плавления и ее окрестности. В данном разделе рассматриваются динамические эффекты плавления и связанной с ним генерации и релаксации динамических акустических напряжений в поверхностном слое кремния. Особенности пикосекундного плавления кремния исследовались в режиме пред-плавления материала ($F \leq F_{\text{melt}} \approx 0.23$ Дж/см²), когда температура плавления уже достигнута, но полное превращение твердой фазы в жидкую фазу еще не произошло и в первой присутствуют зародыши жидкой фазы.

На Рисунке 6.6 представлены кривые $R(\Delta t)$ для плотностей энергии, охватывающих этот диапазон. Заметно, что в отличие от кривой $R(\Delta t)$ при $F \approx 0.29$ Дж/см², когда наблюдается минимальная акустическая модуляция отражения в металлическом «оптически толстом» расплаве, при меньших значениях F развивается мощная квазипериодическая модуляция отражения, причем ранее и интенсивнее при более высокой плотности энергии. Например, при $F \approx 0.25$ Дж/см² 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 суб-наносекундных времен. Аналогично, при $F \approx 0.23$ Дж/см² модуляция постепенно нарастает к $\Delta t \approx 35$ пс на

базовом уровне $R \approx 0.52$, затем отражение скачком растет до плато $R \approx 0.6$ с уровнем существенно ниже $R_{ж}$, на котором тем не менее продолжается интенсивная модуляция. Наконец, при $F \approx 0.22$ Дж/см² модуляция медленно нарастает на том же базовом уровне к суб-наносекундным временам, когда уже начинается охлаждение и отверждение поверхностного слоя, наиболее заметное для высоких F по затуханию модуляции (Рисунок 6.6). При всех значениях F периоды модуляции нарастают с ростом Δt .

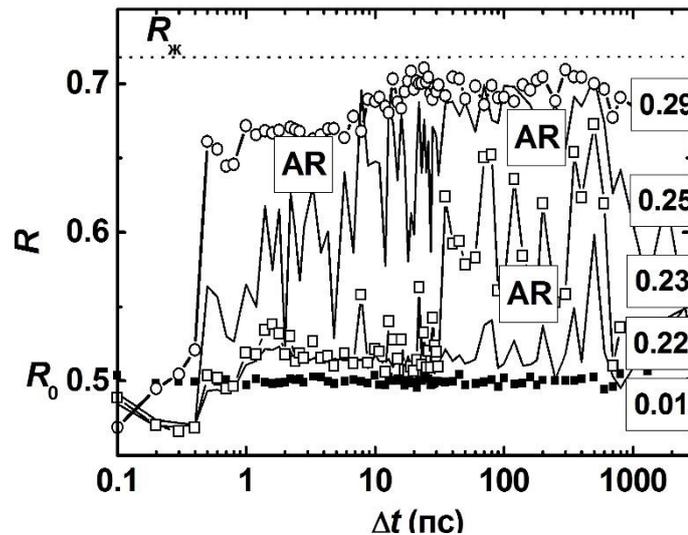


Рисунок 6.6 – Мультимасштабная динамика коэффициента отражения R для поверхности кремния при возбуждении УКИ с плотностью энергии $F = 0.01, 0.22, 0.23, 0.25$ и 0.29 Дж/см². Метки AR располагаются непосредственно над участками акустических ревербераций соответствующих кривых.

Наблюдаемые эффекты допускают следующее объяснение. Базовый уровень $R \approx 0.52$ на Рисунке 6.6 отвечает коэффициенту отражения кремния, нагретого до квазиравновесной температуры плавления материала, с зародышами жидкой фазы с различной концентрацией, увеличивающейся с ростом F и Δt , однако, на уровне отражения объемная нуклеация металлического расплава не сказывается из-за высокой реальной части диэлектрической проницаемости твердого кремния $\epsilon_s(3.1 \text{ эВ}) = 30.2 + i5.7$ [84] по сравнению с диэлектрической проницаемостью расплава $\epsilon_L = -14.4 + i15.1$ [301], где присутствие расплава в эффективной двухфазной системе учитывается степенью заполнения [302]. С другой стороны, нуклеация зародышей расплава с резким изменением плотности материала $\approx -9.6\%$ [226]) приводит к формированию в поверхностном слое растягивающих напряжений, инициирующих мощную волну разрежения, проявляющуюся в ее положительной полярности (см. кривые для $F \approx 0.22-23$ Дж/см² на Рисунке 6.6). Такие реверберации поддерживаются исключительно рассогласованием

акустических импедансов твердого *s*-Si ($\rho_s C_{l,s}(100) \approx 2.0 \times 10^7$ кг/м²с для плотности $\rho_s = 2.33 \times 10^3$ кг/м³ и продольной скорости звука в направлении [100] $C_{l,s}(100) = 8.4$ км/с [226]) и его расплава ($\rho_m C_{l,m} \approx 1.0 \times 10^7$ кг/м²с для плотности $\rho_m = 2.55 \times 10^3$ кг/м³ [303] и продольной скорости звука $C_{l,m} \leq 3.9$ км/с, существенно зависящей от температуры [304]) вместе с переходным слоем с промежуточными эффективными характеристиками. При каждом круговом проходе в двухфазном слое волна разрежения усиливается в силу нарастающей нуклеации зародышей расплава, генерирующей растягивающие напряжения, которые успевают разгрузиться за время обхода, а период обхода может увеличиваться в силу распространения области нуклеации (фронта нуклеации) в объем материала. Как свидетельствуют данные Рисунка 6.4, нуклеация зародышей расплава может начаться уже при достижении температуры плавления вблизи $F_{\text{nuc1}} \leq 0.12$ Дж/см² (согласно приведенным выше термодинамическим соображениям – для $F_{\text{nuc1}} \approx 0.1$ Дж/см²) и быстро нарастать в диапазоне $F_{\text{nuc1}} < F < F_{\text{melt}}$.

Тогда, характерный резкий скачок отражения вблизи $\Delta t \approx 32$ пс на Рисунке 6.6 можно связать со слиянием зародышей расплава с формированием сплошной поверхностной пленки с сохранением двухфазной системы в нижележащих слоях. Слияние зародышей может управляться как кинетическими факторами (формирование критических зародышей, см. ниже Рисунок 6.9), так и акустической разгрузкой двухфазного слоя, снимающей тормозящие нуклеацию растягивающие напряжения. Заметим, что данная немонотонная динамика оптического отражения, акустических напряжений и фазовых превращений существенно отличается от соответствующей монотонной динамики при плавлении кремния под действием пикосекундных лазерных импульсов [166] и требует, как показано выше, более детального анализа.

Таким образом, исследования оптического отражения с временным разрешением на поверхности кремния, возбужденной одиночными УКИ вблизи и выше порога плавления материала, показывают быстрое уменьшение задержки формирования расплава материала – от десятков пикосекунд до долей пикосекунды – с ростом плотности энергии лазерного излучения (выше порога плавления) 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.

6.1.3. Кинетика плавления

Рассмотрим динамику плавления кремния под действием УКИ с учетом сверхбыстрого (субпикосекундного) плавления, которое уже обсуждалось в главе 4 и выше в данной главе.

Типичные микроснимки оптического отражения для фотовозбужденных участков поверхности Si демонстрируют типичные особенности отражения: 1) сверхбыстрый (суб-пикосекундный) рост $R_{2\omega}(\Delta t)$ от начального уровня $R_{2\omega,0} \approx 0.5$ до максимального уровня расплава кремния $R_{2\omega,melt} \approx 0.72$ (Рисунок 6.1а) со скоростью, увеличивающейся с ростом F ; 2) быстрый (пикосекундный) монотонный спад $R_{2\omega}$ вследствие теплового расширения поверхностной пленки расплава (Рисунок 6.1б), 3) последующее длительное – субнаносекундное и более – восстановление отражения пленки расплава вплоть до $R_{2\omega,melt} \approx 0.72$ вследствие его постепенного охлаждения путем теплопроводности в объем мишени Si в до-абляционном режиме ($F < F_{spall} \approx 0.50$ Дж/см²), или выраженных интерференционных осцилляций $R_{2\omega}$ в абляционном режиме ($F > F_{spall}$), отвечающих интерференционным кольцам Ньютона [106,195] на Рисунке 6.1в и, одновременно, абляционным кратерам на Рисунке 6.1г. Указанные характерные переходные процессы и состояния кремния рассмотрены далее более детально.

Анализ динамики плавления проводился нами, начиная с малых задержек $\Delta t = 0.1-30$ пс (Рисунок 6.7), где, как известно из литературы, может иметь место так называемое сверхбыстрое «нетермическое плавление» кремния [9,15,29,31,41,86,104-106,128-130,134-139,141,147-149,163], также хорошо известное и для других полупроводниковых или полуметаллических материалов [168-174]. Действительно, при высоких плотностях энергии $F > 0.28$ Дж/см² уровень отражения ≈ 0.67 , сопоставимый с отражением оптически «толстого» слоя расплава кремния $R_{ж} \approx 0.72$ [301], достигается уже в течение первой пикосекунды (Рисунки 6.8,6.9), что делает акусто-оптическую модуляцию отражения менее значительной на фоне более высокого отражения оптически «толстого» расплава и типичного для металлов меньшего акусто-оптического коэффициента расплава по сравнению с твердой фазой кремния. Плавление материала при высоких $F \geq 0.36$ Дж/см² прослеживается в последующем быстром спаде отражения на временах ~ 10 пс (Рисунок 6.1б), связанном с термическим расширением горячего расплава при плотностях энергии ниже порога фрагментационного гидродинамического разлета закритического флюида кремния – $F_{frag} \approx 0.75$ Дж/см² (см. главу 7).

При $F \leq 0.28$ Дж/см² скачок отражения задерживается до $\Delta t \approx 0.4$ пс с последующим выходом на плато на тоже уровне, однако, начиная уже с $F \leq 0.24$ Дж/см² скачка 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 $F_{melt} \approx 0.22$ Дж/см² уже превышен. При данных условиях аналогичный скачок отражения наблюдается, но уже с задержкой $\Delta t \approx 32$ пс (Рисунки 6.6,6.8). При уменьшении F в диапазоне 0.21-0.24 Дж/см² величина скачка R вблизи $\Delta t \approx 32$ пс быстро падает, равно как и амплитуда предшествующих и последующих осцилляций (Рисунки 6.6,6.8).

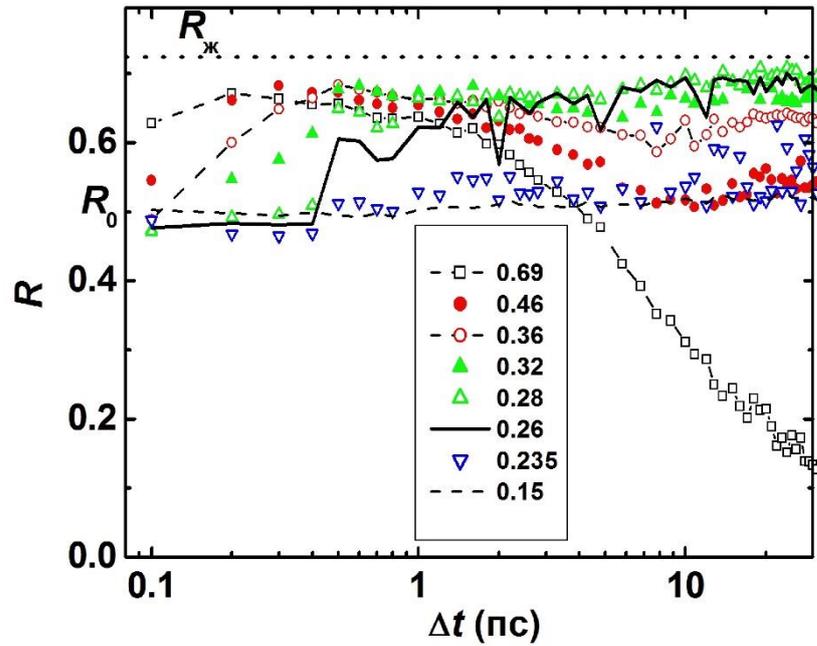


Рисунок 6.7 – Пикосекундная динамика коэффициента отражения R для поверхности кремния при возбуждении УКИ с плотностью энергии в диапазоне $F = 0.15-0.69$ Дж/см². Метки показывают значения коэффициента отражения для невозбужденной поверхности (R_0) и оптически толстого слоя расплава кремния ($R_{ж}$, по данным [301]).

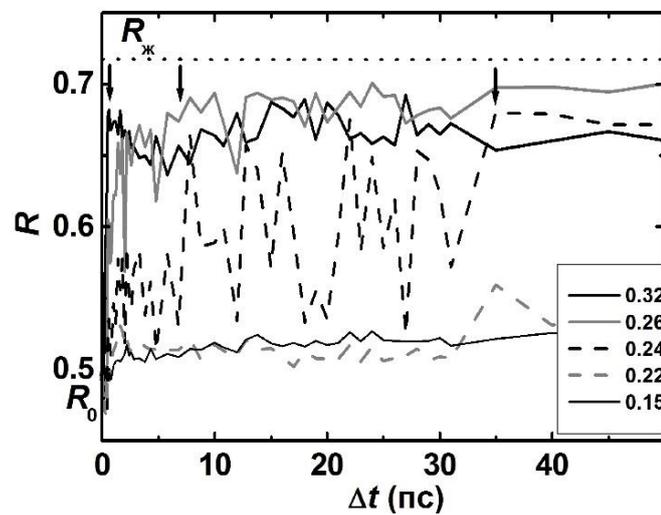


Рисунок 6.8 – Детальная пикосекундная динамика коэффициента отражения R для поверхности кремния при возбуждении УКИ с плотностью энергии $F = 0.15, 0.22, 0.24, 0.26$ и 0.32 Дж/см². Стрелки на соответствующих кривых показывают момент достижения плато отражения для слоя расплава.

Более детальное рассмотрение зависимости динамики плавления от плотности энергии F с использованием в качестве параметра момента T_{pl} достижения плато R для коэффициента отражения оптически толстого расплава обнаруживает при $F \geq F_{melt}$ достаточно монотонное снижение T_{pl} с ростом F от 35 пс до 0.2 пс (Рисунки 6.8,6.9), ранее отмечавшееся также в работах [26], которое позволяет качественно рассматривать плавление во всем данном диапазоне плотности энергии как один универсальный процесс. Сопряженный параметр $J_{nucl} \sim 1/T_{pl}$ имеет частоты нуклеации зародышей расплава, быстро нарастающей при $F \geq F_{melt}$ и насыщающейся при более высоких величинах F (Рисунок 6.9), соответствующих более высоким температурам вещества, в соответствии с классической теорией нуклеации для фазовых переходов 1-ого рода [161]. Стоит также отметить смешанную – электронную и термическую – природу сверхбыстрого размягчения решетки при высоких значениях F .

Определенный свет на природу сверхбыстрого плавления проливают представленные в главах 3,4 исследования настоящей работы по низкопороговой сверхбыстрой лазерно-плазменной эмиссии с поверхности материалов, возбужденных интенсивными УКИ (стоит отметить, что ранее похожий эффект корреляции эмиссии заряженных частиц и плавления кремния для пикосекундных лазерных импульсов отмечался в [73]). В частности, для кремния начало эмиссии сильно электронно-возбужденных атомов (возможно – рекомбинационного происхождения) имеет место уже при $F > 0.2$ Дж/см², тогда как эмиссия ионов регистрируется при $F > 0.6$ Дж/см² (см. главу 4). Поэтому можно предположить, что разупорядочение поверхностного слоя происходит еще на временах электронной релаксации, когда ввиду высоких пиковых температур электронной подсистемы на суб-пикосекундных временах электронная эмиссия с поверхности переходит в разлет двойного – электрон-ионного – электрического слоя плазмы, не создающего запирающего объемного заряда. Вместе с тем, при существенном опустошении электронной плотности поверхностного слоя 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⁻³ [168-174]. Таким образом, непрерывный характер зависимости на Рисунке 6.9, охватывающий широкий временной интервал, свидетельствует о возможном плавлении кремния, в том числе – сверхбыстром (суб- пикосекундном) нетермической природы, благодаря продемонстрированной в главе 4 ускоренной в таких условиях передаче электронной энергии в решетку.

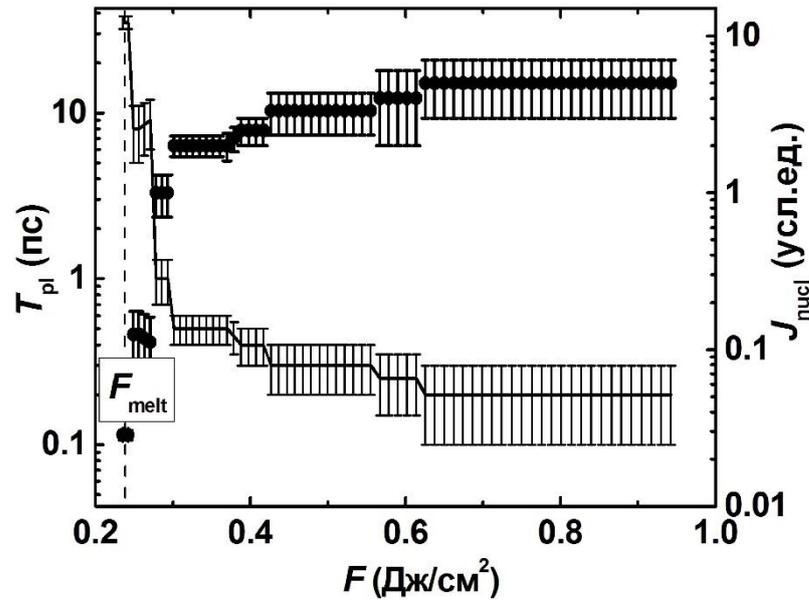


Рисунок 6.9 – Зависимости $T_{pl,1}$ (сплошная кривая) и J_{nucl} (темные кружки) от F , где F_{melt} представляет порог квазиравновесного термического плавления кремния.

6.1.4 Движение фронта плавления

С целью детального исследования динамики движения фронта плавления в материале и ее основных параметров, мы количественно исследовали пикосекундные осцилляции отражения $R_{2\omega}$ с постепенно нарастающими периодами $T_{1,rev}$, наблюдаемые в диапазоне $F_{melt} < F < F_{spall}$ для $\Delta t > 4$ пс (Рисунки 6.6-6.8), когда как раз имеет место акустическая релаксация нагретой пленки расплава. Ранее, мощные акустические волны уже наблюдались на тех же временных масштабах в результате сверхбыстрого плавления полупроводников, возбужденных УКИ, с помощью метода РД [140,305], однако, акустические реверберации в слое расплава до сих пор не анализировались.

В нашем случае, пикосекундные осцилляции отражения пробного УКИ также можно связать с образованием пленки расплава Si, в частности, с акустическими реверберациями в этой пленке, модулирующими ее отражение посредством пьезоэффекта [83] и инициированными в расплаве, по-видимому, быстрым и значительным изменением плотности материала (-9.6% [303]) в результате плавления. К упоминалось выше, данные реверберации поддерживаются исключительно рассогласованием акустических импедансов твердого s -Si ($\rho_s C_{l,s}(100) \approx 2.0 \times 10^7$ кг/м²с для плотности $\rho_s = 2.33 \times 10^3$ кг/м³ и продольной скорости звука в направлении [100] $C_{l,s}(100) = 8.4$ км/с [226]) и его расплава ($\rho_m C_{l,m} \approx 1.0 \times 10^7$ кг/м²с для плотности $\rho_m = 2.55 \times 10^3$ кг/м³ [303] и продольной скорости звука $C_{l,m} \leq 3.9$ км/с, существенно зависящей от температуры [304]).

Можно предположить, что увеличивающиеся периоды ревербераций $T_{1,rev}$ (Рисунки 6.10,6.11), наблюдаемые, начиная с порога сверхбыстрого плавления $F_{melt} \approx 0.23$ Дж/см², отражают толщину пленки расплава Y_1 , постепенно увеличивающуюся с течением времени Δt , начиная от поверхности, и затем насыщающуюся на уровне $Y_{1,max}$. В частности, для жесткой границы твердое тело/расплав с $\rho_m C_{l,m} < \rho_s C_{l,s}(100)$ [306]), осцилляции отражения должны проявляться на кривых $R_{2\omega}(\Delta t)$ в той же фазе после двух круговых обходов пленки расплава, встречая на пути два раза свободную границу расплав/воздух, где каждый раз происходит изменение фазы на π . Соответственно, можно выразить $Y_1(\Delta t) = \frac{1}{4}C_{l,m}T_{1,rev}(\Delta t)$ и получить абсолютную калибровку мгновенной толщины расплава (например, максимальная толщина $Y_{1,max}(F \leq F_{spall}) \approx 50$ нм на Рисунке 6.12 количественно согласуется с предшествующими оценками для до-абляционного режима – $\approx 50-60$ нм [106]). Кривые $Y_1(\Delta t)$ для различных значений $F > F_{melt}$ демонстрируют на Рисунке 6.11 почти постоянные угловые наклоны для $Y_1(\Delta t) \propto \Delta t$, указывая, по-видимому, на плавление материала в результате баллистического пробега фронта плавления от поверхности в прогретый твердый Si. Согласно данным Рисунка 6.11, характерные скорости плавления $V_{melt} \approx 0.4$ км/с находятся в полу-количественном согласии с отдельными известными значениями максимальной скорости фронта гетерогенного плавления для других полупроводников – 0.35-0.85 км/с [138,140,163,166].

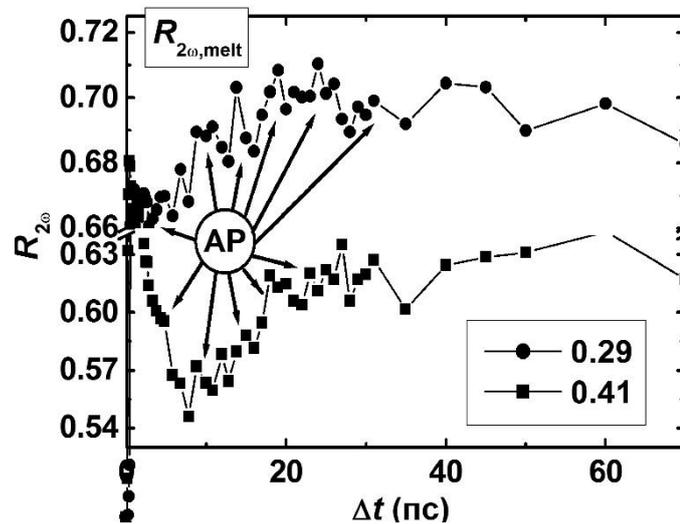


Рисунок 6.10 – Акустические реверберации (AP) на кривых $R_{2\omega}(\Delta t)$ для значений $F_{melt} < F < F_{spall}$, приведенных в рамке.

Действительно, модельная аппроксимация зависимости $Y_{1,max}(F)$ на Рисунке 6.12 в виде $Y_{1,max}(F) = \delta_{dep} \ln(F/F_{melt})$ для одно-фотонного поглощения дает весьма большую эффективную глубину вложения энергии УКИ $\delta_{dep} = 146 \pm 14$ нм (смотри аналогичные значения глубины

вложения энергии – 140, 145 и 135 нм, измеренные для Si в работах [106,164,165] на основе данных о глубине абляции материала) при близкой величине $F_{\text{melt}} = 0.23 \pm 0.05$ Дж/см², что отвечает глубокому, довольно однородному прогреву мишени на глубинах $\sim Y_{1,\text{max}}$. Вместе с тем, в литературе встречаются также предположения о двух-фотонном характере поглощения материала для УКИ видимого диапазона, соответствующем выражению вида $Y_{1,\text{max}}(F) = \tau_{\text{las}} / \beta F_{\text{melt}} - \tau_{\text{las}} / \beta F$, которое аналогично дает хорошую аппроксимацию зависимости $Y_{1,\text{max}}(F)$ для нелинейного коэффициента поглощения $\beta = 55 \pm 6$ см/ГВт (см. близкие значения $\beta = 40 \pm 14$ см/ГВт и $\beta = 50 \pm 10$ см/ГВт для Si при возбуждении мощными УКИ накачки с длиной волны 625 нм [15,95-96]) и близкой величине порога плавления $F_{\text{melt}} = 0.21 \pm 0.04$ Дж/см². В обоих случаях, имеет место глубокое вложение энергии УКИ $\delta_{\text{dep}}, \tau_{\text{las}}(\beta F_{\text{melt}})^{-1} \sim 10^2$ нм $\gg Y_{1,\text{max}}$ и прогрев материала, согласующееся с отмеченным выше кинетически лимитированным (не ограниченным теплопроводностью) характером его плавления. Более того, вблизи порога F_{melt} объемная плотность вложенной энергии – или $\approx (1 - R_{s,\omega}) F_{\text{melt}} / \delta_{\text{dep}}$ или $\approx (1 - R_{s,\omega})^2 \beta F_{\text{melt}}^2 / \tau_{\text{las}}$ – соответствует для величины отражения $R_{s,\omega} \approx 0.35$ s-поляризованного ИК УКИ накачки, падающего под углом 45°, довольно близким значениям 1×10^4 Дж/см³ или 1.3×10^4 Дж/см³ (1.1×10^5 Дж/моль или 1.5×10^5 Дж/моль), примерно на 30-80% выше энтальпии расплава Si в точке плавления (≈ 85 кДж/моль [226]).

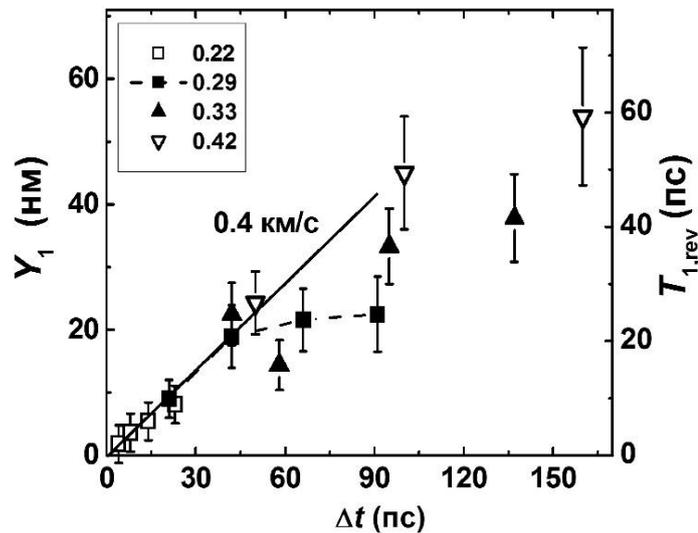


Рисунок 6.11 – Временная динамика периода ревербераций $T_{1,\text{rev}}$ (правая ось) и соответствующая толщина расплава Y_1 (левая ось) для различных значений $F < F_{\text{spall}} \approx 0.50$ Дж/см² (приведены в рамке). Прямая линия представляет начальный этап движения фронта плавления со скоростью ≈ 0.4 км/с.

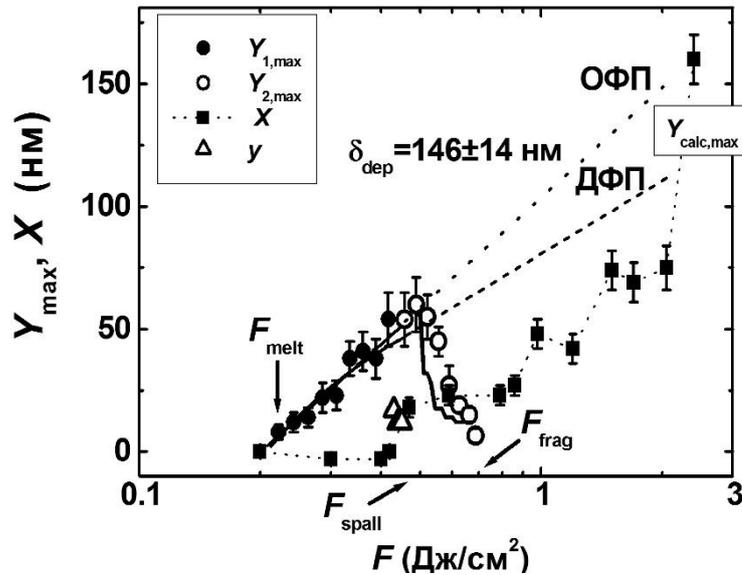


Рисунок 6.12 – Зависимости от F максимальной толщины расплава $Y_{1(2),max}$, глубины кратера X и позиции разрыва расплава y , где стрелки с метками указывают пороги плавления F_{melt} , откольной абляции F_{spall} и фрагментации F_{frag} . Пунктирная и штриховая кривые представляют аппроксимации зависимости $Y_{1,max}(F)$ в предположении однофотонного (ОФП, глубина поглощения δ_{dep}) или двухфотонного (ДФП) поглощения. Короткая сплошная кривая представляет аппроксимацию зависимости $Y_{2,max}(F)$ произведением $V_{melt}T_{rup}(F)$.

Указанные значения объемной плотности энергии отвечают, для минимальной (непрямой) зонной щели в Si ≈ 1 эВ [94], промежуточным плотностям электрон-дырочной плазмы порядка 10^{22} см $^{-3}$ и, таким образом, значительной перенормировке зонного спектра материала, допускающей возможность как двух-, так и одно-фотонного поглощения.

Наши экспериментальные данные демонстрируют практически постоянную скорость движения фронта плавления $V_{melt} \leq 0.4$ км/с на глубинах, меньших $\leq Y_{1,max}$ или $Y_{2,max}$ внутри образца Si для $\Delta t > 4$ пс (Рисунок 6.11) или $\Delta t > 20$ пс (Рисунок 6.13), соответственно. Указанные постоянные значения V_{melt} подразумевают – для поддержания баллистического пробега фронта плавления от поверхности в объем – практически однородный перегрев довольно толстого приповерхностного слоя материала ($> Y_{1,max}$, $Y_{2,max}$), что хорошо согласуется с большой (~ 100 нм) глубиной ОФП или ДФП вложения энергии УКИ накачки в Si (Рисунок 6.12). Примечательно, что максимальная величина скорости фронта плавления $V_{melt} \leq 0.4$ км/с практически не зависит от F в широком диапазоне 0.23-0.7 Дж/см 2 , что указывает на предельный характер этой скорости. Ее значение находится в количественном согласии с ранее полученными для разных полупроводников значениями ~ 0.35 -0.75 км/с [138,163,166] (см. также более высокое значение ≈ 0.85 км/с для Ge [133]) и теоретически предсказанной ранее с помощью МД-

моделирования максимальной скоростью гетерогенного плавления $\approx 0.03C_{l,s}$ [158] (в нашем случае, $V_{\text{melt}} \approx 0.047C_{l,s}$ для $C_{l,s}(100) = 8.4$ км/с [226]).

Отметим также, что глубина вложения энергии $\delta_{\text{dep}} = 146 \pm 14$ нм, полученная при аппроксимации зависимости *глубины плавления* $Y_{1,\text{max}}(F)$ на Рисунке 6.12 в приближении однофотонного возбуждения Si УКИ, находится в хорошем количественном согласии с аналогичными значениями, полученными ранее из измерений *глубины кратера* в данном материале [106,164,169]. Это означает справедливость использования равновесной скорости звука в расплаве кремния $C_{l,m} \leq 3.9$ км/с [304] в проведенных выше расчетах толщины пленки расплава, то есть, если не полную акустическую релаксацию расплава на пикосекундных временах роста его толщины, то, по крайней мере, связанное с плавлением резкое изменение упругих постоянных и продольной скорости звука (от ≈ 9 км/с до ≈ 4 км/с) в материале (что, собственно, и позволяет наблюдать пикосекундные акустические реверберации). С другой стороны, четкая привязка появления осцилляций отражения и связанных с ними акустических ревербераций с нарастающими периодами к началу стадии акустической релаксации материала (интересно, что реверберации наблюдаются и *после* завершения этой стадии, см. Рисунок 6.10) может означать, что распространение фронта плавления связано не только с изменением скорости звука, но и плотности материала (т.е., фазовый переход I-го рода) – до их равновесных значений.

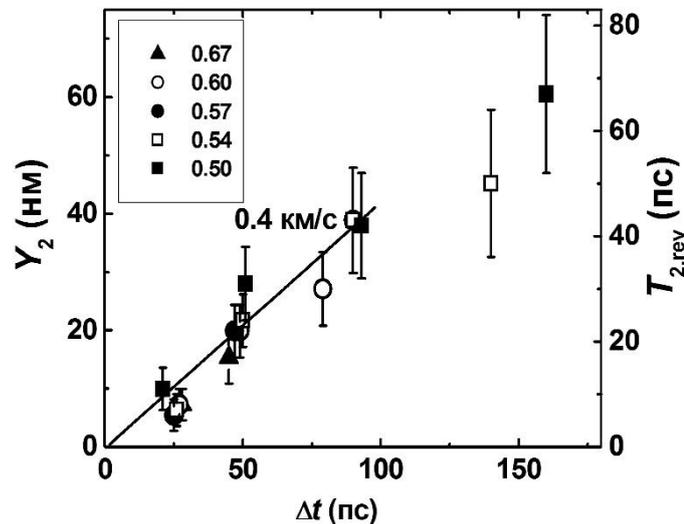


Рисунок 6.13 – Временная динамика периода ревербераций $T_{2,\text{rev}}$ (правая ось) и соответствующая толщина расплава Y_2 (левая ось) для различных значений $F > F_{\text{spall}}$ (приведены в рамке). Прямая линия представляет начальный этап движения фронта плавления со скоростью ≈ 0.4 км/с.

Примечательно, что нами не наблюдается никаких видимых признаков ранее предсказанного гомогенного плавления [154-156], характерной чертой которого является *объемная* нуклеация зародышей новой фазы, для Si при $\Delta t \geq 4$ пс и $F > 0.21$ Дж/см² (Рисунки 6.10,6.11), несмотря на *существенный однородный перегрев* поверхностного слоя материала, вытекающий из наших измерений температуры материала (Рисунок 6.4) и приведенных выше оценок объемной плотности вложенной энергии и глубины вложения энергии. Действительно, акустические реверберации в слое расплава наблюдаются, начиная с минимального времени $\Delta t_{\min} \approx 4$ пс, что соответствует минимальной начальной толщине расплава $Y_{\min} = \frac{1}{4}C_{l,m}\Delta t_{\min} \sim 4$ нм для скорости звука $C_{l,m} \sim 4$ км/с [304]; при высоких $F > 0.5$ Дж/см² появление ревербераций при $\Delta t_{\min} \approx 20$ пс (Рисунок 6.13) может означать начальную толщину расплава Si не более $Y_{\min} \sim 15$ нм. Соответственно, последующий монотонный рост периода ревербераций представляет, наиболее вероятно, монотонное движение фронта гетерогенного плавления Si практически от самой поверхности. Вместе с тем нельзя исключать, что «гомогенное» плавление самого верхнего, тонкого слоя образца толщиной Y_{\min} в промежуток времени Δt_{\min} происходит еще до появления акустических ревербераций, а движение фронта плавления от поверхности в объем вдоль градиента температуры твердой фазы связано с более быстрой кинетикой гомогенной нуклеации при более высоких температурах (Рисунок 6.9).

Таким образом, пространственно-временная динамика термического плавления поверхности кремния под действием одиночных ИК фемтосекундных лазерных импульсов исследована с помощью метода микроскопии оптического отражения с временным разрешением. Данная динамика наблюдалась путем мониторинга пикосекундных колебаний отражения пробного импульса, которое модулировалось пикосекундными акустическими реверберациями в динамически растущем и одновременно аблируемом поверхностном расплаве с другим акустическим импедансом. Периоды акустических ревербераций изменяются в ходе роста и абляции поверхностной пленки расплава, позволяя выполнить количественные оценки вклада данных процессов в тепловую динамику поверхности материала. Эти особенности лазерной абляции будут рассматриваться в следующей главе, непосредственно посвященной абляционным процессам.

6.2 Арсенид галлия

С учетом приведенного выше детального исследования плавления кремния, рассмотрим более кратко аналогичные результаты для арсенида галлия (GaAs).

Построенные по данным оптических микроснимков поверхности GaAs для различных задержек временные профили отражения УКИ ВГ $R_{2\omega}(\Delta t)$ для различных значений $F > 0.24$

Дж/см² показывают общую картину плавления, откольной и фрагментационной абляции материала (Рисунок 6.14). В общих чертах, при превышении порога $F_{fm} \approx 0.24$ Дж/см² для задержек $\Delta t > 0.6$ пс имеет место быстрый рост величины $R_{2\omega}$ от начального уровня $R_{2\omega,0} \approx 0.45$ с достижением плато отражения $R_{2\omega,max} \approx 0.61$ (Рисунок 6.14), который можно соотнести со сверхбыстрым плавлением материала с образованием металлической фазы расплава [26,31,86,103,128-129,136,163,257] (кривая для $F = 0.52$ Дж/см²). Плавление материала подтверждается соответствием величины $R_{2\omega,max}$ величине отражения $R_{2\omega,melt} \approx 0.61-0.62$ на данной длине волны для равновесного термического расплава GaAs (кривые для $F = 0.18$ и 0.24 Дж/см²), который формируется при $F \geq F_{sm} \approx 0.10$ Дж/см² на временах $\Delta t > 3$ пс (Рисунок 6.14) (см. аналогичную величину F_{sm} для ИК УКИ и идентификацию равновесного плавления GaAs с помощью метода рентгеновской дифракции в работе [305]). Далее, после плато $R_{2\omega,max}$ на Рисунке 6.14 (кривая для $F = 0.52$ Дж/см²) отмечается плавный спад отражения на временах от 3 до 20-500 пс (в зависимости от F), который, в соответствии с теорией Мотта для перехода «металл-диэлектрик», можно связать с тепловым расширением расплава, кавитацией и гидродинамическим разлетом его перегретого поверхностного слоя в виде наногетерогенной паро-капельной смеси [212]. После достижения минимума величина $R_{2\omega}$ практически не изменяется вплоть до задержек $\Delta t = 120-800$ пс, зависящих от F , а затем начинает снова расти, сопровождаемая осцилляциями большой амплитуды (Рисунок 6.14, кривая для $F = 0.52$ Дж/см²), период которых также зависит от F . Указанные субнаносекундные осцилляции отражения происходят в области значений F выше порога абляции ($F_{spall} \approx 0.32$ Дж/см²), где формируется кратер, а в динамике наблюдаются интерференционные кольца Ньютона вследствие отражения пробного УКИ ВГ от внешней поверхности существенно отражающей, но частично прозрачной и довольно тонкой (см. глубины кратера $X \approx 30-50$ нм ниже) отлетающей пленки расплава и хорошо отражающей нагретой или даже расплавленной поверхности мишени под ней [212].

При более детальном рассмотрении, во всем диапазоне $F = 0.18-0.56$ Дж/см² на субнаносекундных временах впервые наблюдаются дополнительные отчетливые и слабозатухающие осцилляции $R_{2\omega}$ с переменными периодами T_{rev} в интервале 10-300 пс (Рисунки 6.14,6.15), вызванные, как следует из временного масштаба и слабодиссипативного характера осцилляций, реверберациями акустических волн в поверхностном слое материала, где произошло выделение энергии лазерного излучения и ее транспорт в объем образца, благодаря эффекту пьезотражения (частный случай пьезооптического эффекта) [83]. Ранее мощные волны давления наблюдались в полупроводниках в режимах мощного электронного фотовозбуждения, нагревания и сверхбыстрого плавления под действием УКИ [140] в результате явлений электрон-фононного взаимодействия электрон-дырочной плазмы с кристаллической решеткой через

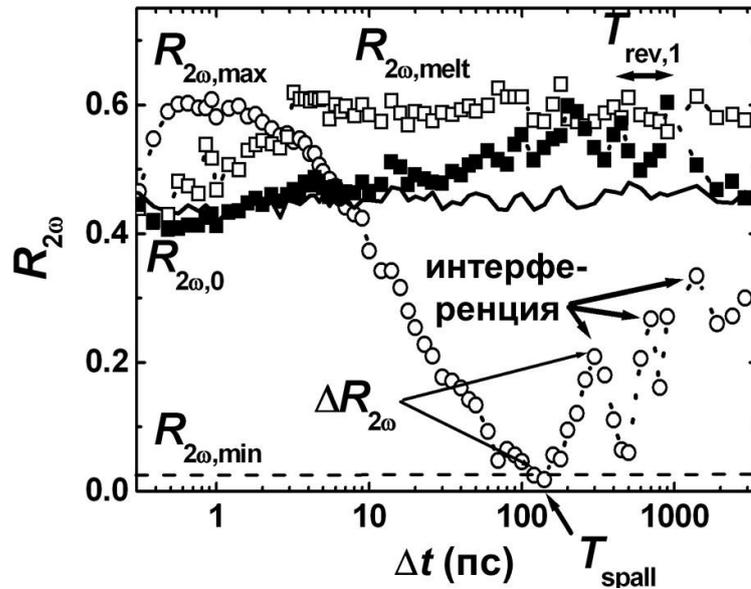


Рисунок 6.14 – Временные зависимости коэффициента отражения GaAs $R_{2\omega}(\Delta t)$ для различных значений $F = 0.08$ (сплошная кривая), 0.18 (темные квадраты), 0.24 (светлые квадраты) и 0.52 (светлые кружки) Дж/см². Значения $R_{2\omega,0}$, $R_{2\omega,max}$, $R_{2\omega,melt}$ и $R_{2\omega,min}$ показывают, соответственно, значения коэффициента отражения для твердого материала до возбуждения, после его сверхбыстрого плавления при $F > F_{fm} \approx 0.24$ Дж/см², после его квазиравновесного плавления при $F_{sm} < F < F_{fm}$ ($F_{sm} \approx 0.10$ Дж/см²), а также в процессе фрагментационной абляции ($F_{frag} \approx 0.49$ Дж/см²). Величины T_{spall} и $\Delta R_{2\omega}$ показывают задержку начала откола пленки расплава и амплитуду интерференционной модуляции (колец Ньютона), а $T_{rev,1}$ – период акустических ревербераций в расплаве при $F = 0.18$ Дж/см² $< F_{spall}$ (темные квадраты).

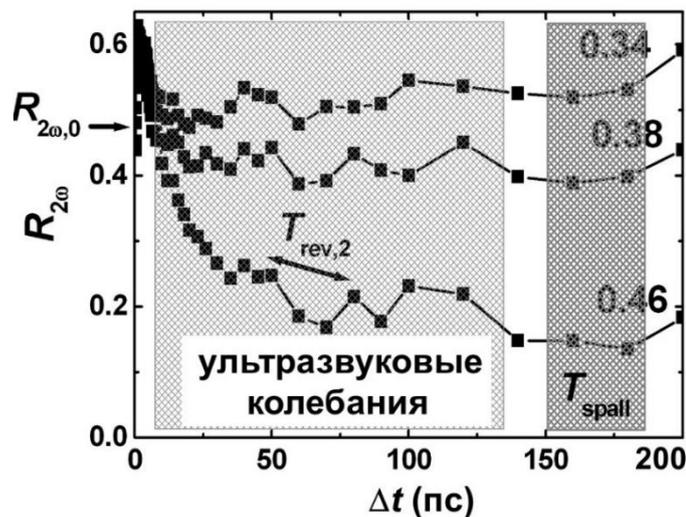


Рисунок 6.15 – Участки зависимостей $R_{2\omega}(\Delta t)$, демонстрирующие акустическую модуляцию с переменным периодом $T_{rev,2}$ (область светлой штриховки) и порог откола T_{spall} (область темной штриховки), для различных значений $F > F_{spall}$, показанных соответствующими числами.

акустический потенциал деформации [83], плавления как фазового превращения I-го рода с изменением объема, а также значительного нагрева и расширения расплава [306], или даже комбинации этих эффектов, однако, периодичность акустических ревербераций в слое расплава никогда ранее не отслеживалась. В диапазоне значений F выше порога относительно медленного ($\Delta t > 3$ пс, см. кривые для $F = 0.18$ и 0.24 Дж/см² на Рисунке 6.14), квазиравновесного плавления GaAs ($F_{sm} \approx 0.10$ Дж/см²), но ниже порога абляции F_{spall} , акустические реверберации $T_{rev,1}$ на субнаносекундных временах происходят в поверхностном слое расплава материала, толщина которого растет на субнаносекундных временах после воздействия УКИ, следуя распространению тепловой волны (концентрационной волны электрон-дырочной плазмы) и кинетике движения фронта плавления в материале. Квазиравновесное плавление GaAs создает разницу акустических импедансов жидкого ($\rho_m C_m \approx 5.7 \times 10^3$ кг/м³ \times 2.26 км/с $\approx 1.3 \times 10^7$ кг/м²с [307]) и холодного ($\rho_s C_s \approx 5.3 \times 10^3$ кг/м³ \times 4×10^3 м/с = 2.1×10^7 кг/м²с $>$ $\rho_m C_m$ [307]) материала, где $\rho_{s,m}$ и $C_{s,m}$ – массовая плотность и скорость продольных акустических волн в твердом и жидком GaAs. Это приводит к отражению акустических волн с неизменной фазой на фронте плавления, но с обратной фазой на свободной границе GaAs-воздух [306]. В результате, модуляции $R_{2\omega}$ с одинаковой фазой (например, максимумы или минимумы) появляются после двойного кругового обхода акустической волной поверхностного слоя расплава материала, то есть зави-

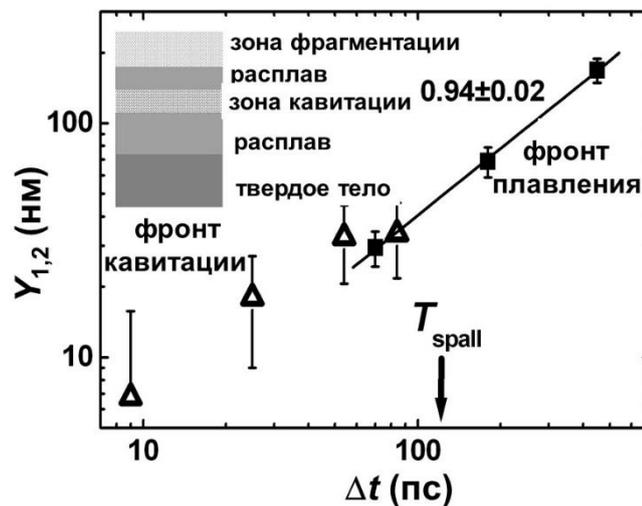


Рисунок 6.16 – Смещение фронта плавления (Y_1 , темные квадраты) и подповерхностной области кавитации (Y_2 , светлые треугольники, начало откола – T_{spall}) со временем Δt для локальных значений плотности энергии 0.26 и 0.55 Дж/см²; линейная аппроксимация кривой $Y_1(\Delta t)$ в двойных логарифмических координатах с угловым наклоном 0.94 ± 0.02 . Вставка: эскиз слоистой структуры расплава.

симось $T_{rev,1}(\Delta t)$ характеризует пробег фронта плавления в образце – вплоть до начала откола пленки расплава – с положением фронта $Y_1(\Delta t) = \frac{1}{4}C_m T_{rev,1}(\Delta t)$ (Рисунок 6.16), где максимальная величина Y_1 зависит от F , и со скоростью $\approx 4 \times 10^2$ м/с, сопоставимой с ранее наблюдавшимися значениями [140,196]. Временные зависимости $Y_1(\Delta t)$ для различных значений F демонстрируют линейный, а не коренной рост Y_1 (угловой наклон зависимости $Y_1(\Delta t)$ в двойных логарифмических координатах – 0.94 ± 0.02), что может указывать на кинетическое лимитирование движения фронта плавления скоростью фазового превращения в достаточно однородно прогретом веществе, а не скоростью распространения предшествующей тепловой волны. Однородность прогрева GaAs на глубинах $Y_1 < 200$ нм от поверхности (Рисунок 6.16) согласуется с известными значениями эффективной глубины поглощения ИК УКИ в материале – $\delta(800 \text{ нм}) \approx 275 \text{ нм}$ [84].

С другой стороны, для более высоких значений $F > F_{spall}$ после плато $R_{2\omega, \max}$ плавный спад отражения на зависящих от величины F временах $\Delta t < 20\text{-}500$ пс (Рисунки 6.14,6.15), который в настоящей работе связывается – через эффект пьезоотражения – с тепловым расширением расплава, кавитацией и гидродинамическим разлетом его перегретого поверхностного слоя, также впервые обнаруживает дополнительную отчетливую и слабозатухающую модуляцию с переменными периодами $T_{rev,2}$ в интервале 3-40 пс (Рисунок 6.15) вплоть до появления модуляции $R_{2\omega}$, связанной с кольцами Ньютона. Малость $T_{rev,2} \ll T_{rev,1}$ и их существование вплоть до момента откола позволяют связать наблюдаемые короткие реверберации с циркуляцией переотраженной акустической волны на пред-откольной стадии в тонкой поверхностной пленке расплава, еще не отлетающей, но уже отделенной от остального, более холодного расплава и твердой мишени двумерным слоем нанопузырей (нанопены) (Рисунок 6.16, вставка), наблюдавшейся в предшествующих молекулярно-динамических (МД) исследованиях [46,48,131,159]. Такая пленка расплава должна иметь две свободные границы, обеспечивающие появление синфазных модуляций $R_{2\omega}$ с периодом $T_{rev,2}$ при толщине пленки $Y_2 = \frac{1}{2}C_m T_{rev,2}$ (предположительно, в такой пленке сохраняется характерная для расплава скорость звука $C_m \approx 2.2$ км/с [307]). Действительно, сопоставление окончательных величин Y_2 и глубин кратера X для разных значений F на Рисунке 6.17 показывает их хорошее количественное согласие для $F \geq F_{spall}$, тогда как при $F \leq F_{spall}$ появление подповерхностного слоя нанопены возможно и без последующего откола пленки [48,131]. Интересно, что положение слоя нанопены смещается вглубь расплава как с ростом Δt (Рисунок 6.16), так и F (Рисунок 6.17), однако, при $F > 0.49$ Дж/см² опять приближается к его поверхности. Первая тенденция была ранее предсказана в результате МД-расчетов [46,159] как следствие охлаждения поверхностного слоя расплава в ходе его адиабатического теплового расширения (и, по-видимому, частично – вследствие поверхностного испарения), тогда как

вторая ранее никогда не отмечалась, но вполне ожидаема вследствие увеличения глубины и амплитуды температурного поля в расплаве с ростом F .

Таким образом, впервые экспериментально исследована динамика поверхностного плавления мишени GaAs под действием ультракоротких лазерных импульсов, а также кавитации и абляции его расплава, выражающаяся в постепенном смещении кавитирующего слоя «нанопузырки в жидкости» от поверхности внутрь расплава, охлаждающегося вследствие адиабатического теплового расширения и испарительного охлаждения его поверхности, и формировании там слоя нанопузырей (нанопены), определяющего положение поверхности его откола. Эти особенности лазерной абляции будут рассматриваться в следующей главе, непосредственно посвященной абляционным процессам.

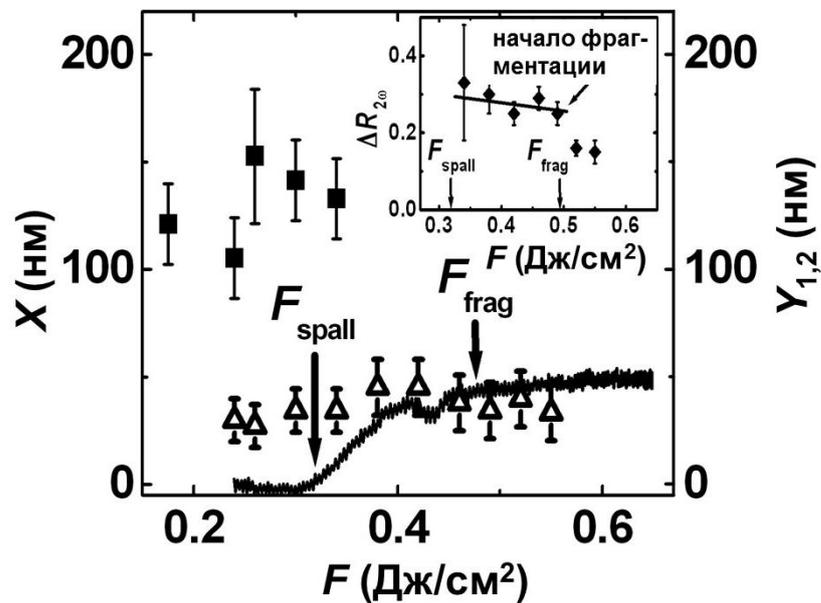


Рисунок 6.17 – Зависимости глубины кратера X (непрерывная кривая) и подповерхностной области кавитации (Y_2 , светлые треугольники), а также толщины расплава (Y_1 , темные квадраты) от величины локальной плотности энергии F с порогами откольной (F_{spall}) и фрагментационной (F_{frag}) абляции. Вставка: зависимость амплитуды интерференционной осцилляции отражения (колец Ньютона) ΔR_{200} от F с областями слабого линейного уменьшения (прямая линия) и резкого спада, отвечающего началу фрагментационной абляции.

6.3 Графит

Углерод является одним из наиболее важных составных элементов материалов современной наноэлектроники и нанофотоники – таких, как фуллерены, нанотрубки и графены. В этой связи, понимание их поведения при повышенных температурах – в частности, поведения графита, в значительной степени сходного с вышеупомянутыми материалами, является важным для их

надежной эксплуатации в условиях сильных электрических токов, а также интенсивных потоков фотонов или частиц, приводящих к экстремальным температурам их кристаллической решетки [308].

Начиная с пионерской работы Reitze и др. [36] в начале 90-х годов, не очень значительное внимание обращалось на фундаментальные исследования углерода при высоких температурах [212,309-310], в то время как нетермическая пред-абляционная динамика и структурные структурные превращения в графите при высоких давлениях под действием УКИ широко исследовались с помощью уникальных современных методов с высоким временным разрешением [148-150,311-314]. За этот период наиболее выдающаяся работа была выполнена Sokolowski-Tinten и др. [212], в которой методом оптической микроскопии отражения с временным разрешением в нано-фемтосекундном временном диапазоне были обнаружены основные механизмы фронтальной фс-лазерной абляции графита – откольный и фрагментационный (разлет закритического флюида, постепенно переходящего в паро-капельную смесь [212]), интуитивно связанные, соответственно, с докритическим и закритическим состояниями углерода. Дальнейшие исследования были связаны в основном с профилометрией и микроскопией комбинационного рассеяния света для поверхностных абляционных кратеров [309,310], поскольку экспериментальные методы, позволяющие одновременное временное и пространственное (в особенности, в глубину) наблюдение термического плавления и абляции материалов, нагреваемых УКИ, пока отсутствуют.

В настоящей работе был впервые предложен непосредственный способ наблюдения быстрой и медленной динамики плавления, теплового расширения и абляции поверхности графита, возбужденной одиночными ИК УКИ с различной плотностью энергии, с помощью метода оптической микроскопии отражения с временным разрешением. В исследованиях использовался образец высоко-ориентированного пиролитического графита (ВОПГ марки УПВ1-ТМО, плотность $\rho_s \approx 2.18 \text{ г/см}^3$) размером 5 мм × 5 мм и толщиной 1 мм с поверхностью оптического качества (Рисунок 6.18а). Образец размещался на трехмерной моторизованной платформе с компьютерным управлением и сканировался с передвижением от импульса к импульсу. С помощью электромеханического затвора абляция образца осуществлялась одиночными ИК (800 нм) УКИ титан-сапфирового лазера с длительностью 110 фс (ширина на полувысоте) и энергией в ТЕМ₀₀-режиме, сниженной до 0.2 мДж с помощью полуволновой пластины и призмы Глана во избежание деградации пучка из-за самофокусировки в воздухе и рассеяния/рефракции на воздушной плазме. УКИ накачки фокусировались в *p*-поляризации под углом 45° сферической линзой из стекла КИ-8 (фокусное расстояние $f = 500 \text{ мм}$) в фокальное пятно на поверхности ВОПГ с гауссовскими $1/e$ -радиусами $\varnothing_{1/e,x} \approx 0.12 \text{ мм}$ и $\varnothing_{1/e,y} \approx 0.06 \text{ мм}$, расположенное напротив входной апертуры микро-объектива для пробных УКИ (числовая апертура NA = 0.17). В данной схеме

оптической микроскопии отражения использовались интенсивные ИК (800 нм) УКИ накачки и низкоинтенсивные (в десять раз), задержанные ($\Delta t = 0-3$ нс, разрешение ≈ 100 фс равняется длительности пробного УКИ) УКИ второй гармоники (400 нм, 2ω), генерируемые в кристалле бета-бария бората толщиной 1.5 мм. Калибровка плотности энергии УКИ на поверхности для определения пиковой плотности F_0 и вышеуказанных параметров фокусировки выполнялась с помощью оптического микроскопа путем измерения главных радиусов одноимпульсных абляционных кратеров при различных энергиях УКИ накачки, а максимальная глубина кратеров X для $F_0 \leq 0.8$ Дж/см² измерялась с помощью широкополосного оптического профилометра NewView 700s (Zygo).

Микроснимки поверхности ВОПГ с временным разрешением (Рисунки 6.18б-г) демонстрируют обычные изменения отражения – быстрый монотонный (мультипикосекундный) спад пробного отражения $R_{2\omega}$ после его начального пикосекундного роста до $R_{2\omega, \text{melt}} \approx 0.35 > R_{2\omega, 0}$ вследствие плавления ВОПГ ($F_{\text{melt}} \approx 0.15$ Дж/см², например, $F_{\text{melt}} \approx 0.13$ Дж/см² для УКИ с длиной волны 624 нм [36]) и теплового расширения расплава [36], с после-

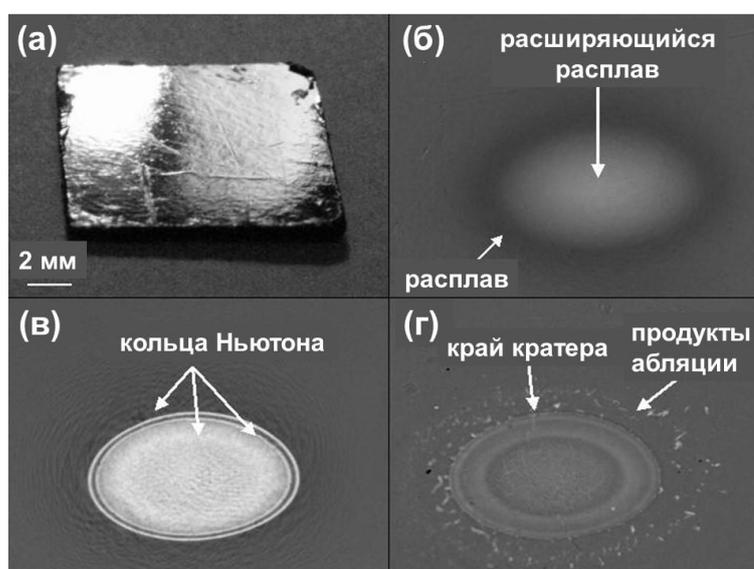


Рисунок 6.18 – Снимки образца ВОПГ (а), его поверхности, возбужденной УКИ при $F_0 \approx 0.8$ Дж/см² и $\Delta t = 10$ пс (б), 300 пс (в) и конечный кратер (г). Размер снимков б-г – 300 мкм × 500 мкм.

дующими долгими – суб-наносекундными или более – выраженными интерференционными осцилляциями отражения $R_{2\omega}$ с почти постоянными временными интервалами [212] (Рисунок 6.19). Оба эффекта наблюдались для значений F выше порога откольной абляции $F_{\text{spall}} \approx 0.20$ Дж/см², когда отлетающий откольный слой расплава дает на суб-наносекундных временах в

дальнем поле отчетливую интерференционную картину (эллиптические кольца Ньютона на Рисунке 6.18в) и неглубокий кратер с резкими краями (Рисунок 6.18г). Такая интерференция, как известно, связана с пространственно-временным сложением полей пробного УКИ, отраженного от передней поверхности откольного слоя и поверхности мишени под ним [212], разделенных прозрачным до-критическим углеродным паром (ожидаемый показатель преломления $n^* \approx 1$ [196]). Тем не менее, при более высоких величинах $F > 0.3$ Дж/см² интерференционная картина исчезала или существенно утрачивала контраст в центральной области фокального пятна со слабым отражением (Рисунок 6.18в) (минимальное значение $R_{2\omega, \text{mix}} \approx 0.07$ на кривых $R_{2\omega}(\Delta t)$ на Рисунке 6.19). Это связывалось с быстрым гидродинамическим разлетом сильно-рассеивающего гетерогенного абляционного

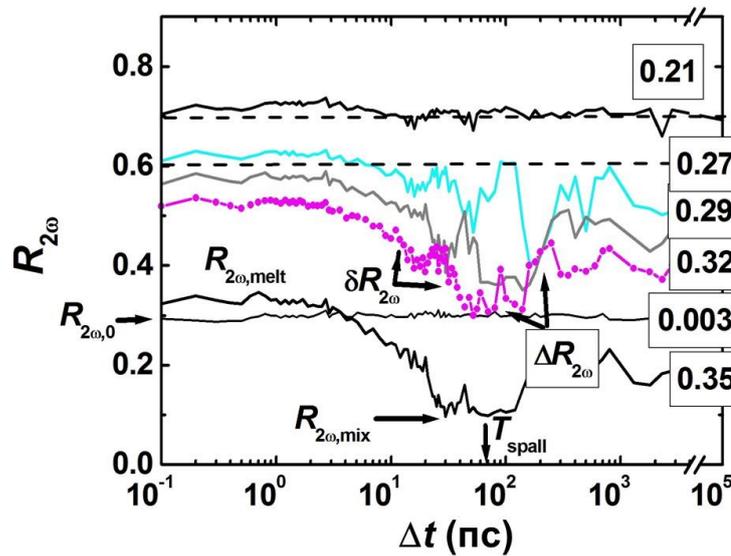


Рисунок 6.19 – Временные зависимости $R_{2\omega}(\Delta t)$, иллюстрирующие плавление ВОПГ и начало откольной абляции при локальной плотности энергии $F = 0.21$ Дж/см² (кривая сдвинута вверх на 0.4), откольной абляции при $F = 0.27$ (кривая сдвинута вверх на 0.3), 0.29 (кривая сдвинута вверх на 0.25) и 0.32 Дж/см² (кривая сдвинута вверх на 0.25), а также фазового взрыва при $F = 0.35$ Дж/см² (несдвинутая нижняя кривая). Метки $R_{2\omega, 0}$, $R_{2\omega, \text{melt}}$ и $R_{2\omega, \text{mix}}$ показывают начальный уровень отражения ВОПГ, отражение его расплава и паро-капельной смеси, тогда как T_{spall} , $\delta R_{2\omega}$ и $\Delta R_{2\omega}$ обозначают, соответственно, начало откола, амплитуды акустических и интерференционных ревербераций. Уровень инструментального шума при измерениях отражения показаны как малые флуктуации кривой сравнения для $F = 0.003$ Дж/см².

факела, по-видимому, отражающего фрагментацию около- или сверхкритического флюида углерода в течение его пикосекундного адиабатического расширения [212] (“фрагментация” или, по-другому, «фазовый взрыв») при превышении соответствующего порога $F_{\text{frag}} \approx 0.30$ Дж/см².

Далее, кроме субнаносекундных осцилляций отражения из-за интерференции, новый тип отчетливых пикосекундных осцилляций отражения с постепенно увеличивающимися периодами T_{rev} и амплитудами $\delta R_{2\omega}$ был обнаружен в диапазоне $F_{\text{melt}} < F < F_{\text{frag}}$ (Рисунки 6.19,6.20) на временах термического расширения поверхностного расплава графита. В результате, эти быстрые осцилляции могут быть связаны с акустическими реверберациями, модулирующими пробное отражение посредством эффекта пьезоотражения [83]. Такие реверберации инициируются в расплаве, по-видимому, в результате быстрого изменения плотности при плавлении [141,311] и поддерживаются разницей акустических импедансов ВОПГ и его расплава. Начиная с порога плавления $F_{\text{melt}} \approx 0.15$ Дж/см², увеличивающиеся величины T_{rev} (Рисунки 6.19-6.21) представляют толщину расплава, постепенно нарастающую и насыщающуюся с ростом Δt до отлета откольного слоя, как следует из распространения фронта плавления в нагретом ВОПГ с пренебрежимо малой межслоевой теплопроводностью [36]. Действительно, максимальные значения $T_{\text{rev,max}}$ в стадии насыщения или непосредственно перед отколом (Рисунок 6.21) монотонно растут в диапазоне $F = 0.16-0.3$ Дж/см² (Рисунок 6.22), демонстрируя, с точностью до численного множителя, такую же растущую зависимость от F , как максимальная толщина расплава Y_{max} , рассчитанная с помощью уравнения для линейного поглощения $Y_{\text{max}}(F) = \delta_{800} \ln(F/F_{\text{melt}})$. В этих расчетах мгновенная величина коэффициента отражения ВОПГ и глубина поглощения $\delta_{800} \approx 32$ нм [84] приближенно считались не зависящими от F в течение УКИ накачки.

Однако, приближаясь к задержке ≈ 50 пс при $F \geq F_{\text{frag}}$, зависимость $T_{\text{rev,max}}(F)$ начинает снижаться, быстро отклоняясь от кривой $Y_{\text{max}}(F)$ практически к нулю (Рисунок 6.22). В контексте выраженного соответствия между $T_{\text{rev,max}}$ и Y_{max} , эта тенденция к спаду для $T_{\text{rev,max}}$ для $F > F_{\text{frag}}$ может отражать уменьшение толщины расплава при $\Delta t < 60$ пс, т.е. в течение времени пробега фронта плавления и его одновременного теплового расширения (сравни кривые для $F = 0.29$ и 0.38 Дж/см² на Рисунке 6.21). Наша оценка объемной плотности энергии на поверхности расплава $\varepsilon(F_{\text{frag}}) = (1 - R_p(F_{\text{frag}})) F_{\text{frag}} V_m / \delta_{800} \approx 3.8 \times 10^5$ Дж/моль для молярного объема ВОПГ $V_m \approx 5.5$ см³/моль, коэффициента отражения p -поляризованного УКИ накачки при падении под углом 45° $R_p(F_{\text{frag}}) \approx 0.28$ и постоянной величине δ_{800} , в пределах 20% превышает ранее оцененную энтальпию критического состояния углерода ($\approx (3.1 \pm 0.3) \times 10^5$ Дж/моль [315]), по-видимому, указывая на сверхкритическое состояние углерода при $F \geq F_{\text{frag}}$, претерпевающего сильное адиабатическое расширение перед трансформацией в разлетающуюся паро-капельную смесь.

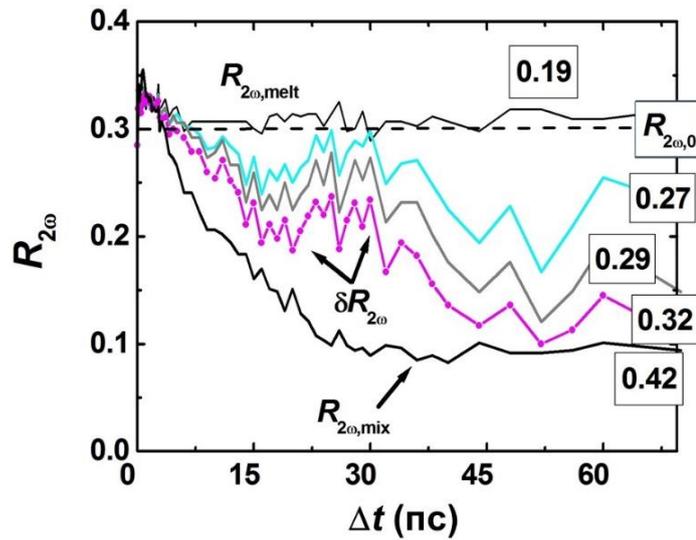


Рисунок 6.20 – Временные зависимости $R_{2\omega}(\Delta t)$, иллюстрирующие плавление ВОПГ при $F = 0.19$ Дж/см², его откольную абляцию и фазовый взрыв при 0.27, 0.29 и 0.32 Дж/см², и фазовый взрыв при 0.42 Дж/см². Метки $R_{2\omega,0}$ и $R_{2\omega,mix}$ показывают начальный уровень отражения ВОПГ и мгновенное отражение паро-капельной смеси углерода, а метка $\delta R_{2\omega}$ обозначает амплитуду акустической модуляции отражения.

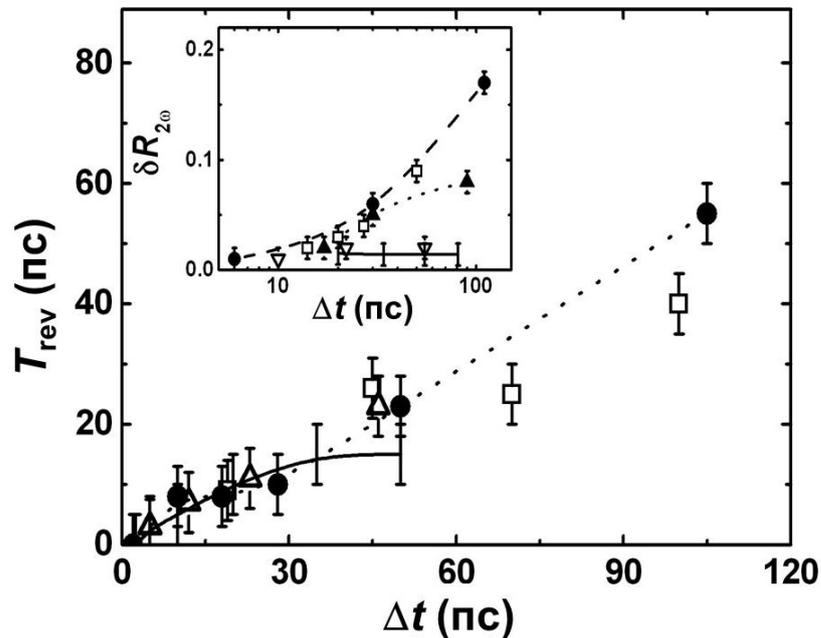


Рисунок 6.21 – Временная динамика периода акустических ревербераций T_{rev} для $F = 0.19$ (непрерывная кривая), 0.24 (светлые квадраты), 0.29 (темные кружки) и 0.38 (светлые треугольники) Дж/см². Вставка: Временная динамика амплитуд акустических ревербераций $\delta R_{2\omega}$ для $F = 0.17$ (нижняя непрерывная кривая), 0.24 (светлые квадраты), 0.27 (темные кружки), 0.32 (темные треугольники) и 0.45 (светлые треугольники) Дж/см².

Такое хорошее соответствие между кривыми $Y_{\max}(F)$ и $X(F)$ на Рисунке 6.22, отражающее почти полное удаление расплава при отколе (вплоть до границы расплав/графит), подсказывает, что именно разрыв в волне разрежения на данной жесткой границе отвечает за откольную абляцию, приводя к формированию гладкого кратера (Рисунок 6.18г), а не подповерхностное вспенивание, приводящее к кратерам с нанощероховатостью дна [48]. В самом деле, простой анализ кривых $T_{\text{rev,max}}(F)$, $Y_{\max}(F)$ и $X(F)$ в диапазоне $F \leq F_{\text{frag}}$ дает возможность количественной оценки скорости звука в расплаве и сравнительной качественной оценки его акустического импеданса – в сравнении с импедансом графита $\rho_s C_{l,s} = 2.18 \times 10^3 \text{ кг/м}^3 \times (2.3\text{-}2.8) \text{ км/с} \approx (5\text{-}6) \times 10^6 \text{ кг/м}^2\text{с}$ для продольной скорости звука вдоль с-оси графита $C_{l,s} \approx 2.3$ или 2.8 км/с [315,316]. В частности, если акустический импеданс расплава $\rho_m C_{l,m}$ больше, чем $\rho_s C_{l,s}$ (жесткая граница расплав/графит [306]), тогда быстрые осцилляции проявятся на кривых $R_{2\omega}(\Delta t)$ в той же фазе только после двух обходов,

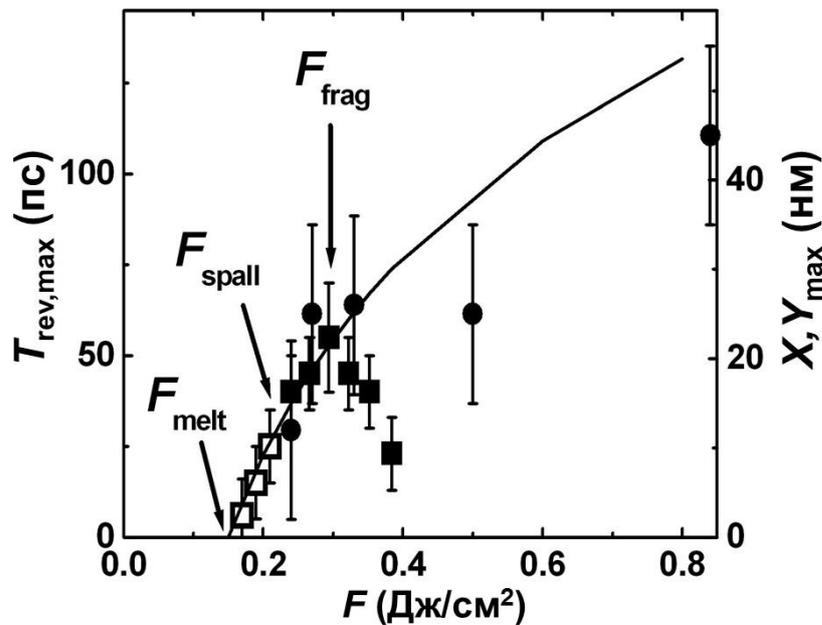


Рисунок 6.22 – Зависимости от плотности энергии для максимального периода ревербераций $T_{\text{rev,max}}$ (левая ось, светлые и темные квадраты), глубины кратера X (правая ось, темные кружки) и расчетной максимальной толщины расплава Y_{\max} (правая ось, непрерывная кривая), где стрелки обозначают пороги плавления (F_{melt}), откольной (F_{spall}) и фрагментационной (F_{frag}) абляции ВОПГ.

т.е., для $C_{l,m}T_{\text{rev,max}} \approx 4Y_{\max}$ и $C_{l,m} \approx 1.6 \text{ км/с} < C_{l,s} \approx 2.3 \text{ км/с}$. Это значение $C_{l,m}$ неплохо согласуется с аналогичными величинами для расплава германия и олова – соответственно, 2.7 и 2.5 км/с [317]. Напротив, другое соотношение $\rho_m C_{l,m} > \rho_s C_{l,s}$ (свободная граница расплав/графит [306])

требует только одного обхода для осцилляции отражения в той же фазе и дает $C_{l,m}T_{rev,max} \approx 2Y_{max}$ и $C_{l,m} \approx 0.8$ км/с. Последний случай с $\rho_m C_{l,m} > \rho_s C_{l,s}$ и $C_{l,m} < C_{l,s}$ является маловероятным по причине чрезвычайно высокой необходимой плотности расплава $\rho_m > 6 \times 10^3$ кг/м³, учитывая также возможное уменьшение его плотности при тепловом расширении на пикосекундных временах – вплоть до минимально возможной при $R_{2\omega,mix} \approx 0.07$ (Рисунки 6.19,6.20). В доказательство, предполагаемый низкий импеданс расплава подразумевает, что волна разрежения, отраженная на границе расплав/графит, позволяет сложение ее переднего и заднего фронтов в одинаковой фазе, таким образом усиливая – как максимум, вдвое – ее амплитуду на этой границе и способствуя разрыву. Для сравнения, до сих пор такие возможности для анализа эффектов плавления и абляции материалов предоставлял только очень трудоемкий и технически сложный метод рассеяния рентгеновских лучей с ультракороткими импульсами [146].

Указанное выше постепенное увеличение амплитуды $\delta R_{2\omega}$ с ростом Δt для $F_{spall} \leq F \leq F_{frag}$ в течение быстрых акустических ревербераций (Рисунок 6.21, вставка) происходит точно в фазе теплового расширения расплава с увеличивающейся толщиной $Y(\Delta t) = \frac{1}{4}C_{l,m}T_{rev}(\Delta t)$. Это подразумевает, что акустический импеданс расширяющегося расплава постепенно уменьшается и каждый обход волны давления в расплаве может рассматриваться – для произведения квадратов коэффициентов отражения $R_{air/melt} \approx 1$ и $R_{melt/HOPG} < 1$ на границах воздух/расплав и расплав/ВОПГ – как ее распространение в виртуальной среде с пространственно-распределенным – в частности, монотонно снижающимся по мере пробега – акустическим импедансом. Тогда, в соответствии с принципами неразрывности, такая волна давления по мере пробега по градиенту акустического импеданса увеличит свою колебательную скорость, что проявится в области оптического зондирования на поверхности расплава в виде усиленной деформации среды (см. Рисунки 6.19,6.20 для $F_{spall} \leq F \leq F_{frag}$), модулирующей отражение пробного излучения. Более детальный анализ в настоящий момент невозможен, несмотря на сделанную оценку скорости звука в расплаве углерода ($C_{l,m} \approx 1.6$ км/с), поскольку до сих пор не известна плотность расплава.

В заключение, исследования с временным разрешением оптического отражения поверхности ВОПГ, расплавленной и аблированной одиночными УКИ, позволяют осуществлять всесторонний мониторинг его плавления, откольной и фрагментационной абляции путем количественного анализа короткоживущих модуляций отражения. Такие ранее не наблюдавшиеся для графита пикосекундные модуляции отражения, происходящие с постепенно нарастающими и зависящими от плотности энергии периодами в течение теплового расширения поверхностного слоя расплава графита, были связаны с реверберациями волны давления в этом слое до его полного порогового откольного удаления. Такая откольная абляция, по-видимому,

иницируется разрывом расплава вблизи границы графит-расплав при сложении набегающей прямой и отраженной волн разрежения. При плотностях энергии, превышающих порог фрагментационной абляции, более горячая верхняя часть слоя расплава необратимо расширяется в окружающую атмосферу еще до завершения плавления слоя и начала откольной абляции, демонстрируя укороченные периоды ревербераций. Согласно нашим оценкам объемной плотности вложенной энергии, фрагментационная абляция происходит в форме гидродинамического разлета закритического флюида углерода.

6.4 Заключение к главе 6

В настоящей работе была разработана и успешно апробирована простая, информативная оптико-микроскопическая рефлектометрическая методика изучения с временным разрешением динамики плавления под действием УКИ материалов с хорошим контрастом акустических импедансов твердой фазы и расплава. Параметры плавления изучались путем измерения периодов осцилляций отражения пробных УКИ, возникающих вследствие акустических ревербераций в поверхностном слое расплава и изменяющих свой период в зависимости от роста толщины расплава или его уменьшения в результате абляции. В результате, с использованием данной разработанной методики проведены соответствующие измерения для кремния, арсенида галлия и графита, и впервые экспериментально подтвержден гетерогенный механизм плавления (с поверхности), измерены максимальные скорости движения фронта плавления и глубины проплавления (в зависимости от F), для графита установлена ранее неизвестная величина продольной скорости звука в расплаве – 1.6 км/с (исходя из возможных соотношений акустических импедансов графита и его расплава).

Глава 7. Механизмы абляции материалов под действием УКИ

В данной главе исследуются основные тепловые механизмы абляции материалов при воздействии УКИ – суб-критическая откольная абляция (отрыв/откол пленки расплава, spallation, см. раздел 1.4.1 главы 1), а также около- и сверх-критическая фрагментационная абляция (взрывной гидродинамический разлет закритического флюида – фазовый взрыв или, иначе – фрагментация [47], раздел 1.4.2 главы 1), их базовые параметры – характерные глубины кратеров, температуры, давления и скорости разлета вещества. В принципе, данные механизмы могут иметь место при абляции более длинными – пико-, (суб) нано- и микро-секундными – лазерными импульсами, однако, только при достаточно специфических условиях по глубине и скорости вложения энергии (как откольная абляция), а также скорости акустической разгрузки (как фазовый взрыв), маскируются оптическим пробоем абляционного факела и образованием экранирующей (суб)критической абляционной плазмы. Предшествующая по времени тепловым механизмам ФЛА сверхбыстрая (субпикосекундная) нетермическая абляция материалов путем разлета двойного электрон-ионного слоя, ее возможные механизмы и основные параметры рассматривались ранее для конкретных материалов (Al, Si, Ti, графит) в главах 3,4.

7.1 Откольная абляция

В разделе 1.4.1 главы 1 указывалось, что за последние два десятилетия теоретические представления об откольном механизме фемтосекундной лазерной абляции с фронтальным отрывом пленки расплава развивались от «двухволновой» модели почти механического отрыва через «одноволновую» термомеханическую модель до недавней модели парового разрыва акустически-релаксированного (термически-расширенного) поверхностного расплава, представляя собой, в первом и последнем случаях, предельные механизмы низко- и высокотемпературного ($T \geq T_{пл}$ и $T \leq T_{крит}$, соответственно, где $T_{пл}$ и $T_{крит}$ – нормальная температура плавления и критическая температура вещества) пересечения спинодали «жидкость-пар» на фазовой диаграмме. Тем не менее, физическая картина откольной абляции расплава, тем более с учетом возможного наложения на нее поверхностной фрагментационной абляции, представляется довольно сложной и надежных прямых экспериментальных доказательств в пользу какого-либо из данных механизмов – в то числе, именно временных масштабов их реализации – до сих пор не существует. Поэтому, экспериментальные исследования закономерностей динамики отрыва пленки расплава имеют важное фундаментальное значение для выяснения основных закономерностей как откольной, так и фрагментационной абляции, их соотношения в реальных условиях абляционного воздействия

УКИ, определения соответствующих характерных параметров абляционного наноточка и сопоставления с предсказаниями теории.

7.1.1 Задержанный отрыв пленки расплава

Ранее, в главе 6 с помощью метода оптической микроскопии отражения с временным разрешением было продемонстрировано плавление поверхности кремния с достижением характерного уровня (плато) отражения его «оптически толстого» слоя $R_{2\omega, \text{melt}} \approx 0.7$, соответствующего коэффициенту отражения его объемного термического расплава согласно известным оптическим постоянным [301]. Под действием УКИ, плавление реализуется в масштабах от 0.2 пс до 100 пс в зависимости от плотности энергии УКИ выше порога плавления $F_{\text{melt}} \approx 0.23 \text{ Дж/см}^2$ (Рисунок 7.1).

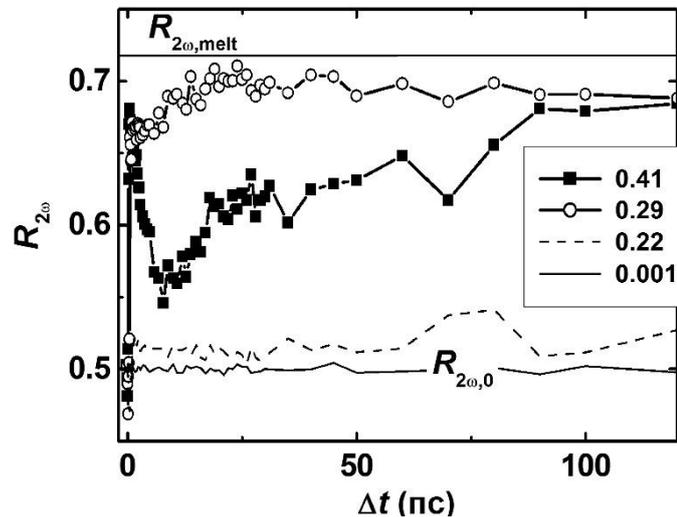


Рисунок 7.1 – Кривые $R_{2\omega}(\Delta t)$ для различных значений $F < F_{\text{spall}} \approx 0.50 \text{ Дж/см}^2$, приведенных в рамке. Метки $R_{2\omega,0}$ и $R_{2\omega, \text{melt}}$ показывают, соответственно, начальное отражение поверхности Si(100) и максимальное отражение (≈ 0.72) лазерно-индуцированного расплава Si.

Начиная с величины $F \approx 0.43 \text{ Дж/см}^2$ – чуть ниже порога откольной абляции $F_{\text{spall}} \approx 0.50 \text{ Дж/см}^2$, выраженный узкий минимум с фронтами около 150 пс появляется на плато отражения «оптически толстого» расплава при $\Delta t \approx 0.5 \text{ нс}$ (Рисунок 7.2). Эта особенность появляется в слое расплава, акустически разгруженном на масштабах $10\text{-}10^2 \text{ пс}$ (см. широкий локальный минимум отражения на Рисунках 7.2,3), постепенно охлаждающемся вследствие теплопроводности в объем на временах порядка сотен пикосекунд (см. на Рисунке 7.2 рост отражения для кривой для $F \approx 0.42 \text{ Дж/см}^2$) и далее уменьшающемся по толщине вследствие рекристаллизации (медленный

наносекундный спад $R_{2\omega}$ для той же и других кривых на Рисунке 7.2). Данный узкий минимум полностью отсутствует на кривых $R_{2\omega}(\Delta t)$ при $F = 0.41$ и 0.42 Дж/см², а также ниже, тогда как при более высоких значениях $F = 0.43, 0.44$ и 0.45 Дж/см² он обязательно проявляется в виде последовательности минимумов с фронтами 50-100 пс в моменты $\Delta t \approx 0.35$ нс и 0.5 нс (Рисунок 7.2). Чуть ниже порога откольной абляции – при $F = 0.46$ или 0.47 Дж/см² – последовательность минимумов сливается в один широкий и глубокий провал с фронтами около 100 пс, начинающийся при $\Delta t \approx 0.18$ или 0.3 нс и продолжающийся до 1.3 нс. Непосредственно вблизи порога абляции – при $F = 0.48$ и 0.49 Дж/см² – провал имеет место уже в области минимума отражения терморасширенного расплава, а внутри него появляется пичок с амплитудой, практически точно отвечающей уровню отражения вне провала (Рисунок 7.3).

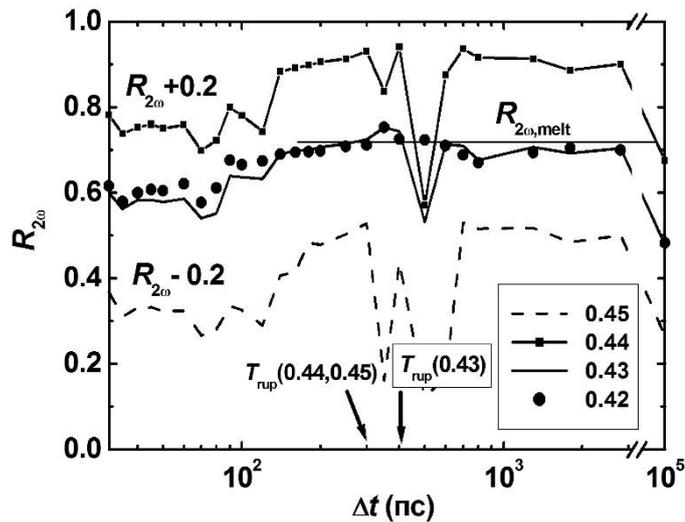


Рисунок 7.2 – Кривые $R_{2\omega}(\Delta t)$ (сдвинуты вверх и вниз для удобства представления) для различных значений $F = 0.42-0.45$ Дж/см² $< F_{\text{spall}}$, приведенных в рамке. Стрелки показывают соответствующие моменты разрыва пленки расплава $T_{\text{rup}}(F)$.

Мы связываем появление при $F \geq 0.43$ Дж/см² локальных, относительно долгоживущих интерференционных минимумов отражения в данной фазе *полной акустической релаксации* с формированием парового пузыря (полости) в слое расплава, который приподнимает его верхний слой, уменьшая отражение благодаря интерференции реплик УКИ, отраженных от поверхности расплава и расплава на задней границе пузыря. При этом минимумы малой амплитуды (кривая для $F \approx 0.44$ Дж/см²) и симметричные минимумы (кривая для $F \approx 0.45$ Дж/см²), как очевидно, отражают обратимую динамику расширения (разрыва расплава) и коллапса паровой полости (отратимый подпороговый отрыв). Развитие пузыря, начиная с $\Delta t \approx 0.18$ нс (момента разрыва T_{rup}), для преабляционных условий $F = 0.48-0.49$ Дж/см² происходит с достижением минимума

интерференции ($z \approx 100$ нм) при $\Delta t \approx 0.35$ нс (Рисунок 7.3), отвечая скоростям расширения плоского пузыря порядка 0.5 км/с, которые согласуются со скоростями отлета пленки в абляционном режиме (см. ниже). При приближении к порогу откольной абляции $F_{\text{spall}} \approx 0.50$ Дж/см² на фоне роста отражения в охлаждающемся расплаве возникают выраженные про-

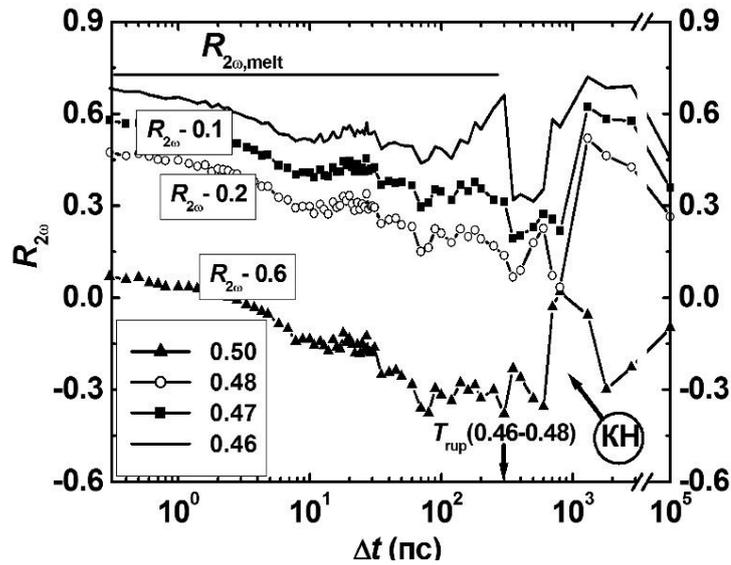


Рисунок 7.3 – Кривые $R_{2\omega}(\Delta t)$ (сдвинуты вниз для удобства представления) для различных значений $F = 0.46-0.50$ Дж/см² $\leq F_{\text{spall}}$, приведенных в рамке. Стрелка показывает соответствующие моменты разрыва пленки расплава $T_{\text{rup}}(F)$, а также абляционную интерференционную модуляцию (кольца Ньютона, КН) при $F = 0.50$ Дж/см² $\geq F_{\text{spall}}$.

валы длительностью порядка 10^2 пс, с последующим восстановлением уровня отражения «оптически толстого» слоя расплава. При этом, только для пороговой величины плато отражения не восстанавливается, а реализуется необратимая разлетная динамика отражения (см. ниже) с появлением нескольких последовательных интерференционных максимумов, связанных с кольцами Ньютона. В частности, выше порога абляции ($F \geq F_{\text{spall}}$) непосредственно перед откольным вылетом проявляются резкие, неглубокие провалы в области широких пикосекундных минимумов кривых $R_{2\omega}(\Delta t)$, связанных с тепловым расширением и акустической релаксацией расплава Si (см. метки T_{rup} на Рисунке 7.3).

Поскольку оптические постоянные жидкого кремния вблизи его точки плавления относительно хорошо известны, мы провели моделирование наблюдаемых модуляций отражения расплава при формировании паровой полости, рассматривая слоистую систему «пленка расплава-вакуум (низкоплотный пар)-слой расплава на поверхности пластины». В качестве варьируемых параметров использовались толщина оторванной пленки u и ее удаление

z от стационарного слоя расплава. Резкая и сильная модуляция отражения вследствие под-поверхностного разрыва расплава с образованием пузыря в момент $\Delta t \approx T_{\text{гуп}}$ связывалась с образованием этой пары новых, хорошо отражающих поверхностей раздела. В зависимости от хода процесса откольной абляции, поверхность мишени может быть тонкой или оптически толстой пленкой расплава, или даже нагретой (возможно, частично разупорядоченной) твердой фазой Si. Отражение такой многослойной системы в простейших случаях “воздух/тонкая пленка расплава/паровой слой/толстая пленка расплава или холодная твердая фаза” описывается как функция толщины пленки y и ширины парового слоя z в виде выражения [228]

$$R_2(y, z) = \frac{t_{13}^2(y, z) + u_{13}^2(y, z)}{p_{13}^2(y, z) + q_{13}^2(y, z)}, \quad (7.1)$$

где входящие функции t_{13} , u_{13} , p_{13} , q_{13} переменных y, z рассчитываются с использованием громоздкого набора промежуточных выражений [228] (здесь не приводятся), и оптических постоянных расплава Si $n_l - ik_l = 1.8 - i4.2$ [301] или его твердой фазы $n_s - ik_s = 5.6 - i0.3$ [84] на длине волны 400 нм. Выбор оптических постоянных холодной твердой фазы Si в последнем случае оправдан наблюдаемым на Рисунке 7.1 незначительным (менее 5%) изменением отражения $R_{2\omega}(\Delta t)$ для $F \leq F_{\text{melt}}$. Значения R_2 для различных значений y в диапазоне 0-20 нм (Рисунок 7.4) рассчитывались в зависимости от величины z в диапазоне $z = 0-130$ нм, определяющемся положением первого интерференционного минимума отражения при откольном отлете пленки с условиями интерференции для максимумов и минимумов первого порядка вида $n^* z = 0.5\lambda_{2\omega}$, $n^* z = 0.25\lambda_{2\omega}$, где $\lambda_{2\omega} = 400$ нм – длина волны пробного УКИ, n^* – предполагаемый показатель преломления паров кремния в под-поверхностной полости (≈ 1 [196]). Эти модельные кривые показывают, что для условия минимума отражения $z \approx 125$ нм $\approx \lambda/2$ для $\lambda = 400$ нм амплитуды наибольших минимумов – провалы отражения до 0.54 ($F \approx 0.43$ Дж/см²), 0.38 ($F \approx 0.44$ Дж/см²) и 0.32 ($F \approx 0.45$ Дж/см²) на Рисунках 7.2,3 с максимумом модуляции до 0.4 – при изменении z в диапазоне 50-120 нм практически независимо от фазового состояния (расплав, твердое вещество) остающейся поверхности раздела можно сопоставить с толщиной пленки $y \approx 10-16$ нм (Рисунок 7.4), что количественно согласуется с глубиной откольного кратера $X \approx 18$ нм на поверхности кремния при $F \geq F_{\text{spall}}$ (Рисунок 6.12 в главе 6).

Пороговый, задержанный практически до конца акустической релаксации, осциллирующий и обратимый (для $F < F_{\text{spall}}$) характер наблюдаемых резких провалов отражения расплава можно связать с подповерхностной кавитацией в его терморасширенной пленке, создающей разрыв последней в форме плоского пузыря в момент $\Delta t = T_{\text{гуп}}(F < F_{\text{spall}})$. Кавитационная природа разрыва подтверждается наблюдением с помощью АСМ и СЭМ множественных нанопичков и нанократеров непосредственно вдоль границы откольной абляции на плоской поверхности Si

(см. Рисунки 7.13,15 ниже), предсказанных ранее теоретически [48]. Такой обратимый до-абляционный разрыв расплава ранее отмечался в МД-расчетах [198], однако, экспериментально впервые наблюдался только в настоящей работе в узком кольце (ширина ≈ 3 мкм) благодаря высокому пространственному разрешению схемы оптической микроскопии (≈ 0.4 мкм).

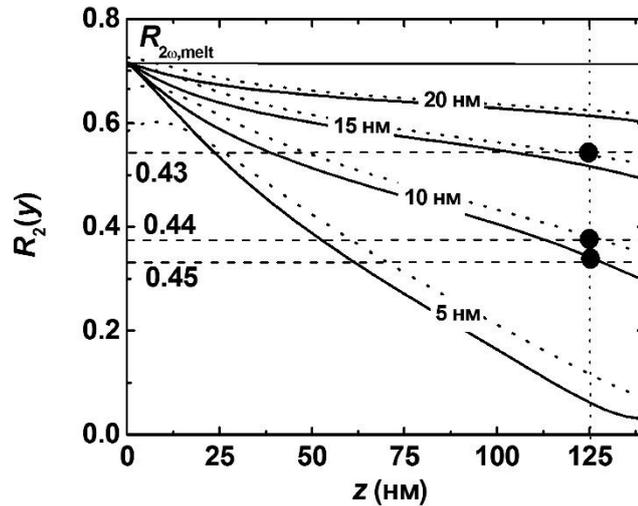


Рисунок 7.4 – Расчетные зависимости отражения $R_2(y)$ поверхности кремния от ширины парового слоя z для разных значений толщины откольного слоя $y = 0-20$ нм: сплошные и пунктирные кривые – для оптически толстого расплава или твердого кремния на поверхности под откольным слоем (другие детали смотри в тексте). Горизонтальные штриховые линии представляют отражение кремния в провалах при $F = 0.43-0.45$ Дж/см² на Рисунке 7.2.

В абляционном режиме для значений плотности энергии $F > F_{spall}$ пикосекундный спад $R_{2\omega}$, связанный с тепловым расширением и акустической релаксацией более толстой пленки расплава, длится дольше, чем для $F \leq F_{spall}$, и поэтому плавно, но с большей задержкой переходит в почти плоский, длительный минимум отражения (Рисунок 7.3). При этом, стадия теплового расширения (акустической релаксации термических напряжений) с ростом плотности энергии в абляционном режиме приводит к более низкому уровню отражения – до 0.2 (Рисунок 7.5), что свидетельствует о значительно более сильном нагреве и расширении (отчасти кавитационном) «оптически толстого» слоя расплава. К сожалению, температурные зависимости оптических постоянных жидкой фазы кремния в настоящее время неизвестны и это не позволяет нам оценить важное значение температуры квазиравновесного термически-расширенного расплава в минимуме отражения на масштабах $10-10^2$ пс вблизи порога откольной абляции (далее это будет сделано для алюминия, где такие данные присутствуют).

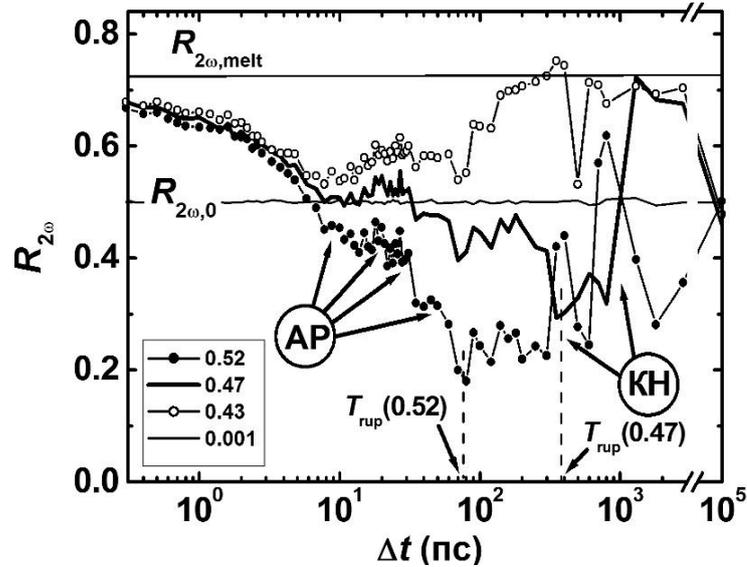


Рисунок 7.5 – Кривые $R_{2\omega}(\Delta t)$ для различных значений $F < F_{\text{spall}}$ и $F \geq F_{\text{spall}}$ ($F_{\text{spall}} \approx 0.5$ Дж/см²), приведенных в рамке. Метки AP, KH и $T_{\text{гир}}$ отмечают, соответственно, его модуляцию вследствие акустических ревербераций в расплаве и оптической интерференции (кольца Ньютона), а также задержки кавитационного разрыва расплава для различных значений F .

Также, в абляционном режиме необратимый разрыв (отрыв) расплава в этом случае начинается гораздо раньше – при задержке около 100 пс (Рисунки 7.5,6), что отмечалось ранее в главе 6 при рассмотрении движения фронта расплава (динамики его толщины) в абляционном режиме. Так, указанный глубокий минимум отражения терморасширенного расплава содержит отчетливый узкий провал в результате разрыва расплава в момент $T_{\text{гир}}$, задержка которого медленно уменьшается с ростом $F \geq F_{\text{spall}}$ (Рисунки 7.5,6). После разрыва расплава, на суб-наносекундных временах величина $R_{2\omega}$ начинает восстанавливаться, стремясь к начальному уровню $R_{2\omega,0}$, но уже с образованием кратера на данном участке одноимпульсного воздействия УКИ. Одновременно, в ходе восстановления пробного отражения отмечаются выраженные регулярные суб-наносекундные осцилляции с амплитудой $\Delta R_{2\omega}$, зависящей от F (Рисунки 7.3,5), которые представляют временную динамику интерференционных экстремумов (колец Ньютона) на Рисунке 7.2 (см. раздел 7.1.2 ниже).

Напомним, что динамика пленки расплава, предшествующая ее разрыву и отлету, рассматривалась в главе 6 путем наблюдения пикосекундных акустических ревербераций в поверхностной пленке расплава в диапазоне значений плотности энергии 0.5-0.7 Дж/см². Данные реверберации с малыми периодами $T_{2,\text{rev}} \ll T_{1,\text{rev}}$ отражают динамику роста толщины пленки расплава Y_2 от времени Δt – с насыщением для $F \geq F_{\text{spall}}$ (Рисунок 6.13) и без насыщения при $F > F_{\text{spall}}$ (Рисунок 6.11). В первом случае, максимальные значения $Y_{2,\text{max}}$, зависящие от F , определя-

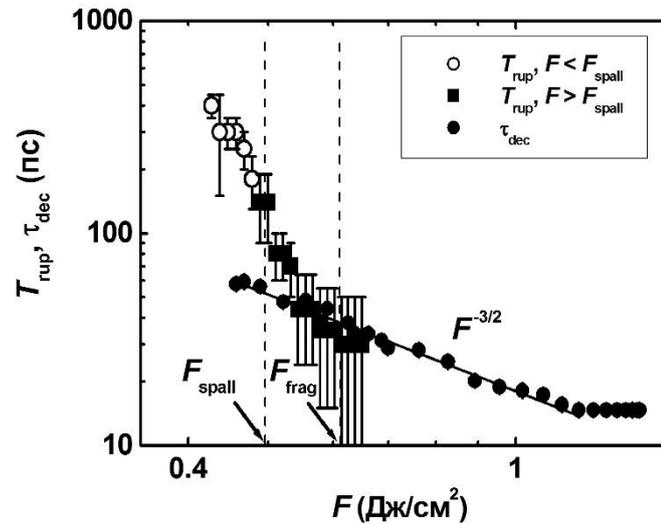


Рисунок 7.6 – Зависимости задержки разрыва пленки расплава T_{rup} (ниже и выше F_{spall}) и характерного времени разгрузки закритического флюида τ_{dec} от F . Наклонная прямая представляет аппроксимацию последней зависимости в координатах $\log \tau_{\text{dec}} - \log F$ с угловым наклоном $3/2$. Вертикальные штриховые линии показывают положение порогов откольной (F_{spall}) и фрагментационной (F_{frag}) абляции.

ются положением в образце поверхности изотермы для пикосекундного плавления материала, а во втором – глубиной поверхности разрыва пленки расплава в момент T_{rup} . Аналогично доабляционному режиму с $F \leq F_{\text{spall}}$, выражение $Y_2(\Delta t) = \frac{1}{4} C_{l,m} T_{2,\text{rev}}(\Delta t)$ для жесткой границы расплав/твердая фаза с $\rho_m C_{l,m} < \rho_s C_{l,s}(100)$ отвечает зависимости $Y_{2,\text{max}}(F)$ (Рисунок 6.12), согласующейся с зависимостью $Y_{1,\text{max}}(F)$ при низких $F \geq F_{\text{spall}}$, но быстро снижающейся при $F > F_{\text{spall}}$. Последняя тенденция связана с быстрым уменьшением задержки разрыва T_{rup} для $F > F_{\text{spall}}$ (Рисунок 7.6), ограничивающей максимальную толщину расплава $Y_{2,\text{max}}$ на момент разрыва произведением $V_{\text{melt}} T_{\text{rup}}$ (соответствующая подгоночная кривая дана на Рисунке 6.12 для типичной скорости движения фронта плавления $V_{\text{melt}} \approx 0.4$ км/с). Действительно, непосредственное сравнение зависимостей $X(F)$ и $Y_{2,\text{max}}(F)$ на Рисунке 6.12 в области $F \geq F_{\text{spall}}$ показывает, что максимальная для данного режима толщина пленки расплава $Y_{2,\text{max}}$ (в области $F \geq 0.55$ Дж/см²) практически равна глубине абляции (в данном случае – откольной) X . Примечательно также неплохое соответствие между расчетными зависимостями максимальной толщины расплава $Y_{\text{calc,max}}(F)$, полученными в приближениях одно- или двух-фотонного поглощения (кривые ОФП и ДФП на Рисунке 6.12, соответственно) как экстраполяции кривой $Y_{1,\text{max}}(F)$, и участком зависимости $X(F)$ при высоких значениях F (где большие глубины абляции $X \sim 10^2$ нм согласуются с предшествующими измерениями [164,165]). Это позволяет предположить, что после разрыва и отлета верхней части пленки расплава, фронт плавления

продолжает распространяться вглубь перегретого твердого кремния вплоть до позиции изотермы пикосекундного плавления материала внутри образца.

Такое задержанное начало откольной абляции под действием УКИ наблюдалось автором диссертационной работы впервые, хотя и с меньшей детализацией, с помощью метода оптической микроскопии отражения с временным разрешением в 2011 году для образца арсенида галлия (GaAs) с ориентацией поверхности (100) (см. главу 6 выше и разделы 7.1.2 ниже). В этом случае наблюдаемая впервые задержка отрыва слоя расплава GaAs оказалась неожиданной большой, достигая 800 пс (Рисунок 6.14) – после завершения теплового расширения, акустической разгрузки и кавитационного формирования подповерхностного двумерного слоя нанопузырей (нанопены) [318]. При этом задержка начала откола и толщина отколотой пленки уменьшались, а кинематическая скорость последующего отлета пленки расплава, соответственно, увеличивалась с ростом плотности энергии УКИ. В ходе термического расширения расплава в нем наблюдались акустические реверберации, позволяющие, с одной стороны, отслеживать динамику роста толщины расплава и положение кавитирующего слоя внутри него, а с другой стороны, дополнительно стимулирующие кавитацию при прохождении в расплаве циркулирующей волны давления в ее фазе разрежения (Рисунки 6.15,16). Полная разгрузка слоя расплава перед отколом, присутствие в нем циркулирующей акустической волны и значительная задержка откола после полной разгрузки указывали на сложную динамику кавитации при формировании поверхности откола в расплаве.

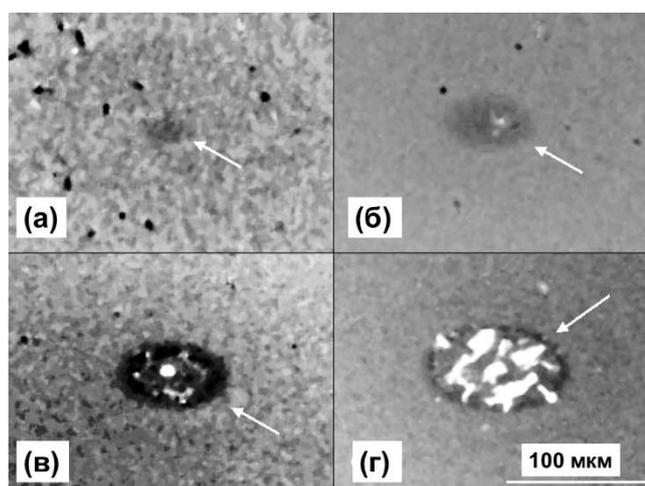


Рисунок 7.7 – Микроснимки в режиме отражения поверхности ВОПГ после одноимпульсной абляции УКИ с плотностью энергии $F = 0.16$ (а), 0.18 (б), 0.19 (в) и 0.23 (г) Дж/см², где темное (более отражающее) пятно показывает область рекристаллизации, а светлые (менее отражающие) области представляют частично и полностью оторванные фрагменты откольного слоя.

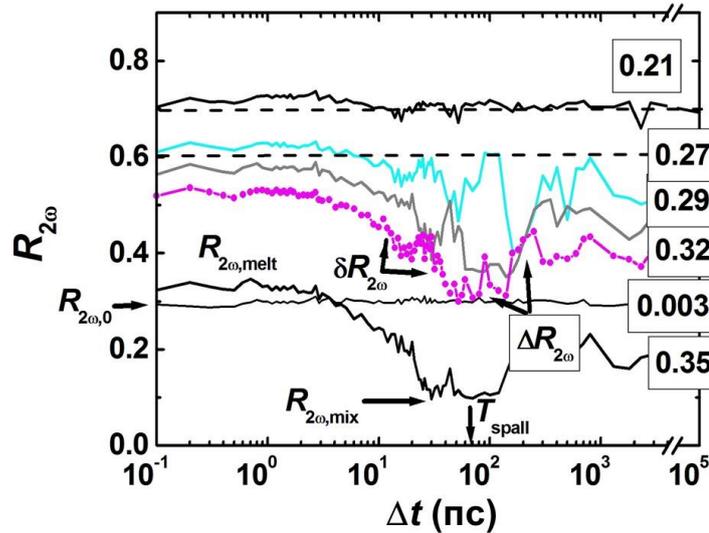


Рисунок 7.8 – Временные зависимости $R_{2\omega}(\Delta t)$, иллюстрирующие плавление ВОПГ и начало откольной абляции при локальной плотности энергии $F = 0.21$ Дж/см² (кривая сдвинута вверх на 0.4), откольной абляции при $F = 0.27$ (кривая сдвинута вверх на 0.3), 0.29 (кривая сдвинута вверх на 0.25) и 0.32 Дж/см² (кривая сдвинута вверх на 0.25), а также фазового взрыва при $F = 0.35$ Дж/см² (несдвинутая нижняя кривая). Метки $R_{2\omega,0}$, $R_{2\omega,melt}$ и $R_{2\omega,mix}$ показывают начальный уровень отражения ВОПГ, отражение его расплава и паро-капельной смеси, тогда как T_{spall} , $\delta R_{2\omega}$ и $\Delta R_{2\omega}$ обозначают, соответственно, начало откола, амплитуды акустических и интерференционных ревербераций. Уровень инструментального шума при измерениях отражения показаны как малые флуктуации кривой сравнения для $F = 0.003$ Дж/см².

Для образца ВОПГ откольная абляция в виде отрыва слоя расплава (Рисунок 7.7) происходила в диапазоне плотности энергии УКИ $F \geq 0.22$ Дж/см² (фрагменты показаны на Рисунке 7.7г), при этом ниже порога абляции появлялся более или менее выраженный кавитационный рельеф в виде отвержденного пузыря на месте паровой полости (Рисунки 7.7б,в). Отрыв слоя толщиной порядка 25 нм (Рисунок 6.22) реализуется на временах T_{spall} , варьирующихся от нескольких сотен пс до десятков пс в зависимости от $F \approx 0.27-0.35$ Дж/см² с хорошим контрастом интерференционных экстремумов (Рисунок 7.8), в том числе откольная абляция в виде слабых интерференционных максимумов наблюдается даже после разлета факела фазового взрыва (там же, $F \approx 0.35$ Дж/см²).

Еще более ярко выраженный задержанный характер откольной абляции наблюдался также с помощью метода оптической микроскопии отражения с временным разрешением для алюминиевой пленки толщиной 30 нм на подложке силикатного стекла. В этом случае, опять же на временах 10-10² пс – уже после плавления и акустической релаксации (теплового расширения) пленки – наблюдалось характерное плато отражения (Рисунок 7.9), уровень которого снижался

с ростом F (ниже это будет использовано для оценок температуры расплава). Подпороговая кавитация происходила на временах порядка сотен пикосекунд, сдвигаясь к 100 пс и ниже с ростом F , а откольная абляция с интерференционными экстремумами происходила на масштабах 10^2 - 10^3 пс.

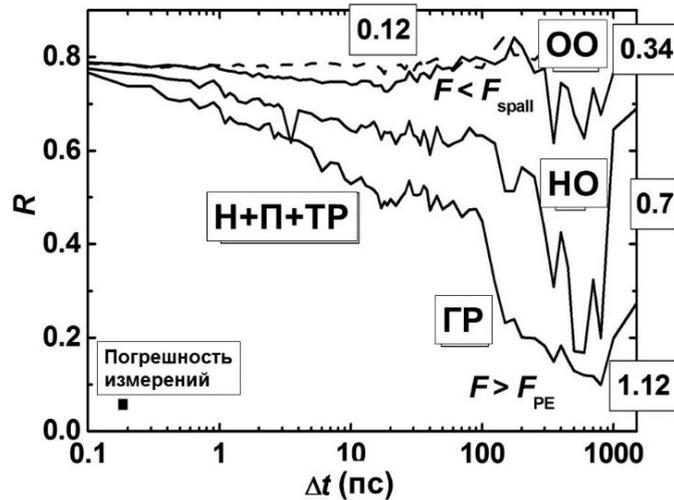


Рисунок 7.9 – Характерные динамические зависимости $R(\Delta t)$ для $F \approx 0.34$ (верхняя кривая, $F < F_{\text{spall}}$), 0.7 (средняя кривая, $F_{\text{spall}} < F < F_{\text{PE}}$), 1.12 (нижняя кривая, $F > F_{\text{PE}}$) and 0.12 J/cm^2 (пунктирная кривая сравнения). Буквенные символы обозначают масштабы нагрева решетки (Н), плавления (П), термического (ТР) и гидродинамического (ГР) расширения, обратимого отрыва (ОО) и необратимого отрыва (удаления, НО) расплава пленки. Величина F (в рамках) показывают окончательный уровень отражения. Погрешность измерения отражения от импульса к импульсу на уровне 0.01 показана в левом нижнем углу.

Таким образом, по данным измерений с помощью метода оптической микроскопии отражения с временным разрешением было впервые экспериментально показано, что необратимый отрыв пленки расплава (откольная абляция) для широкого круга материалов – кремния, арсенида галлия, графита и алюминия (тонкая пленка) – происходит существенно позже окончания акустической релаксации нагретого расплава, что подтверждается результатами молекулярно-динамических расчетов [48]. При наличии такой продолжительной задержки отрыва пленки можно предположить, как показано ниже, что процесс идет через подповерхностную гомогенную нуклеацию наноразмерных зародышей паровых пузырьков, формирующих микромасштабную подповерхностную паровую/пенную полость с выделением давления пара, связанного поверхностным натяжением нанопузырьков. Эта интерпретация также согласуется с полученными ранее автором экспериментальными результатами по вскипанию и отлету пленки прозрачной легкокипящей жидкости на поглощающей твердой

подложке, нагреваемой наносекундным лазерным импульсом [201-202,204-206], а также согласуется с результатами последующих молекулярно-динамических расчетов [48].

7.1.2 Плоский характер кратера и пено-образная нанощероховатость его дна

Экспериментальные данные измерений профиля откольных кратеров, формирующихся под действием УКИ, показывают их макроскопически плоский характер (постоянство глубины в зависимости от плотности энергии УКИ), так что эта особенность является идентификационным маркером откольной абляции и представляет определенный интерес для прецизионной микрообработки материалов под действием УКИ.

Действительно, при исследовании одноимпульсных кратеров ФЛА на поверхностях оптического качества с помощью оптической профилометрии белого света в профилях кратеров для железа (Рисунок 7.10) обнаруживаются плоский кратер неизменной глубины для откольной абляции и традиционный центрированный, параболический кратер для фрагментационной абляции (фазового взрыва). Данный профилометрический подход позволяет определить не только пороги указанных механизмов абляции, но и соответствующие зависимости глубины абляции за импульс УКИ накачки от его поглощенной плотности энергии, которые определяют эффективность лазерной абляционной обработки материалов. Кроме того, аналогичные измерения профилей кратеров в зависимости от длительности УКИ показали быстрое уменьшение глубины центральной части кратера, где абляция происходила по фрагментацион-

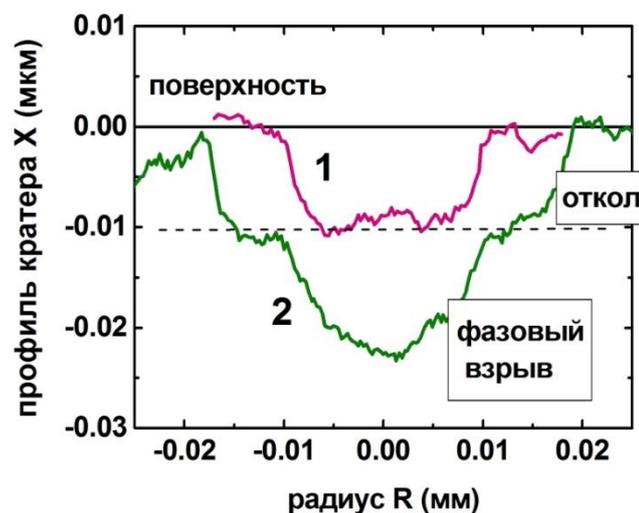


Рисунок 7.10 – Кратеры, сформированные на поверхности железа при одноимпульсной лазерной абляции с пиковой плотностью энергии 1 Дж/см^2 – выше порога откольной абляции при $\tau_{\text{las}} \approx 8.3$ пс (кривая 1), но при этом выше порога откольной абляции и фазового взрыва при $\tau_{\text{las}} \approx 0.3$ пс (кривая 2). Во втором случае видна двойная структура кратера с внешним плоским откольным кратером и внутренним неплоским взрывным кратером.

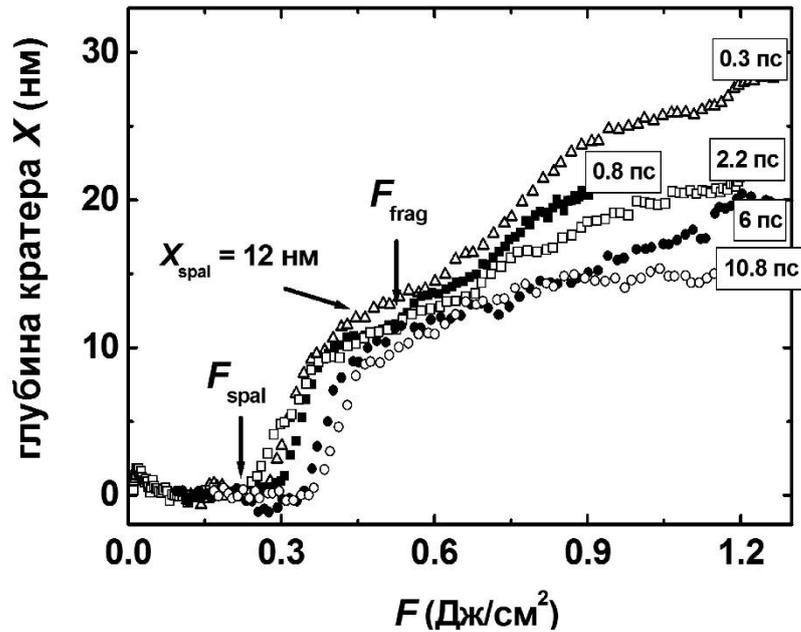


Рисунок 7.11 – Зависимости глубины одноимпульсного кратера $X(F)$ для железа при разных τ_{las} с порогами $F_{\text{spal}}, F_{\text{frag}}$ и глубиной откольного кратера X_{spal} .

ному механизму (Рисунок 7.10), при сохранении постоянства глубины откольной абляции при изменении длительности УКИ от 0.3 до 6 пс (Рисунок 7.11). На двухступенчатых зависимостях глубины кратера от локальной плотности энергии по пятну это проявлялось в монотонном выглаживании с ростом τ_{las} второго подъема, связанного с закритической фрагментационной абляцией (фазовым взрывом) – вплоть до полного исчезновения при $\tau_{\text{las}} > 6$ пс (Рисунок 7.11). Наблюдаемые эффекты связывались с испарительным охлаждением поверхности и ее частичной акустической разгрузкой в течение более длинных УКИ накачки, медленнее нагревающих поверхность материалов и таким образом, отчасти подавляющих взрывную фрагментационную абляцию. Наблюдение данного эффекта установило важный переход – по мере плавного увеличения длительности УКИ – от откольной и фрагментационной абляции для субпикосекундных УКИ к поверхностному испарению и взрывному околокритическому вскипанию при абляции поверхности материалов короткими (например, (суб)наносекундными) ЛИ, а также обозначило, одновременно с работой [6], перспективные режимы обработки поверхности материалов УКИ разной длительности.

Аналогично, в случае одноимпульсной абляции GaAs измерения достаточно плоских профилей кратеров методами атомно-силовой микроскопии (Рисунок 7.12) и монохроматической интерференционной микроскопии показало хорошее количественное согласие окончательных величин толщины расплава Y_2 (измеряемой методом оптической микроскопии отражения с временным разрешением из ревербераций звука в пленке расплава –

см. главу 6) и глубин кратера X для $F \geq F_{\text{spall}}$ (Рисунок 6.17), тогда как при $F \leq F_{\text{spall}}$ появление подповерхностного слоя нанопены возможно и без последующего откола пленки [48,131] (см. также главу 6). Интересно, что положение слоя нанопены смещается вглубь расплава как с ростом Δt и F (Рисунки 6.16,17), однако, при $F > 0.49$ Дж/см² опять приближается к его поверхности. Первая тенденция была ранее предсказана в результате МД-расчетов [159] как следствие охлаждения поверхностного слоя расплава в ходе его адиабатического теплового расширения (и, по-видимому, частично – вследствие поверхностного испарения), тогда как вторая ранее никогда не отмечалась, но вполне ожидаема вследствие увеличения глубины и амплитуды температурного поля в расплаве с ростом F . Максимальная толщина слоя откалывающегося расплава Y_2 начинает уменьшаться при монотонно возрастающей глубине абляции X (Рисунок 6.17).

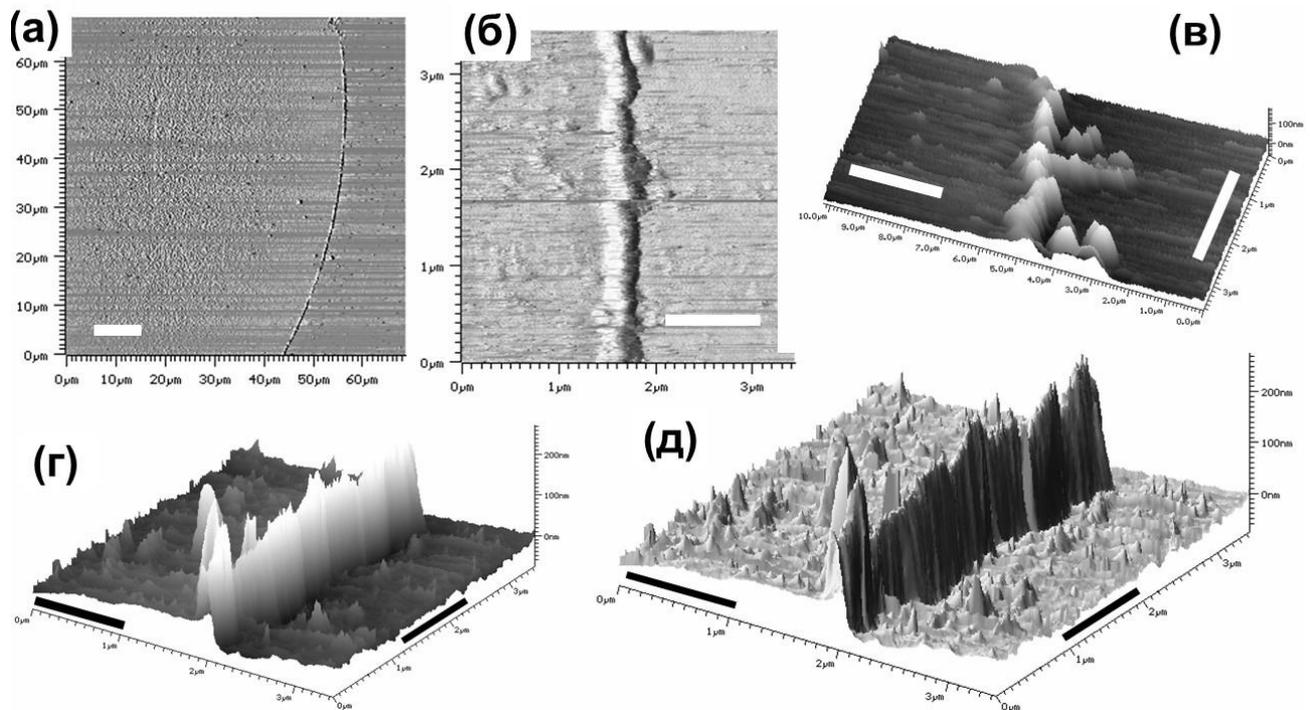


Рисунок 7.12 – АСМ-снимок откольного кратера на поверхности GaAs: а) внутренняя часть кратера и его край (метка – 10 мкм), б-д) структура края кратера (бортика) – вид сверху (б,в, метки – 1 и 2 мкм, соответственно) и вид сбоку (г,д, метки – 1 мкм).

В случае кремния профили кратеров измерялись методом монохроматической интерференционной микроскопии (Рисунок 6.12 в главе 6) и сканирующей атомно-силовой микроскопии (Рисунок 7.13). В согласии с данными последнего рисунка, профили кратеров являются достаточно плоскими вплоть до порога фрагментационной абляции (фазового взрыва) при $F_{\text{PE}} \approx 0.75$ Дж/см². При этом отмечаются небольшие пертурбации профиля вблизи края

откольного кратера (Рисунки 7.13а,б), а также отчетливое центральное выплескивание расплава при существенном превышении порога F_{PE} (Рисунок 7.13г). Аналогичные результаты отмечаются и при откольной абляции графита (Рисунок 7.14).

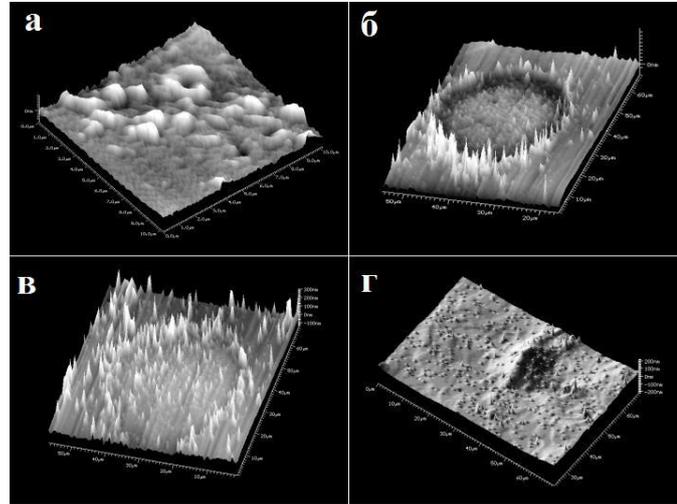


Рисунок 7.13 – АСМ-снимки одноимпульсных кратеров на поверхности Si(100): границы (а) кратера (б) при $F = 0.6$ Дж/см², а также кратеров при $F = 0.8$ (в) и 1.3 (г) Дж/см².

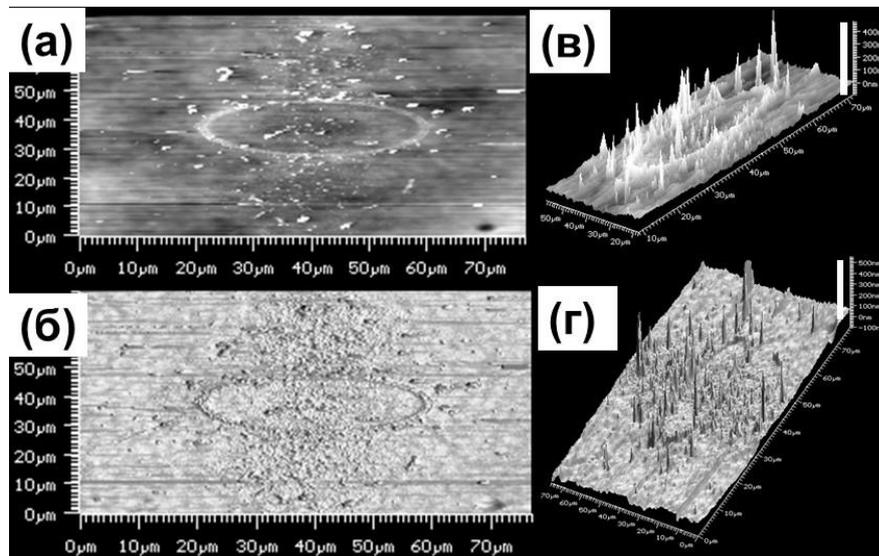


Рисунок 7.14 – АСМ снимки одноимпульсных кратеров на поверхности графита: а,б – вид сверху, в,г – вид под углом (вертикальная метка – 500 нм).

Вместе с тем, более детальные исследования топографии кратеров, формирующихся под действием УКИ при одноимпульсной откольной абляции атомно-гладкой поверхности кремния, методом СЭМ с высоким пространственным увеличением (до 200 000×) показала их существенную шероховатость при макроскопической однородности и планарности (Рисунок 7.15). В случае атомно-гладкой поверхности полированной коммерческой пластины кремния для микроэлектронной промышленности на дне откольного кратера обнаруживается выраженная нанопиковая структура (Рисунок 7.15г), которая начинает проявляться уже вне бортика кратера (Рисунок 7.15в) в области аморфизации материала (Рисунок 7.15б). Аналогично, одноимпульсные кратеры на поверхности ВОПГ (Рисунок 7.16а) демонстрируют шероховатое дно (Рисунок 7.16в), начиная также непосредственно от края откольного кратера (Рисунок 7.16б).

Еще более детальная визуализация процессов такого приповерхностного кипения была недавно экспериментально приведена для объемной мишени алюминия вблизи порога откольной ФЛА (Рисунок 7.17). Следы гомогенного кипения экспериментально наблюдались в виде подпороговых кавитационных нано- и микрокаверн – как вскрытых, так и замороженных под поверхностью, легкодоступных для визуализации с помощью электронного пучка с энергией электронов порядка 15-20 кэВ и глубиной проникновения первичных электронов до 1-2 мкм.

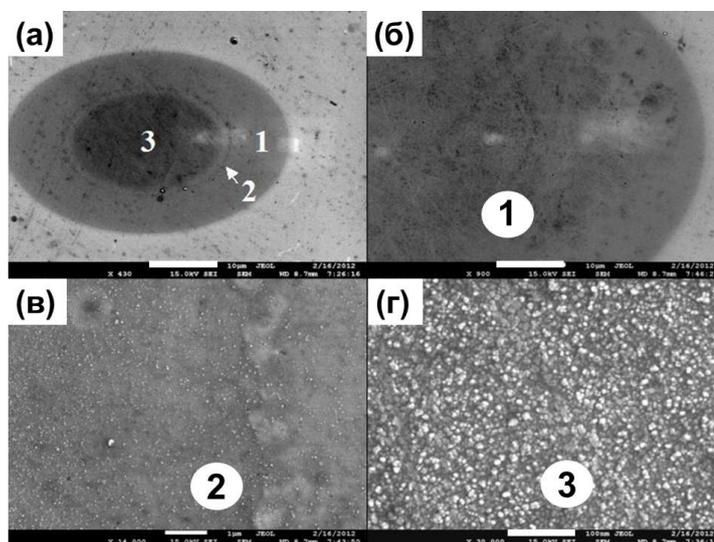


Рисунок 7.15 – Снимки СЭМ участка одноимпульсной модификации поверхности Si(100) surface при $F = 0.8$ Дж/см² с разным увеличением: а – общий вид с гладкой областью аморфизации (область 1 на рисунке б, размерная метка – 20 мкм) с размерной меткой 50 мкм и шероховатой областью абляции (область 3 на рисунке г, размерная метка – 500 нм), разделенными разрывным гребнем границы кратера (область 2 на рисунке в, размерная метка – 1 мкм).

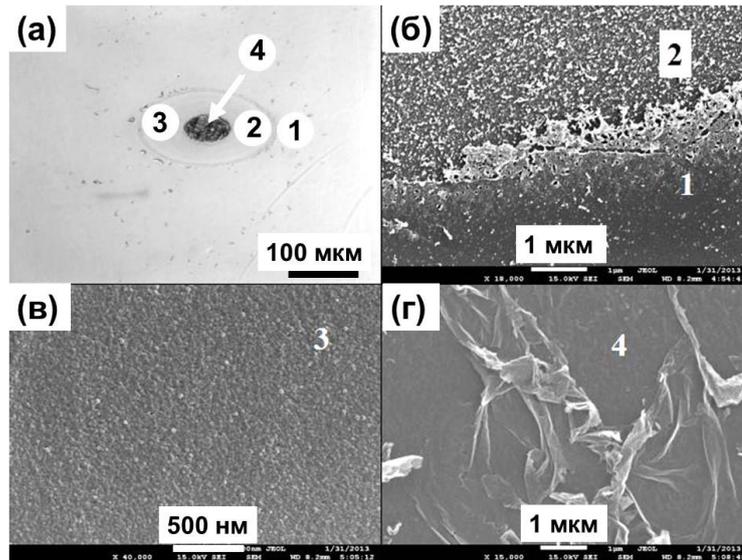


Рисунок 7.16 – (а) Оптический микроснимок общего вида одноимпульсного кратера на поверхности ВОПГ с СЭМ-снимками различных участков: (б) области 1,2 с плотностью энергии вне кратера 0.18 Дж/см^2 и внутри кратера 0.23 Дж/см^2 , (в) область 3, $F \approx 0.6 \text{ Дж/см}^2$, (г) область 4 – темный центральный пик при $F \leq 1.2 \text{ Дж/см}^2$).

Формирование каверн приписывалось *спонтанному* подповерхностному вскипанию расплава, поскольку интенсивность появления – частота и размер – каверн быстро возрастает при приближении к порогу откольной абляции (область 2 на Рисунке 7.17б,в). Структура края откольного кратера, в отличие от кратеров при абляции КИ, имеет отрывной характер с зазубринами вдоль бортика (Рисунки 7.17а-в), который частично отслаивается уже при подпороговых значениях F , а структура дна имеет ламелеобразный характер вблизи внутреннего края кратера (Рисунок 7.17б) и нанопиковую структуру внутри кратера (Рисунок 7.17г). В совокупности, это указывает на синхронный отрыв пленки расплава в результате формирования подповерхностной паровой или пенной полости в результате слияния множественных нанопузырей с выделением высокого парового давления, стабилизировавшего эти нанопузыри против сил поверхностного натяжения. Наблюдение пено-образной структуры дна откольного кратера в виде нерегулярных или квазирегулярных поверхностных наноструктур подтверждает такой механизм. Более того, здесь просматривается прямая аналогия с хорошо исследованным отрывом жидкой пленки легкокипящей жидкости с поверхности твердого материала, нагреваемой КИ [201-206], который протекает через поверхностное вскипание на горячей поверхности, формирование паровой полости и разгон ею жидкой пленки вплоть до полного отрыва. Внутри откольного кратера – не только для поверхности алюминия, но и золота (Рисунок 7.18), а также меди [175], серебра [182] – отмечается интенсивное вспенивание с развитой

остаточной шероховатостью, амплитуда которой нарастает для меньшего фокального пятна вследствие роста влияния теплопроводности и является само-организованной наномасштабной плазмонной текстурой для целей хемо- и биосенсорики [182,183].

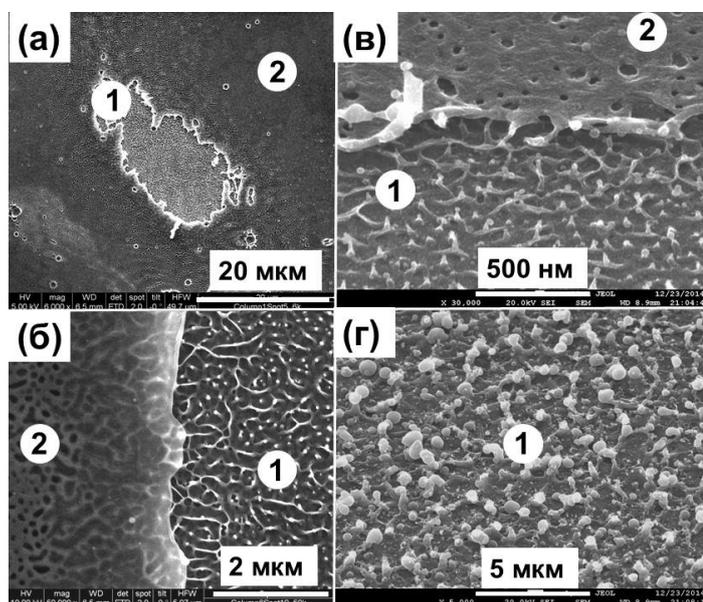


Рисунок 7.17 – Электронно-микроскопические изображения наномасштабной шероховатости дна откольных кратеров, сформированных на поверхности объемного алюминия при одноимпульсной ФЛА с пиковой плотностью энергии выше порога откольной абляции, но ниже порога фазового взрыва: (а,б) 0.95 Дж/см^2 (вид сверху), (в,г) 1.9 Дж/см^2 (вид сбоку, угол – 40°). Метки 1,2 – области, соответственно, внутри и вблизи края кратера.

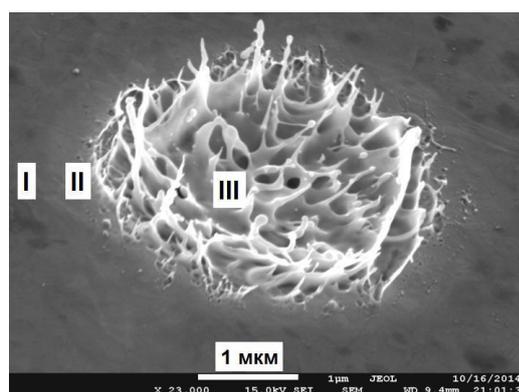


Рисунок 7.18 – Электронно-микроскопические изображения наномасштабной шероховатости дна откольных кратеров, сформированных на поверхности золота при одноимпульсной ФЛА с жесткой фокусировкой ($NA = 0.5$) и пиковой плотностью энергии $F \approx 7 \text{ Дж/см}^2$ (выше порога откольной абляции, но ниже порога фазового взрыва). Метки I-III – области вблизи, на краю и внутри кратера.

7.1.3 Динамика отлета слоя расплава и ее связь с термодинамическими параметрами абляции

Выше показывалось, что в случае откольной абляции на поверхности кремния, арсенида галлия, графита, алюминия начало абляции вблизи порога происходило в субнаносекундном диапазоне (в диапазоне 0.1-0.5 нс), быстро сдвигаясь к меньшим временам с ростом F , при этом скорости отлета оторванного слоя расплава, оцениваемые по динамическим интерференционным кольцам Ньютона (интерференция реплик пробного УКИ, отраженных от двигающейся пленки расплава и его стационарного остатка на поверхности) составляли порядка 0.1-1 км/с, монотонно возрастаая при увеличении F . Согласно уравнению (7.2), интерференционная картина появляется в результате пространственно-временного сложения реплик пробного УКИ, отраженных от лицевых поверхностей откольной и остающейся на поверхности пленок расплава Si [132,195], которые разделены прозрачным паровым слоем (предполагаемый показатель преломления $n^* \approx 1$ [196]). Моменты времени, в которые кривые $R_{2\omega}(\Delta t)$ демонстрируют максимумы и минимумы, можно пересчитать в расстояния отлета $n^* L_{\text{spall}}$, используя условия интерференции m -го порядка в виде $n^* L_{\text{spall}} = 0.5m\lambda_{2\omega}$, $n^* L_{\text{spall}} = 0.25[2m+1]\lambda_{2\omega}$ для длины волны пробного УКИ $\lambda_{2\omega} = 400$ нм. Соответствующие временные зависимости расстояния отлета $n^* L_{\text{spall}}(\Delta t)$ для кремния (Рисунок 7.17), экстраполированные к временной оси, показывают для различных значений $F > F_{\text{spall}}$ задержки начала отлета, хорошо согласующиеся с задержками разрыва пленки расплава $T_{\text{гир}}$ и всегда многократно превосходящие характерное время разгрузки слоя расплава – около 30 пс (Рисунок 7.3). Для этих зависимостей также отмечают монотонно возрастающие угловые наклоны (скорости отлета) $V_{\text{spall}} \approx 0.7-1.5$ км/с (Рисунок 7.19), которые также полуколичественно согласуются с результатами предшествующих измерений, выполненных, правда, для других материалов [132,195]. При этом, максимальный интерференционный контраст (размах модуляции отражения) колец Ньютона в временном масштабе (Рисунок 7.20) отражает как оптические постоянные отлетающей пленки и паровой полости, так и оптическое качество отражающих поверхностей. Контраст нарастает выше порога откольной абляции для больших удалений пленки (максимумов высших порядков), показывая более контрастное формирование паровой полости с учетом потенциально присутствующей там нанопены расплава кремния. Тем не менее, вблизи порога фазового взрыва контраст резко падает – по-видимому, с учетом экранирования поверхности в этом режиме сильно рассеивающей паро-капельной смесью продуктов абляции.

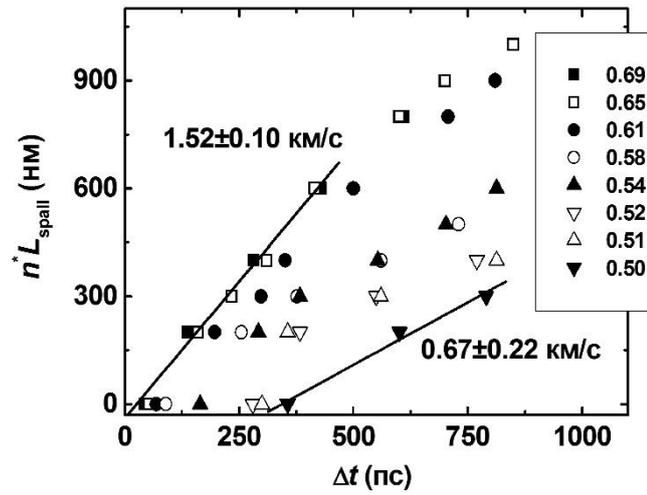


Рисунок 7.19 – Истории отлета $n^*L_{\text{spall}}(\Delta t)$ откольного слоя расплава кремния для разных значений $F \geq F_{\text{spall}}$, приведенных в рамке. Аппроксимационные прямые и угловые наклоны приведены для крайних значений $F \approx 0.50$ и 0.69 Дж/см^2 .

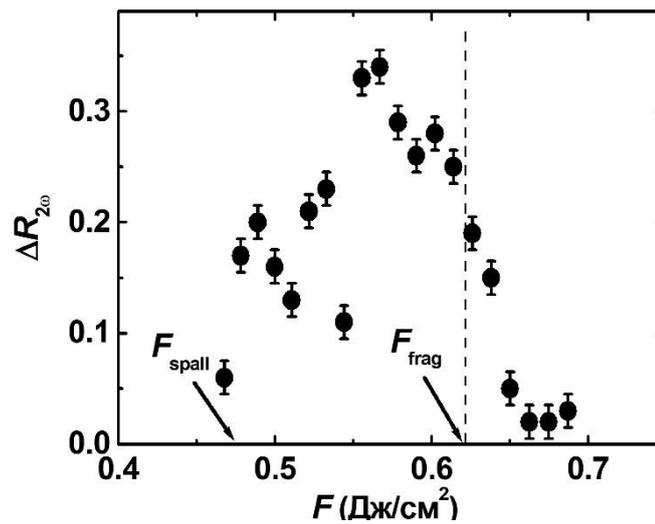


Рисунок 7.20 – Зависимость интерференционного контраста $\Delta R_{2\omega}$ от F в области порогов откольной (F_{spall}) и фрагментационной (F_{frag}) абляции.

Аналогично, для мишени GaAs начало сильных, периодических осцилляций $R_{2\omega}$ после полной разгрузки слоя расплава – спустя $T_{\text{spall}} = 120\text{-}800$ пс – связывалось с отколом пленки, а их периодичность для каждого – с периодическим выполнением условий максимума/минимума интерференции для увеличивающегося промежутка L_{spall} между внешней поверхностью отлетающей пленки расплава и поверхностью мишени, заполненной при отколе преимущественно парами вещества с показателем преломления $n^* \approx 1$. Таким образом, наблюдая на Рисунке 6.14 максимумы и минимумы $R_{2\omega}$ для различных задержек Δt , можно построить для

различных значений F кривые смещения поверхности отлетающей пленки расплава (Рисунок 7.21) и по их производным определить кинематические скорости отлета V_{spall} . Величины V_{spall} , отвечающие начальным участкам отлета, как и в предыдущих работах [132,195], возрастают с ростом F и лежат в интервале 0.2-0.6 км/с (Рисунок 7.21), что существенно – в 2.5-3 раза ниже, чем в случае кремния (Рисунок 7.19), в силу более низкотемпературного разложения материала [59,226]. При достижении порога фазового взрыва интерференционный контраст для аблируемой мишени GaAs резко падает из-за экранирования продуктами соответствующей фрагментационной абляции (вставка на Рисунке 6.17).

Напротив, более высокие скорости отлета, сопоставимые со скоростями для кремния (Рисунок 7.19), и субнаносекундные времена отрыва слоя расплава наблюдались для мишени ВОПГ (Рисунок 7.22). В данном случае диапазон реализации откольной абляции был более узким и составлял примерно 0.2-0.3 Дж/см² между порогами F_{spall} и F_{frag} (Рисунок 7.22) с узким диапазоном изменения скорости отлета и максимальным интерференционным контрастом $\Delta R_{2\omega}$, достаточно сглаженным вблизи порога фрагментационной абляции F_{frag} (Рисунок 7.23).

Наконец, тонкая пленка алюминия на подложке силикатного стекла в результате воздействия одиночного УКИ также испытывает не только обратимое движение при подпороговых условиях, но и необратимый отлет с наблюдением интерференционных колец Ньютона при превышении порога откольной абляции (Рис. 7.24). При более детальном рассмот-

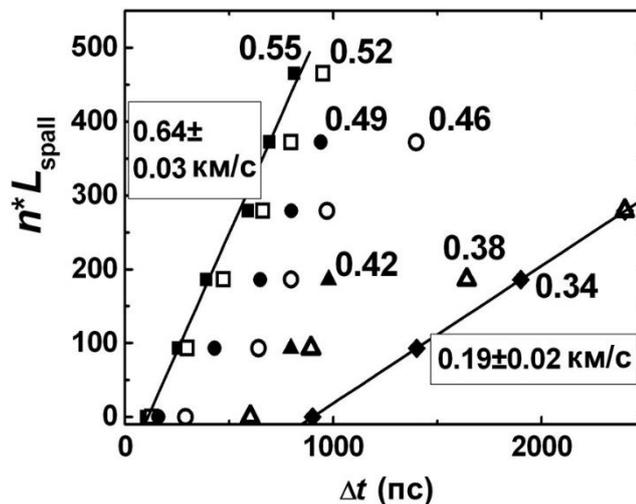


Рисунок 7.21 – Оптический путь n^*L_{spall} отколотой пленки расплава GaAs с изменением времени Δt для разных значений локальной плотности энергии F [Дж/см²] (см. числа при соответствующих символах), а также прямые линейной аппроксимации крайних кривых для максимального и минимального значений $F > F_{\text{spall}}$ с угловыми наклонами (скоростями V_{spall}), приведенными в рамках.

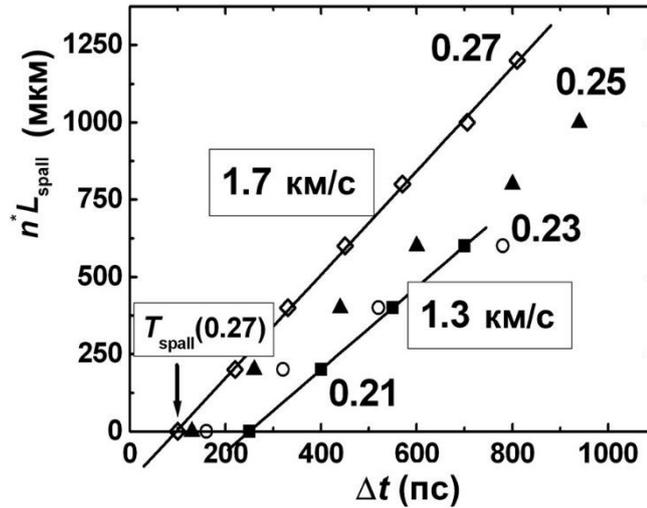


Рисунок 7.22 – Оптический путь n^*L_{spall} отколотой пленки расплава графита с изменением времени Δt для разных значений локальной плотности энергии F [Дж/см²] в интервале между соответствующими порогами откольной и фрагментационной абляции (см. числа при соответствующих кривых), а также их прямые линейной аппроксимации крайних кривых для максимального и минимального значений $F > F_{\text{spall}}$ с угловыми наклонами (скоростями V_{spall}), приведенными в рамках.

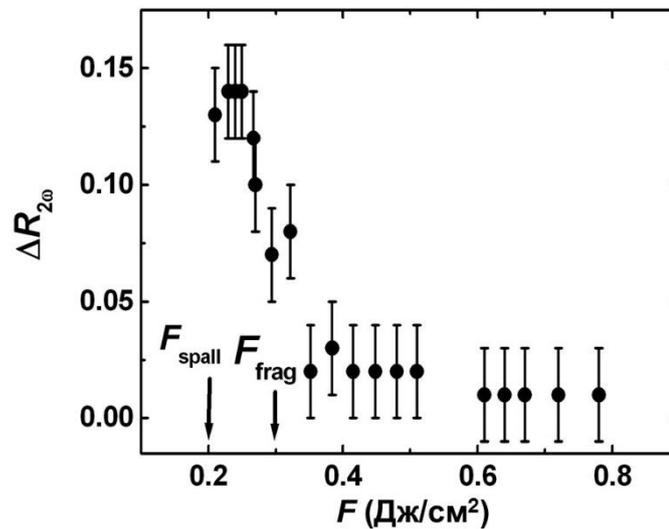


Рисунок 7.23 – Оптический контраст $\Delta R_{2\omega}$ колец Ньютона откольной абляции расплава графита для величины плотности энергии F в интервале между F_{spall} и F_{frag} .

рени более широкого набора кривых $\delta R(\Delta t)$ для надпороговых условий, можно наблюдать динамические последовательности интерференционных экстремумов, параметры которые были пересчитаны в кривые оптического пути $L_{\text{eff}} = n^*L_{\text{spall}}$ отколотой пленки расплава с изменением

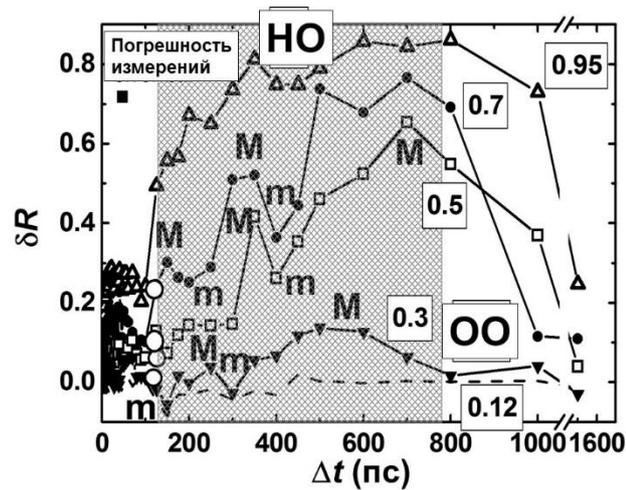


Рисунок 7.24 – Суб- и наносекундные зависимости $\delta R(\Delta t)$ для различных значений F (показаны в рамках) в сравнении с опорной кривой для $F = 0.12$ Дж/см²), демонстрирующие моменты отрыва пленки T_{spall} (большие светлые круги) и долговременные осцилляции отражения с последовательными максимумами (M) и минимумами (m) в моменты $\Delta t(M)$ и $\Delta t(m)$ в заштрихованной области. Метки ОО и НО обозначают, соответственно, обратимое движение пленки при подпороговых условиях (обратимый отрыв, ОО) и ее надпороговый (необратимый, НО) отрыв с отлетом.

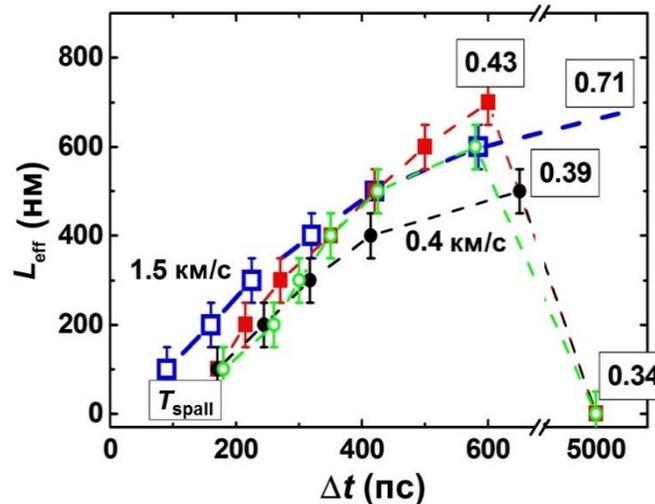


Рисунок 7.25 – (слева) Оптический путь пленки $L_{eff}(\Delta t)$ для различных значений $F < F_{spall}$ (обратимое движение) и $F > F_{spall}$ (необратимый отрыв), показанных в рамках, с соответствующими моментами отрыва T_{rup} (точки пересечения оси абсцисс) и монотонно уменьшающимися наклонами (скоростями отлета) в диапазоне от начального значения ≈ 1.5 км/с до наименьшего положительного значения 0.4 км/с при $F = 0.71$ Дж/см² (или даже отрицательного при $F < F_{spall}$).

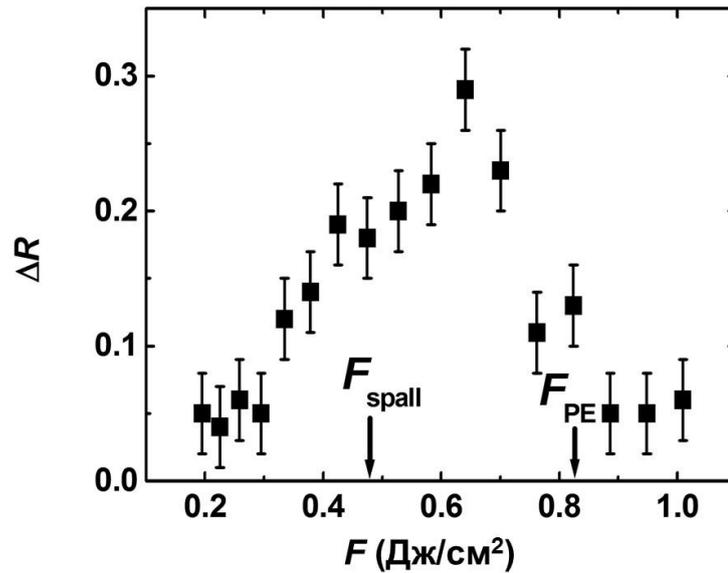


Рисунок 7.26 – Максимальный интерференционный контраст ΔR для субнаносекундных осцилляций отражения в зависимости от F с соответствующими порогами F_{spall} и F_{PE} (показаны стрелками).

времени Δt для разных значений локальной плотности энергии F (Рисунок 7.25). Согласно этим данным, максимальные скорости необратимого отрыва при 50%-ном превышении порога достигали 1.5 км/с, а при подпороговых условиях составляли менее 0.5 км/с. При этом динамические интерференционные экстремумы появлялись уже при обратимом движении пленки расплава (Рисунок 7.25), так что интерференционный контраст возникал уже для подпороговых условий и достигал максимума вблизи порога фазового взрыва, где резко падал из-за экранирования (см. выше обсуждение этих особенностей для кремния) (Рисунок 7.26).

В разделе 7.1.1 отмечалось, что временная периодичность осцилляций коэффициента отражения определяется – в процессе отлета пленки расплава – скоростью ее движения при прохождении пространственных (по высоте над поверхностью) положений экстремумов интерференции реплик пробного УКИ, отраженного от пленок расплава – отлетающей и остаточной стационарной на поверхности. В свою очередь, приведенный в настоящем разделе интерференционный контраст таких осцилляций коэффициента отражения определяется толщиной отлетающей и остаточной пленок (в случае, если последняя пленка не является оптически «толстой»), а также материальной субструктурой растущей полости между этими пленками. Детальный анализ зависимости интерференционного контраста от задержки и плотности энергии УКИ вряд ли возможен в отсутствие данных о толщинах данных пленок и их оптических постоянных, поэтому можно ограничиться анализом термодинамического состояния расплава, приводящего к его частичному отколу.

Выше предполагалось, что при наличии продолжительной ($\sim 10^2$ пс) задержки отрыва пленки расплава, многократно – практически на порядок – превосходящей ее характерное время механической разгрузки (акустической релаксации) (~ 10 пс), процесс отрыва начинается через подповерхностную гомогенную нуклеацию наноразмерных зародышей паровых пузырьков, формирующих микромасштабную подповерхностную паровую/пенную полость с выделением давления пара $P_{\text{нас}}(T)$, связанного в нанопузырьках радиуса r их поверхностным натяжением [188]:

$$P(T, r) = P_{\text{нас}}(T) - \frac{2\sigma(T, r)}{r}, \quad (7.2)$$

где $P_{\text{нас}}(T)$ – давление насыщенного пара при температуре T в объемной фазе, σ – поверхностное натяжение при данной температуре. Эта интерпретация опирается на полученные ранее автором экспериментальными результаты по вскипанию и отлету пленки прозрачной легкокипящей жидкости с поглощающей твердой подложки, нагреваемой наносекундным лазерным импульсом, и по характеристикам перколяции в кавитирующей жидкости [201-208], а также согласуется с результатами последующих молекулярно-динамических расчетов [48]. В результате, давление пара, достигающее в полости $P_{\text{нас}}(T)$, разгоняет вышележащую пленку расплава с плотностью ρ_m и толщиной h за время, не превышающее T_{spall} , до скорости V_{spall} , задаваемой уравнением сохранения импульса

$$\rho_m h V_{\text{spall}} \approx P_{\text{нас}}(T) T_{\text{spall}}, \quad (7.3)$$

что соответствует, для характерных параметров – массовой плотности расплава $\rho_m \approx 3 \times 10^3$ кг/м³ [226], толщины $h \sim 10^{-8}$ - 10^{-7} м, $V_{\text{spall}} \sim 0.1$ - 1 км/с и $T_{\text{spall}} \sim 0.1$ нс – разгоняющему пленку давлению порядка $P_{\text{нас}} \sim 0.1$ - 1 ГПа – на уровне критических давлений большинства материалов [226], что предполагает, с учетом завершения разгрузки расплава на момент откола, существенную роль гомогенного вскипания при формировании плоскости откола. Известно также, что процесс кавитации на наноразмерном пространственном масштабе существенно осложняется эффектом поверхностного натяжения [188] и потому возможен, особенно при высокой скорости кавитации ($T_{\text{spall}} \sim 10^2$ - 10^3 пс), только в околкритической области, где поверхностное натяжение резко падает, а давление насыщенного пара резко растет [188].

В случае пленки алюминия, которая является «оптически толстой», но «термически тонкой» и однородно прогревается УКИ на тепло- и электроизолирующей подложке силикатного стекла, оказалось возможным оценить характерные температуры расплава алюминия вблизи его порогов откольной и фрагментационной абляции. В частности, величины дифференциального отражения $\delta R = (R - R_0/R_0)$ (Рисунок 7.27), достигающие плато отражения δR_2 для горячего и акустически-разгруженного расплава алюминия на масштабах $\Delta t = 20$ - 100 пс были представлены

в зависимости от F (Рисунок 7.28). Наблюдаемая модуляция отражения δR_2 далеко превосходит ожидаемую тепловую модуляцию отражения для твердого материала ($< 10^{-2}$ вплоть до точки плавления для величины производной $dR/dT(2 \text{ эВ}) \approx 3 \times 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ [84]), причем имеет место вопреки восходящей зависимости $\delta R_2(F)$ (спаду отражения пробных УКИ с энергией фотона 3 эВ), тогда как для твердого алюминия температурная производная отражения всегда положительна для энергий фотонов выше 1.3 эВ. Это согласуется с началом плавления алюминия на субпикосекундных временах, так что плавление завершается за несколько пикосекунд [56]. Тогда, последующий рост $\delta R(\Delta t)$ в интервале 10-20 пс можно связать с постепенным гомогенным или гетерогенным плавлением пленки по ее глубине, а насыщение кривых $\delta R(\Delta t)$ на Рисунке 7.27 для $\Delta t \geq 20$ пс – с разгрузкой расплава после ≈ 2 круговых обходов акустической волны в пленке алюминия толщиной 30 нм при $\tau_{ac} = d/C_l \approx 5$ пс (твердый алюминий, продольная скорость звука $C_{l,S} \approx 6$ км/с [226]) или 6-7 пс (расплав алюминия, продольная скорость звука $C_{l,L} \approx 4.7$ км/с [226]), отражая полное тепловое расширение. Тогда, соответственно, пороговый рост кривых $\delta R_2(F)$ и $\delta R_3(F)$ на Рисунке 7.24 при $F \geq 0.15 \text{ Дж/см}^2$ можно связать с завершением плавления и

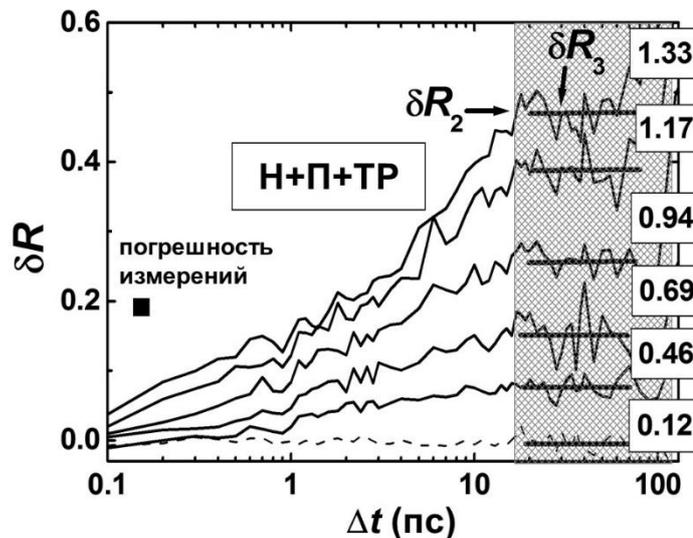


Рисунок 7.27 – Пикосекундные зависимости коэффициента дифференциального отражения $\delta R(\Delta t)$ для различных значений F (пунктирная кривая – для подпороговых условий при $F = 0.12 \text{ Дж/см}^2$), показанных в рамках. Отмечены стадии нагревания (Н), плавления (П) и теплового расширения (ТР) пленки расплава с соответствующим плато (заштрихованная область, толстые горизонтальные линии-уровни) с амплитудой δR_2 и осцилляциями с амплитудой δR_3 , зависящими от F .

акустической разгрузки пленки алюминия в области плато отражения для $\Delta t \geq 20$ пс с образованием квазистационарной фазы оптически «толстого», горячего и разгруженного

расплав алюминия, различные высокотемпературные свойства которого представляют большой интерес для теплофизики.

В данном случае, мы использовали известные оптические постоянные расплава алюминия для спектрального диапазона 400-1000 нм и температурного диапазона 1300-1800 К [319], линейно экстраполированные в область высоких температур – до 10 000 К. С помощью использованием этих данных с помощью стандартной формулы Френеля для нормального падения излучения пробного УКИ с длиной волны 400 нм на «оптически толстую» пленку были рассчитаны величины коэффициента дифференциального отражения $\delta R(T)$ для разных температур до 10 000 К и сопоставлены с экспериментальными значениями $\delta R_2(F)$, а результат этого сопоставления представлен в виде зависимости $T(F)$ (Рисунок 7.28). В частности, в области порога откольной абляции температура расплава приближается к нормальной температуре кипения материала $T_{\text{boil}} \approx 2.8 \times 10^3$ К [226], а на пороге фазового взрыва достигает 5000 К, что иногда рассматривается в качестве критической температуры алюминия $T_{\text{crit}} \approx 5 \times 10^3$ К [320] (однозначного значения последней до сих пор не существует – см. обзор в [157]).

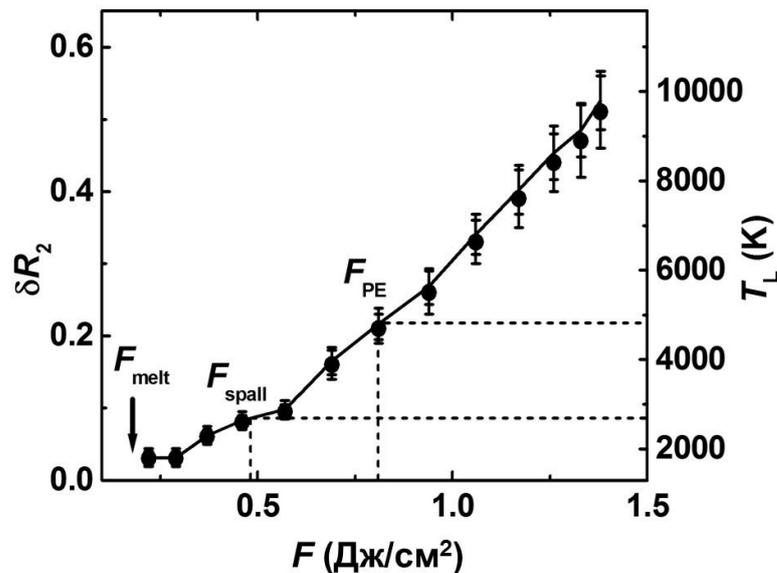


Рисунок 7.28 – Экспериментальная зависимость коэффициента дифференциального отражения $\delta R_2(F)$ (левая ось, темные круги), аппроксимированная расчетной зависимостью $\delta R(T)$, с выявлением зависимости $T_L(F)$ (правая ось, сплошная линия) для температур до 10 000 К. Пунктирными линиями показано соответствие порогов F_{spall} и F_{PE} оценочным температурам расплава алюминия.

Тем не менее, доля «тепловой» объемной плотности энергии $H_{T,\max} \approx \int_{300}^{T_e} C_p(T)dT + \lambda_m$ для решеточной (ионной) теплоемкости $C_p \approx 3R \approx 25$ Дж/мольК и теплоты плавления алюминия $\lambda_m \approx 10.8$ кДж/моль [226] (кривая 2 на вставке к Рисунку 7.29) по отношению к «оптической» плотности энергии $H_{\text{opt,max}} \approx \frac{[1-R_p(F)]F}{d}$ составляет во всем диапазоне F не более 20-30 %, вероятно, вследствие множественных предшествующих релаксационных процессов на разных временных масштабах к моменту $\Delta t \approx 10\text{-}100$ пс (Рисунок 7.27). Для сравнения, соответствующая «электронная» объемная плотность энергии в течение УКИ имеет вид $H_{e,\max} \approx \int_{T_{e,0}}^{T_{e,\max}} C_e(T_e)dT_e$ для электронной теплоемкости $C_e \approx \gamma_e T_e$ с коэффициентом $\gamma_e \approx 0.14$ мДж/см³К² [226] и составляет весьма значительную долю «оптической» плотности. Существенное отличие $H_{e,\max}$ и $H_{\text{opt,max}}$ имеет место в области сильных межзонных переходов алюминия ($F < 0.3$ Дж/см² при возбуждении УКИ с длиной волны 800 нм, см. главу 3), далее – в области доминирования внутризонных переходов при $F > 0.3$ Дж/см² – расхождение связано с нетермическими потерями на эмиссию заряженных частиц и их тормозное излучение (см. главу 3). В случае «тепловой» объемной плотности энергии $H_{T,\max}$, ее небольшую долю можно связать как с электронными релаксационными процессами, так и с термическими потерями на адиабатическое тепловое расширение, сублимацию и испарение.

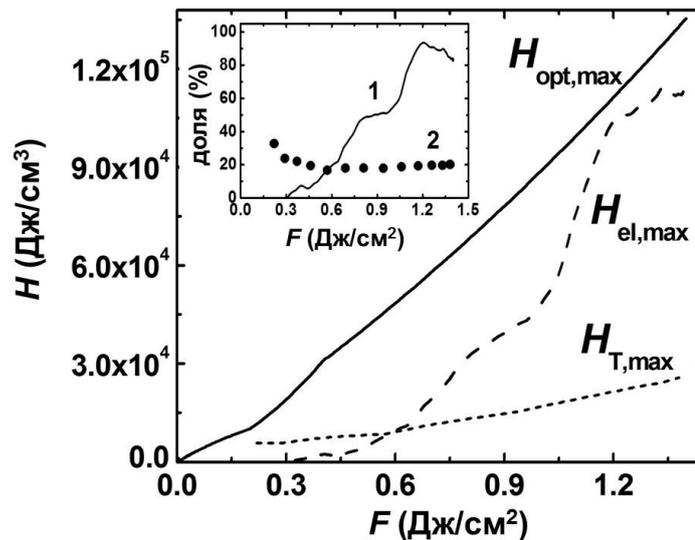


Рисунок 7.29 – Оптическая ($H_{\text{opt,max}}$), электронная ($H_{e,\max}$) и тепловая ($H_{T,\max}$) объемная плотность энергии в пленке в зависимости от F . Вставка: соотношения $H_{e,\max}/H_{\text{opt,max}}$ (кривая 1) и $H_{T,\max}/H_{\text{opt,max}}$ (кривая 2, темные круги) в зависимости от F .

Вместе с тем, существуют иные объяснения природы динамической интерференционной картины в процессе ФЛА [321,322], связанные, в частности с гипотетической «волной просветления» расплава в околокритических условиях [323]. Вместе с тем, наблюдение большой оптической толщины (до 700 нм) для тонкой пленки алюминия (толщина – 30 нм) на Рисунке 7.23 представляется вряд ли возможным в результате образования толстого прозрачного расплава в ходе пробега «волны просветления» [321,323]. Другое возможное объяснение, связанное с плазмой, на данный момент недостаточно проработано, чтобы объяснить пороговое появление и другие эффекты в их совокупности [322]. Напротив, моделирование для объемной мишени кремния с использованием тонкопленочного подхода (формула 7.1, Рисунок 7.4) и известных оптических постоянных расплава показывает хорошее количественное согласие в рамках откольной модели формирования интерференционных колец Ньютона в снимках динамической оптической микроскопии отражения и интерференционных экстремумов на временных зависимостях для фиксированной области откольной абляции, причем появление колец Ньютона четко привязано к области откольной абляции (Рисунок 1.4).

7.2. Фазовый взрыв

7.2.1 Алюминий

Автором настоящей работы был предложен метод бесконтактной широкополосной ультразвуковой диагностики абляционных давлений [74] для настольных исследований ударных волн суб- и мультимегабарного уровня, возбуждаемых на поверхности алюминия при ее абляции в атмосфере воздуха высокоинтенсивными УКИ. Исследования ФЛА проводились вместе с коллегами в ФИАН, используя пьезоэлектрический датчик, постановку и протоколы эксперимента, а также обработку и интерпретацию автора диссертации.

Для абляции в экспериментах использовалось линейно поляризованное излучение основной частоты (центральная длина волны $\lambda_{\text{las}} \approx 744$ нм, ширина на полувысоте ≈ 12 нм) фемтосекундной Ti:Sa лазерной системы (Авеста Проект) в TEM₀₀ моде (диаметр на уровне $W_{1/e2} \approx 8$ мм) с длительностью импульсов $\tau_{\text{las}}(\text{FWHM})$ около 110 фс (в области взаимодействия), энергией E_{inc} до 6 мДж и частотой следования 10 Гц. Как описано в главе 2, излучение УКИ под углом 45° подфокусировалось на мишень линзой из стекла К-8 ($f \approx 80$ мм, эффективная численная апертура $NA = W_{1/e2}/2f \approx 0.05$) в пятно диаметром $2w_0 \approx 120$ мкм, где w_0 – радиус нормального распределения энергии на мишени на уровне $1/e$. Энергия УКИ изменялась непрерывно с помощью отражательного поляризационного ослабителя, так что значения E_{inc} сразу за фокусирующей линзой варьировались от 0.1 до 3.5 мДж, обеспечивая на мишени пиковые (в центре пятна фокусировки) значения плотности энергии F в диапазоне 0.6 – 32 Дж/см². Выше на

рис.7.28,29 было показано, что плотности энергии более 1 Дж/см^2 обеспечивают в оптически «толстом» образце сверхкритические температуры ионной подсистемы и энерговыкладки $\sim 10^5 \text{ Дж/см}^3$ и более, что должно обеспечивать уровень давлений в этой подсистеме $\sim 10^2 \text{ ГПа}$. При этом, поскольку наши и другие предшествующие исследования показали наличие эффекта дефокусировки высокоинтенсивных УКИ на воздушной плазме вблизи области фокуса [234], ограничивающего максимально достижимую величину F , были специально измерены размеры (радиусы) абляционных кратеров R_{abl} на поверхности алюминия в зависимости от E_{inc} . Данный тест, используемый также для калибровки соотношения $F - E_{inc}$, с хорошей точностью показало постоянство параметров пятна фокусировки в указанном выше диапазоне F . В качестве мишени в работе использовались пластина алюминия, механически полированного с использованием полировочной пасты с размером зерна $< 0.3 \text{ мкм}$, толщиной около 2 мм , которая располагалась на трехкоординатном моторизованном столике с компьютерным управлением. Абляция свежих участков мишени осуществлялась путем ее линейного сканирования со скоростью 600 мкм/с . Глубины кратеров для различных значений F измерялись с помощью профилометра NewView 700s (Zygo); порог абляции F_{abl} составил $\approx 0.5 \text{ Дж/см}^2$. Ультразвуковой датчик MiniWAT-2 (пленка ПЭТФ толщиной 20 мкм , полоса $< 30 \text{ МГц}$, чувствительность – 10 В/атм) [225] располагался в бесконтактной фронтальной геометрии – непосредственно напротив пятна фокусировки на поверхности мишени на расстоянии $l_{tr} \approx 7.4 \text{ мм}$ – в дальней зоне регистрации сферической волны давления сжатия [306]. Электрический импульсный сигнал с датчика поступал на 50-омный вход цифрового осциллографа TDS-2024, который запускался импульсом с засвечиваемого лазерным бликом быстрого фотодиода DET-210. В ходе измерений определялась амплитуда P_{air} следующего первым абляционным импульсом сжатия биполярного ультразвукового сигнала и время пробега волны сжатия T_{tr} от области абляции на поверхности алюминия до датчика, определяемое по фронту этого импульса.

Полученная зависимость $P_{air}(F)$ демонстрирует по мере увеличения F , начиная с порога абляции $F_{abl} \approx 0.5 \text{ Дж/см}^2$ (Рисунок 7.30), монотонный рост, который при постоянстве параметров фокусировки определяется для сферической ультразвуковой волны ростом давления P_s в источнике давления (области абляции и развивающемся из нее факеле) и ростом размера последнего (эффективный радиус $R_s \approx w_0 \sqrt{\ln\left(\frac{F}{F_{abl}}\right)}$). Аналогично, время пробега волны сжатия T_{tr} с ростом F монотонно уменьшалось (Рисунок 7.30), начиная в области $F < 1.5 \text{ Дж/см}^2$, где имеет место плато T_{tr} в пределах $21.2\text{-}21.3 \text{ мкс}$ в силу преобладающего звукового режима пробега этой волны. Чрезвычайно слабое изменение T_{tr} в указанной области объясняется малостью размера R_s и соответствующего быстрого перехода сверхзвукового режима пробега

сферической волны на расстоянии l_{super} в звуковой режим (скорость звука в воздухе при нормальных условиях $C_0 \approx 0.346$ км/с [226]), реализующийся на дистанции $l_{\text{sonic}} = l_{\text{tr}} - l_{\text{super}}$. Действительно, при $F > 1.5$ Дж/см² величина T_{tr} быстро уменьшается, соответствуя примерно 30%-ному увеличению средней скорости волны сжатия по отношению к C_0) на полной дистанции l_{tr} , что согласуется с выраженным резким фронтом (УВ-типа) наблюдаемого ультразвукового сигнала.

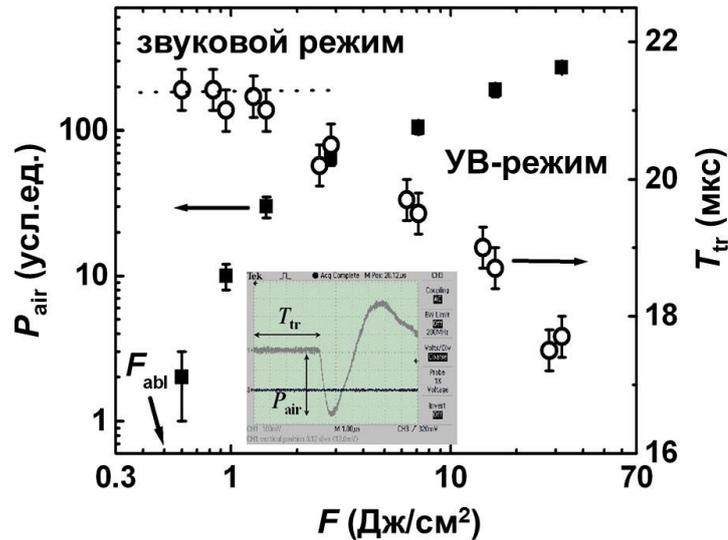


Рисунок 7.30 – Экспериментальные зависимости амплитуды волны давления P_{air} (левая ось, темные квадраты) и времени ее пробега до датчика T_{tr} (правая ось, светлые кружки) от плотности энергии F в исключительно звуковом режиме («звуковой режим») и с начальным этапом сверхзвукового распространения («УВ режим»). Стрелкой показан порог абляции материала F_{abl} . Вставка: осциллограмма сигнала ультразвукового датчика с характерными экспериментальными параметрами P_{air} и T_{tr} .

Из предыдущих исследований фемтосекундной лазерной абляции материалов с помощью метода теневой фотографии известно [43,99,213], что распространение соответствующей радиально расходящейся сферической УВ волны сжатия в воздухе хорошо описывается теорией точечного взрыва Седова [215] со следующими ключевыми параметрами давления P и скорости D

$$P \propto \frac{E}{R^3} \approx P_s \left(\frac{R_s}{R} \right)^3, \quad D \approx C_s \left(\frac{R_s}{R} \right)^{3/2}. \quad (7.4)$$

Начальные значения P_s и $C_s = D(R_s)$ в источнике могут быть связаны, согласно [215], как

$$P_s \approx \frac{\gamma+1}{2} \rho_s C_s^2, \quad (7.5)$$

где для режима доплазменной абляции ρ_s – начальная плотность материала (для алюминия – 2.7×10^3 кг/м³ [226]), а γ – показатель адиабаты ($\approx 5/3$ для атомов и атомных ионов и $\approx 7/5$ для двухатомных молекул [215]). Такой режим сверхзвукового пробега реализуется вплоть до переходной области с $P \geq P_{\text{trans}}$ [215], где переходное давление P_{trans} определяется как [215]

$$P_{\text{trans}} \approx \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} P_0, \quad (7.6)$$

и составляет $\approx 4-6$ атм для атмосферного давления $P_0 = 1$ атм и показателей адиабаты $\gamma \approx 7/5$ или $5/3$. В действительности, величина D падает до C_0 уже при $P/P_{\text{trans}} \sim 10$, и при этом удобно рассматривать пробег волны сжатия от области абляции до ультразвукового датчика в две стадии, первая из которых характеризует сверхзвуковое распространение на дистанции l_{super} в течение временного интервала T_{super} и описывается выражениями (7.4-7.5), тогда как вторая стадия представляет чисто звуковое распространение на дистанции l_{sonic} в течение временного интервала T_{sonic} в виде

$$P(R) \approx P_{\text{trans}} \left(\frac{l_{\text{super}}}{R} \right), \quad (7.7)$$

так что полное время пробега $T_{\text{tr}} \approx T_{\text{super}} + T_{\text{sonic}}$, а $l_{\text{tr}} = l_{\text{super}} + l_{\text{sonic}}$. Таким образом, каждой паре значений $F > 1$ Дж/см² и $T_{\text{tr}} < 21.3$ мкс могут быть сопоставлены начальные значения P_s и C_s , являющиеся функциями F . Численные расчеты в рамках такой двухстадийной модели с использованием численного кода «PEFS-2» показали, что при фемтосекундной лазерной абляции алюминия в изученном диапазоне $F = 0.6 - 32$ Дж/см² давление P_s в лазерном факеле изменяется в широких пределах $1-10^3$ ГПа (0.01-10 Мбар), охватывающих различные области воздействия УКИ на конденсированные материалы – например, их деформационное упрочнение и полиморфные превращения [324-326], абляцию в виде разлета закритического флюида [13,38,43] и т.п. В области высоких значений $F > 1$ Дж/см², где R_s относительно слабо зависит от F , наблюдается неплохое согласие экспериментальной и расчетной кривых $P_{\text{air}}(F)$ и $P_s(F)$ (Рисунок 7.31). Кроме того, рассчитанные значения P_s находятся в разумном согласии с результатами предыдущих экспериментальных измерений и расчетов для близких условий воздействия УКИ на алюминий, представленными на Рисунке 7.31 и в Таблице 7.1. Аналогично, расчетные значения C_s неплохо согласуются с имеющимися литературными значениями (Рисунок 7.32, Таблица 7.1). Вместе с тем, разброс самих литературных значений P_s и C_s в пределах порядка и по полу-порядка величины, соответственно, подтверждает необходимость проведенных в настоящей работе систематических экспериментальных исследований параметров фемтосекундной лазерной абляции алюминия, а также связанных с этим мощных и сверхмощных УВ.

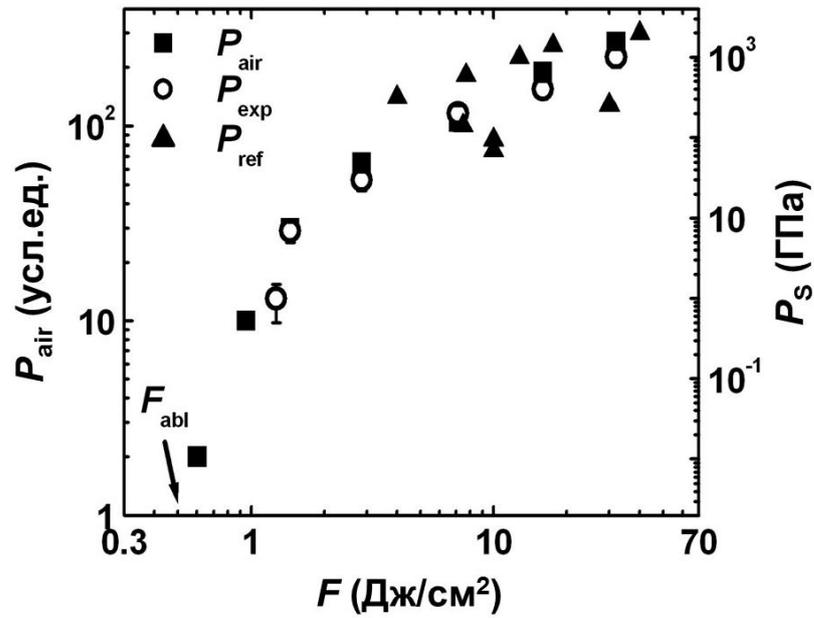


Рисунок 7.31 – Экспериментальные зависимости амплитуды волны давления P_{air} (левая ось, темные квадраты) и начального давления в лазерном факеле P_s (правая ось) от плотности энергии F : светлые кружки – данные настоящей работы P_{exp} , темные треугольники – литературные значения P_{ref} (см. Таблицу 7.1). Стрелкой показан порог абляции материала F_{abl} .

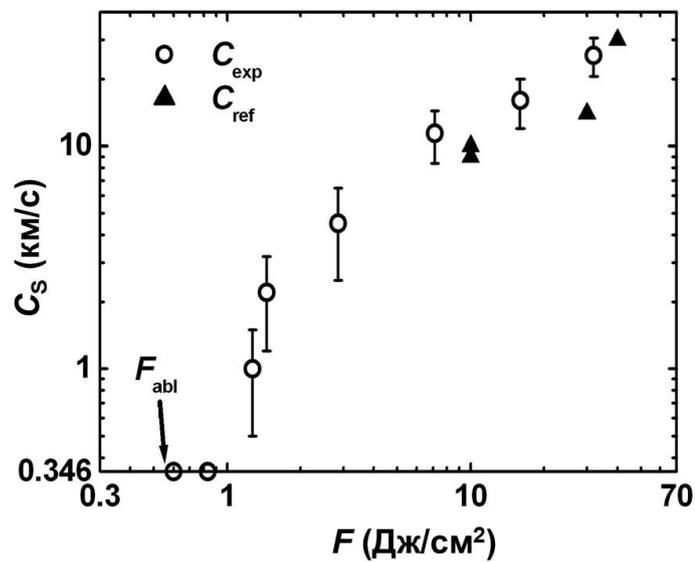


Рисунок 7.32 – Расчетная зависимость начальной скорости УВ C_s от плотности энергии F : светлые кружки – данные настоящей работы C_{exp} , темные треугольники – литературные значения C_{ref} (см. таблицу 7.1). Стрелкой показан порог абляции материала F_{abl} .

Таблица 7.1 – Литературные данные по значениям P_S и C_S (в сопоставлении результатами настоящей работы)

λ_{las} (нм)	τ_{las} (фс)	F (Дж/см ²)	P_S (ГПа)	C_S (км/с)	Ссылка
800	120	9.2	95	10	[38] (эксп.)
		31	255	14	
800	50	40	2000	30	[43] (эксп.)
800	50	4	320		[327] (расчет)
		7.7	600		
		12.8	1000		
		17.6	1400		
800	150	5	140		[328] (расчет)
800	130	10	70	9	[329] (эксп.)
744	110	1.27	1	1	настоящая работа (эксп.)
		1.45	7	2.2	
		2.9	30	4.5	
		7.1	200	11.4	
		16	400	16	
		32	1000	25.5	

Для дополнительного сравнения, с использованием величины осцилляций δR_3 дифференциального отражения в области плато на Рисунке 7.27 в зависимости от F в диапазоне от порога плавления пленки алюминия F_{melt} до значений, существенно превышающих порог фазового взрыва F_{PE} , для акустических ревербераций пленки расплава алюминия были оценены соответствующие давления волны (Рисунок 7.33). Данные реверберации на масштабах $\Delta t \approx 20$ -100 пс отражают релаксационный процесс в ходе теплового расширения пленки с характерным временем $\tau_{\text{ac}} = d/C_l \approx 5$ или 6-7 пс, соответственно, для твердого или расплавленного алюминия. Осцилляции происходят с периодом $T_{\text{ac}} \sim 10$ пс, сопоставимым с временем кругового обхода пленки ($\approx 2\tau_{\text{ac}}$) с продольной скоростью звука в расплаве $C_{l,L} \approx 4.7$ км/с [226]. Значения δR_3 (Рисунок 7.33) были пересчитаны в давления акустической волны P_L с помощью выражения, адаптированного из [83]

$$P_L \approx \frac{K}{2D_{\text{ac}}} \left(\frac{\delta R_3}{\left[\frac{dR}{dE} \right]_{3\text{эВ}}} \right), \quad (7.8)$$

используя такие параметры твердого и расплавленного алюминия как изотропный акустический потенциал деформации $D_{ac} \approx -4.2$ эВ [330], объемный модуль упругости расплава $K = \rho C_{l,L}^2 \approx 78$ ГПа [226], производная для коэффициента отражения твердого алюминия на длине волны 400 нм, $(dR/dE)_{3\text{эВ}} \approx 6 \times 10^{-3}$ эВ⁻¹ [84]. В скобках представлен энергетический сдвиг зонного спектра алюминия под внешним давлением (вместе с D_{ac} в знаменателе – деформация материала), а фактор 2 в знаменателе учитывает плавление материала и выбран, чтобы обеспечить увеличение P_L при плавлении на $K(\Delta V/V_0) \approx 10$ ГПа [226] при соответствующей изотропной деформации $(\Delta V/V_0) \approx 12\%$ [330]. Итоговая кривая $P_L(F)$ демонстрирует ожидаемый скачок P_L на ≈ 10 ГПа вблизи порога плавления F_{melt} , медленный термоакустический подъем для $F_{\text{melt}} \leq F \leq F_{\text{spall}}$ и итоговый выход на плато ≈ 37 ГПа для $F \geq F_{\text{spall}}$ (Рисунок 7.33). Оцененные значения P_L для F_{PE} неплохо полуколичественно согласуются с данными P_S для аналогичных значений F на Рисунке 7.31, поскольку 1) оценки P_L сделаны для известных параметров твердой фазы алюминия; 2) сопоставимые нагревание и абляция пленки алюминия реализуются при меньших величинах F .

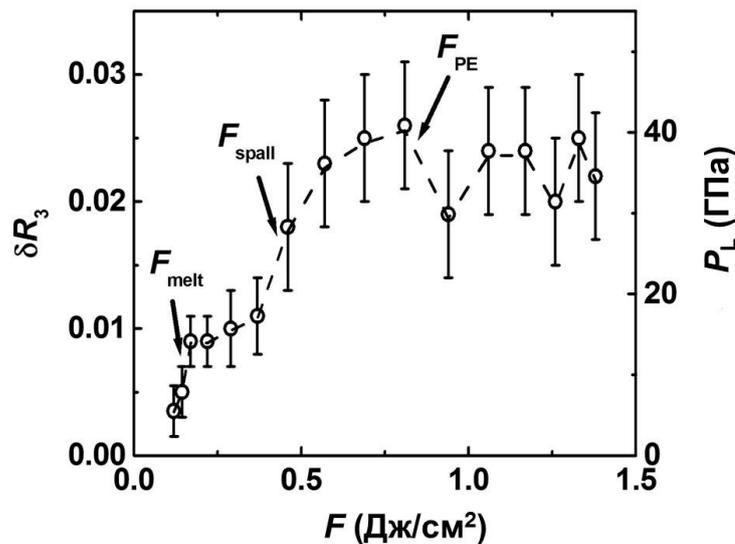


Рисунок 7.33 – Зависимость дифференциального отражения δR_3 в области плато на Рисунке 7.27 (светлые круги, левая ось) от F для акустических ревербераций пленки расплава алюминия и соответствующие давления волны (пунктирная кривая, правая ось, см. детали в тексте).

С помощью проведенных исследований автором с коллегами из университета ИТМО (Э.И. Агеев, А.А. Самохвалов, В.П. Вейко) был выбран режим воздействия УКИ в двухимпульсной схеме с варьируемой межимпульсной задержкой в диапазоне 0-1.1 нс (с временным разрешением 100 фс) на поверхность алюминиевого сплава AA5038 (химический состав: Al – 94%, Mg – 4.4%,

Mn – 1%, другие элементы – Fe, Si, Zn, Cu, Cr, Ti < 0.4%) для его поверхностного упрочнения [331]. Воздействие осуществлялось при суммарной плотности энергии 5 Дж/см², при этом каждый из импульсов накачки с плотностью энергии в 2.5 Дж/см² генерировал начальное давление сжатия порядка 10 ГПа (Рисунок 7.31), то есть практически максимальное давление в диссипативном режиме распространения УВ на границе перехода в режим сверхупругого распространения [219,332-333] (см. также следующий раздел). При этом, микротвердость обработанной поверхности, определенная по методу Виккерса, повышалась на 20% для межимпульсных (суб)пико- и (суб)наносекундных задержек (менее 400 пс), после чего ее величина к 1 нс возвращалась к исходному уровню или даже чуть ниже [331].

Таким образом, на примере алюминия, используя для верификации ряд известных из литературы измеренных (в основном – скорости разлета факела) и рассчитанных параметров фазового взрыва при ФЛА алюминия, была отработана и использована в исследованиях настольная методика бесконтактных генерации и широкополосного акустического детектирования сверхмощных ударных волн в процессе ФЛА.

7.2.2 Титан

Отработанная настольная методика бесконтактных генерации и широкополосного акустического детектирования сверхмощных ударных волн в процессе ФЛА была использована для целевых исследований режимов сильно-диссипативного и слабо-диссипативного сверхупругого распространения УВ в твердых телах, где последний режим (с отсутствием пластической УВ) был лишь недавно теоретически предсказан для УВ пикосекундной длительности с амплитудой в диапазоне давлений более 10 ГПа [219,332]. Первичные эксперименты проводились для алюминия в переходном диапазоне давлений вблизи 10 ГПа [5,334], поэтому полные информативные результаты не были получены. В работах [219,332] предлагалось исследовать данный режим при высоких давлениях $\sim 10^1$ – 10^3 ГПа, используя высокие плотности энергии УКИ (~ 10 Дж/см²) и свободно-стоящие ультратонкие – (суб)микронные – фольги, однако, до сих пор такие исследования не проводились.

Автор диссертации использовал преимущество лицевых бесконтактных широкополосных ультразвуковых измерений сверхмощных волн давления, генерируемых с варьируемой амплитудой при ФЛА, в сочетании с тыльными контактными ультразвуковыми измерениями для того, чтобы исследовать для пластинок и тонких фольг титана – материала с хорошо известными структурными переходами при высоких давлениях ~ 1 -10 ГПа [326] – вышеупомянутые режимы сильно-диссипативного и слабо-диссипативного сверхупругого распространения УВ в областях менее и более 10 ГПа. Исследования ФЛА проводились вместе с коллегами в университете

ИТМО, используя пьезоэлектрический датчик, постановку и протоколы эксперимента, а также обработку и интерпретацию автора диссертации.

Одноимпульсная абляция свежих участков поверхности образцов титана осуществлялась линейно-поляризованными УКИ титан-сапфирового лазера, представленного генератором TiF-100-F4 и регенеративным усилителем RAP1500 (Авеста проект), с основными характеристиками: центральная длина волны – 800 нм, длительность на полувысоте ≈ 100 фс, максимальная энергия в импульсе – 1.2 мДж (TEM₀₀-мода), частота повторения – 10 Гз. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в воздухе под углом 45° сферической стеклянной линзой (К-8, $f = 40$ мм) в эллиптическое пятно с радиусами $R_{1/e,x(y)} \approx 60$ и 80 мкм. Энергия УКИ ослаблялась перед линзой бинарным дифракционным ослабителем DVA-8-800 (Avesta Project Ltd.) в диапазоне 0.008-0.9 мДж, обеспечивая на мишени пиковые (в центре фокального пятна) значения плотности энергии Φ до 6 Дж/см² в дофиламентационном режиме. В качестве образцов использовались пластины титанового сплава BT1-0 (состав: Ti – 98.3%, Al – 1.3%, прочие примеси – 0.4 %) размером 1×1 см и толщиной 0.4 мм с механически-полированной поверхностью (среднеквадратичный размер шероховатости – 0.2 мкм), а также, для сравнения, титановая фольга (состав: Ti – 99.5%, прочие примеси – 0.5 %) размером 1×1 см и толщиной ≈ 20 мкм с поверхностью оптического качества. Мишени для абляции размещались на двухкоординатной моторизированной трансляционной платформе 8MT175 (Standa Ltd) с минимальным шагом 0.4 мкм и перемещались от импульса к импульсу. Исследования рентгеновской дифракции для аблированных участков проводились на длине волны $\lambda_{(CuK\alpha)} = 1.5418 \text{ \AA}$ в угловом диапазоне $2\theta = 25-100^\circ$, используя дифрактометр Rigaku Ultima IV в режиме фокусировки Брегга-Брентано.

Упомянутый выше ультразвуковой датчик MiniWAT-2 в бесконтактной моде располагался на расстоянии $L_{tr} \approx 6$ мм по нормали к поверхности мишени, построенной в центре фокального пятна. В этом случае размеры фокального пятна $R_{1/e,x(y)}$ и длина пробега L_{tr} определяли дальнюю акустическую зону регистрации ультразвукового сигнала с дифференциальным – практически симметричным биполярным – временным переходным профилем абляционного импульса сжатия [306] (Рисунок 7.34а). Напротив, в контактной моде датчик располагался на тыльной поверхности мишени с центрированием его оси по центру фокального пятна на ее лицевой поверхности; акустический контакт обеспечивался тонким слоем вакуумной смазки, который, вместе с передним электродом, задавал «мертвое» время датчика – ≈ 120 нс. При этом, как для относительно толстой титановой пластины (толщина ≈ 0.4 мм), так и для тонкой (толщина ≈ 20 мкм) фольги регистрация происходила в ближней акустической зоне и сигнал имел недифференцированную однополярную форму абляционного импульса сжатия с небольшим

после-импульсом разрежения вследствие дифракции [306] (Рисунок 7.34в). Импульсный электрический сигнал с датчика поступал на 50-омный вход цифрового осциллографа TDS-3032C (Tektronix), запускавшегося импульсом синхронизации с быстрого кремниевого фотодиода DET-210 (Thorlabs, время отклика ≈ 1 нс). В ходе измерений определялась амплитуда P следующего первым импульса сжатия и время пробега импульса от аблированной поверхности мишени до датчика T (Рисунки 7.34б,г).

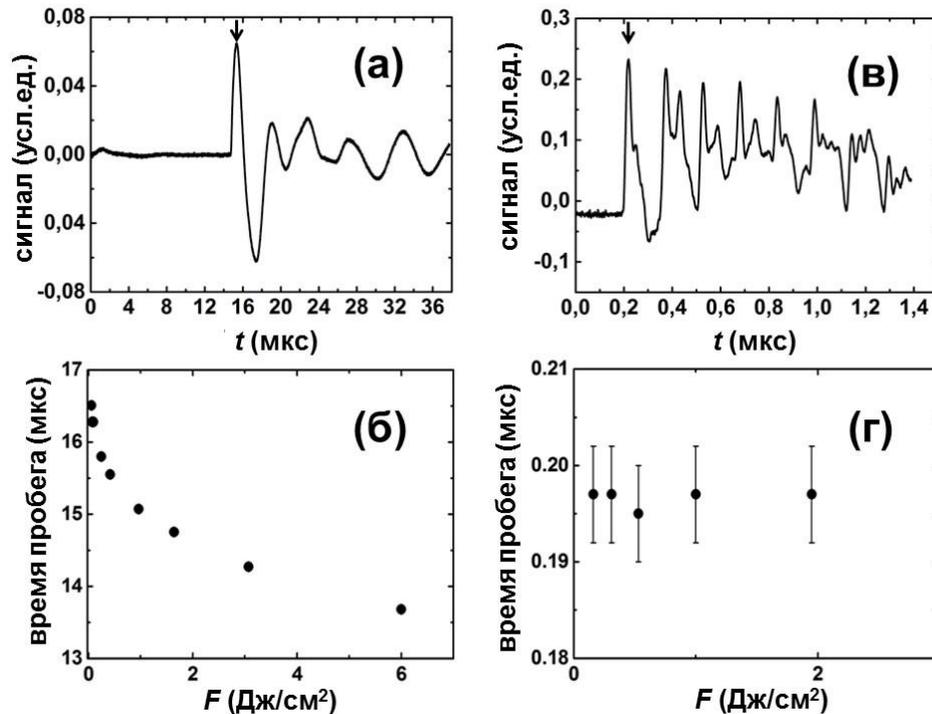


Рисунок 7.34 – Импульсы давления, зарегистрированные ультразвуковым датчиком на 50-омном входе осциллографа при абляции пластины титана для $F \approx 1.5$ Дж/см² в бесконтактном (а) и контактном (в) режимах («мертвое время» ≈ 120 нс), и соответствующие зависимости времени пробега от F (б,г, размер погрешности на рисунке б соответствует размеру символа). Стрелки показывают первичные импульсы сжатия, предшествующие множественным эхо-импульсам из-за ревербераций в мишени и датчике.

Для титановой пластины (slab, S) бесконтактная (NC) диагностика показывает, что одноимпульсное абляционное лазерное воздействие на ее поверхность приводит к резкому росту измеряемого в дальней зоне акустического давления P_{S-NC} и спаду времени пробега волны давления T_{S-NC} при превышении порогового значения плотности энергии ≈ 0.2 Дж/см² (Рисунки 7.34б,35), согласующегося с порогом абляции титана УКИ $F_{\text{exp}} \approx 0.3$ Дж/см² через взрывное гидродинамическое расширение его сверхкритического флюида [21], с дальнейшим монотонным

изменением этих величин – в частности, $P_{S-NC} \propto \sqrt{F}$. Обработка данных по временам пробега $T_{S-NC}(F)$ (Рисунок 7.34б) с использованием кода PEFS-2 с учетом режимов сверхзвукового распространения в фазе точечного взрыва и последующего звукового распространения при падении скорости до звуковой и давления за фронтом – практически до атмосферного, позволила рассчитать начальные давления и скорости расширения в абляционном факеле в зависимости от F – $P_S(F)$ и $C_S(F)$ (Рисунок 7.35), соответственно. При превышении порога F_{exp} величины P_S слегка суперлинейно изменяются с ростом F (Рисунок 7.35), отражая примерно линейно возрастающий с увеличением F энерговклад в области абляции, и характеризуют возникающие на поверхности мишени при ее абляции ударные волны мегабарного уровня, тогда как величины C_S изменяются согласно примерно квадратно-коренной зависимости от F , а их соответствующие диапазоны изменения согласуются с предшествующими измерениями и имеющимся расчетами (см. библиографию в [38,43,184,212-213]). При этом подпороговые значения $P_S \approx 0.4$ ГПа попадают в диапазон типичных критических давлений твердых веществ (~ 0.1 -1 ГПа) [226].

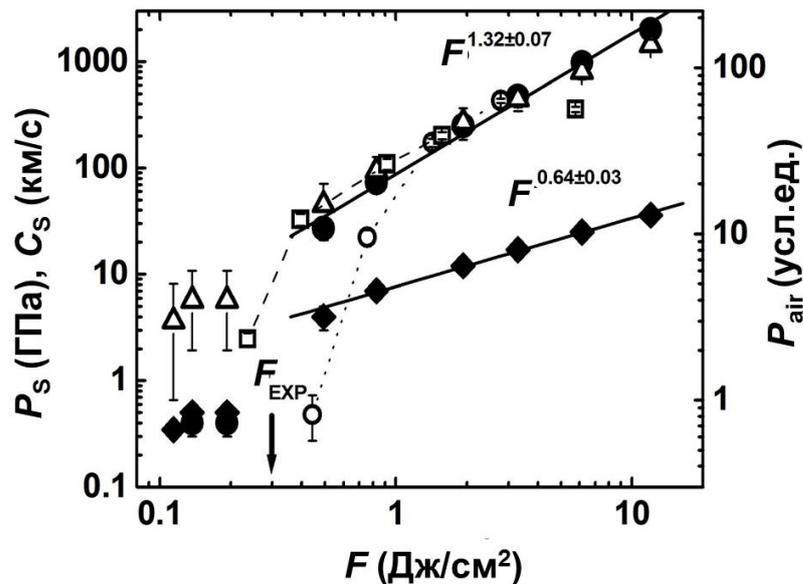


Рисунок 7.35 – (левая/нижняя оси) Зависимости расчетного давления P_S (темные круги) и скорости разлета C_S (темные ромбы) от F , их линейные аппроксимации (сплошные прямые) с указанными степенными формами. (права/нижняя оси) Зависимости амплитуды акустических импульсов, измеренных для титановой пластины в бесконтактной (светлые треугольники, P_{S-NC}) и контактной (светлые круги, P_{S-C}) модах, и для титановой фольги в контактной моде (светлые квадраты, P_{F-C}) от F . Стрелка показывает порог F_{exp} (по данным [21]).

Примечательно, что экспериментальная зависимость $P_{S-NC}(F)$ в двойных логарифмических координатах демонстрирует на Рисунке 7.35 во всем диапазоне F определенную корреляцию с

расчетной зависимостью $P_S(F)$, установленной независимым путем – с использованием времен пробега волны давления. При этом очевидно, что отличные размерные соотношения для этих зависимостей – $P_{S-NC} \propto \sqrt{F}$ и $P_S \propto F$, соответственно, отражают нелинейный, но практически не зависящий от начальных значений F и P_S характер распространения волны давления в воздухе от источника к датчику, то есть самоподобный.

Аналогично, экспериментальные зависимости $P_{S-C}(F)$ и $P_{F-C}(F)$, полученные в контактной (С) моде, соответственно, для титановой пластины (S) и фольги (foil, F) при их абляции в том же диапазоне F , совпадают – с точностью до множителя – с зависимостью $P_{S-NC}(F)$ и коррелируют с зависимостью $P_S(F)$ в области высоких значений F (Рисунок 7.35). Напротив, в области низких значений $F \sim F_{\text{exp}}$ наблюдается сильное расхождение кривой $P_{S-NC}(F)$ для бесконтактной моды и кривых $P_{S-C}(F)$, $P_{F-C}(F)$ для контактной моды, причем для многократно более тонкой фольги это расхождение практически незначительно. Поскольку в контактной моде измеряемые величины P_{S-C} и P_{F-C} характеризуют уже не только абляционную генерацию волн давления, но и их возможное интенсивное взаимодействие с титановыми мишенями в ходе их ударно-волнового взаимодействия, с учетом очевидного эффекта толщины мишени можно предположить довольно сильную диссипацию в толстых мишенях УВ умеренной амплитуды $\sim 10\text{-}10^2$ ГПа – например, в результате пластической деформации материала мишени и инициирования его фазовых превращений [326] (на это указывает также практически неизменное – в пределах ошибки измерений – время пробега волны давления в титановой пластине (Рисунок 7.34г). Напротив, при более высоких амплитудах генерируемой УВ $\sim 10^2\text{-}10^3$ ГПа ее практически схожее (с точностью до множителя $\times 3$ между величинами P_{S-C} и P_{F-C} при одинаковых значениях F) распространение в разных мишенях – как в относительно толстой титановой пластине, так и в тонкой фольге, а также некоторая корреляция указанных зависимостей $P_{S-C}(F)$ и $P_{F-C}(F)$ с зависимостью $P_{S-NC}(F)$ для распространения в воздухе – указывает на суперэластический режим распространения УВ, предсказанный теоретически для таких условий эксперимента в работах [219,332].

Возможная структурно-фазовая модификация поверхности титановой пластины, подвергнутой одноимпульсной абляции УКИ при $F \approx 6$ Дж/см² на участке размером 8×8 мм², изучалась методом дифракции рентгеновских лучей в геометрии съемки по Брэггу-Брентано, однако, видимых признаков изменения структурно-фазового состава мишени по сравнению с исходным образцом (α -фаза) не наблюдалось. На самом деле, для наблюдения структурно-фазовой модификации поверхности при ее обработке УКИ предполагается выполнение целого ряда условий: 1) наблюдаемая *post factum* модификация предполагает закалку промежуточных короткоживущих высокотемпературных фаз или фаз высокого давления; 2) угол падения рентгеновских лучей для преимущественного зондирования тонкого (~ 100 нм)

модифицированного слоя в плане поиска новых фаз должен быть довольно скользящим [326]; 3) абляция поверхности УКИ при $F > F_{\text{exp}}$ отчасти удаляет модифицированный слой, а также создает итоговую шероховатость ее рельефа, которая вызывает значительное снижение интенсивности и сильное уширение линий рентгеновских рефлексов, маскирующее эффекты остаточных напряжений в форме линий и возможные слабые линии новых фаз в широких крыльях линий исходной α -фазы.

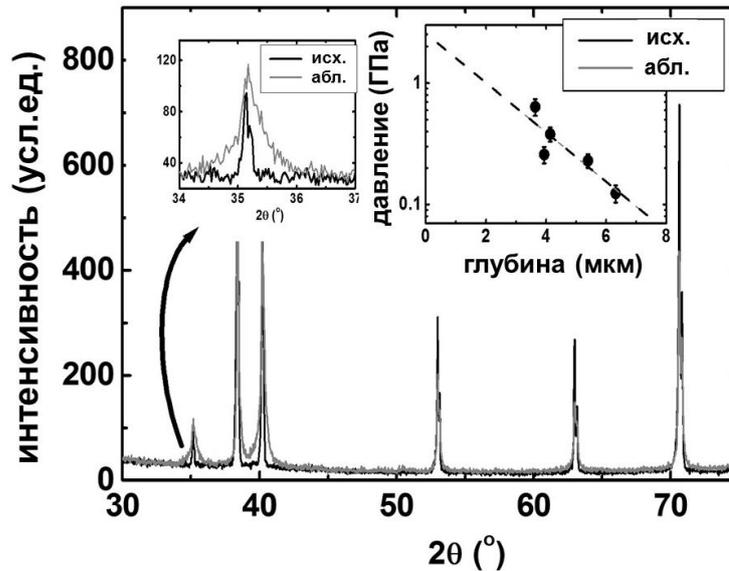


Рисунок 7.36 – Угловые зависимости интенсивности дифракции для необлученной (темная кривая) и облученной УКИ при $F \approx 6$ Дж/см² (серая кривая) титановой пластины. Вставки: (левая) увеличенное изображение линии для $2\theta \approx 35^\circ$; (правая) изменение по глубине остаточных напряжений сжатия, с пунктирной линией экстраполирующей эту зависимость на поверхность.

В данной работе, по сравнению со спектром для необлученного материала, для области абляции титана обнаружены перманентные уширение и сдвиг $\Delta\theta$ для всех дифракционных пиков (Рисунок 7.36 и его левая вставка). Измеренные абсолютные и относительные значения угловых сдвигов уменьшаются для более высоких величин 2θ , представляющих более глубокие слои материала [326] (см. пять пиков в диапазоне $2\theta \approx 35-63^\circ$ и соответствующие данные на правой вставке на Рисунке 7.36). Более того, согласно закону Брэгга такие положительные смещения пиков отвечают уменьшенным межплоскостным расстояниям вследствие деформаций сжатия $\delta \approx -\frac{\cos\theta}{\sin^2\theta} \Delta\theta \sim -10^{-3}$, которые использовались для оценки остаточных напряжений с основными компонентами $\sigma_1 + \sigma_2 = -(E/\mu)\delta$ для модуля Юнга $E \approx 112$ ГПа и коэффициента Пуассона $\mu \approx 0.32$ для чистого титана [226]. Оценочные величины напряжений сжатия $\sigma \sim 0.1-1$ ГПа монотонно уменьшаются по глубине образца на микронных масштабах (Рисунок 7.36, правая вставка), а

экстраполяция аппроксимирующей прямой на поверхность указывает на максимальные напряжения на уровне 2-3 ГПа.

Аналогично, с помощью метода РД были изучены изменения фазового состава титановых сплавов ВТ-6 и ВТ-16, претерпевающих фазовое α (гекс.)- β (оцк) превращение при экспозиции поверхности примерно 5 импульсов в точку при плотности энергии чуть выше 1 Дж/см² (при пороге ФЛА по механизму фазового взрыва 0.3 Дж/см² – по данным Рисунка 7.35 и работы [21]), что соответствует внутреннему давлению в аблируемом поверхностном слое около 10² ГПа (Рисунок 7.35). Обнаружено, что для сплава ВТ-16 в слое менее 1 мкм содержание β -фазы возрастает за счет α -фазы с 45 до 56%, а для сплава ВТ-6 - с 3% исходно до 16% в слое менее 1 мкм, около 8% на глубине 1 мкм и до 5% на глубине до 2 мкм (в этом случае снижение прироста содержания β -фазы по глубине коррелирует с соответствующим снижением вблизи поверхности содержания алюминия, стабилизирующего α -фазу). Кроме того, для обоих сплавов в поверхностном слое толщиной менее 1 мкм обнаружены сжимающие остаточные напряжения, связанные преимущественно с трансформирующейся α -фазой.

Дополнительно, на основании экспериментальных данных была рассмотрена динамика расширения абляционного факела в режиме фазового взрыва при ФЛА. Ранее указывалось, что несмотря на высокие давления УВ $P \sim 10^2$ - 10^3 ГПа при ФЛА [38,43,327-330] против существенно меньших давлений $P \sim 1$ -10 ГПа при наносекундной лазерной абляции в жидкой среде [335], времена ударно-волнового нагружения поверхности τ для целей ударно-волнового упрочнения или осуществления фазово-структурных превращений оказываются на много порядков короче при ФЛА (пикосекундные масштабы, сопоставимые с пикосекундной длительностью УВ в мишени [5,185-187,334]), по сравнению с наносекундной лазерной абляцией в жидкости ($\sim 10^2$ нс [307]). В результате, глубина ударно-волнового нагружения оценивалась как $L \sim 10$ - 10^2 мкм для УКИ ($L \propto P\tau$), по сравнению с $L \sim 1$ мм при наносекундной лазерной абляции в жидкости [336], что, как предполагалось, существенно ограничивает производительность и размеры упрочняемых деталей.

В настоящей работе, численные расчеты согласно выражениям (7.4-7.7) с помощью кода PEFS-2 для условий нашего эксперимента и титана в качестве материала мишени показали (Рисунок 7.37), что генерируемые при различных $F \approx 0.9, 2$ и 6 Дж/см² давления $P_S \approx 1 \times 10^2, 3.3 \times 10^2$ и 1×10^3 ГПа действительно быстро падают по мере расширения по радиусу R до оптических размеров видимого абляционного факела (~ 1 мм), следуя соотношению для точечного взрыва ($\propto R^{-3}$, выражение 7.4), на субмикросекундной временной шкале. Тем не менее, при ФЛА давление внутри факела и на поверхности мишени остается выше характерного для наносекундной лазерной абляции уровня ~ 10 ГПа в течение десятков наносекунд, а не

пикосекунд [336], благодаря относительно большому размеру источника (порядка фокального $1/e$ -радиуса ~ 0.1 мм) и относительно высокой энергии УКИ (~ 1 мДж), поддерживающей за счет высокого начального давления длительную – фактически, субмикросекундную – стадию точечного взрыва со сверхзвуковым расширением.

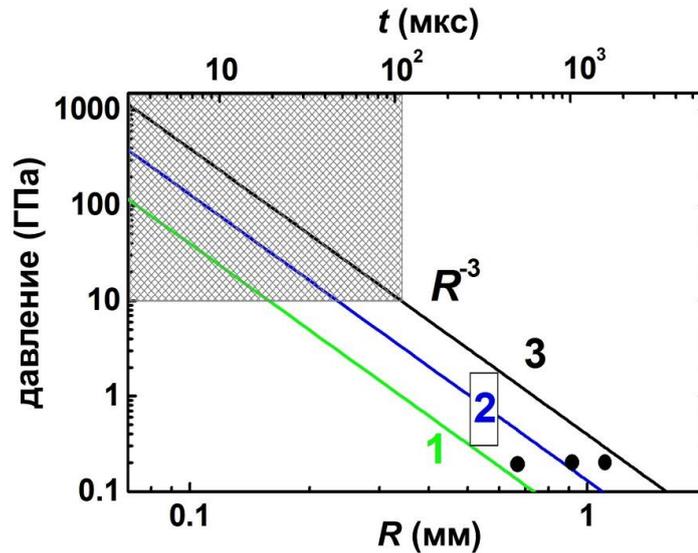


Рисунок 7.37 – Расчетные зависимости пространственного (нижняя ось) и временного (верхняя ось) изменения давления в факеле при ФЛА пластины титана для $F = 0.9$ (линия 1), 2 (линия 2) и 6 (линия 3) Дж/см². Заштрихованный прямоугольник в верхнем левом углу показывает временной диапазон, в котором давление в факеле превышает 10 ГПа. Темные круги показывают полуширины экспериментально измеренных акустических импульсов, представляющие релаксацию факела, за вычетом суб-абляционной временной постоянной (≈ 0.9 мкс).

В подтверждение, в данной работе были измерены полуширины биполярных акустических импульсов (Рисунок 7.34а, расстояние между соседними пиками противоположной полярности), представляющих в дальнем поле полуширины дифференцированных благодаря дифракции [306] действительных однополярных импульсов давления сжатия (на начальной стадии – УВ) и характеризующих релаксацию давления в факеле. Полученные значения $1.3 \text{ мкм} + T_0$ ($F = 6 \text{ Дж/см}^2$), $1.0 \text{ мкм} + T_0$ ($F = 2 \text{ Дж/см}^2$) и $0.8 \text{ мкм} + T_0$ ($F = 0.9 \text{ Дж/см}^2$) хорошо согласуются с временами сверхзвукового пробега волны давления в воздухе – 1.5, 1.2 и 0.7 мкс, соответственно, где постоянная времени $T_0 = 0.86 \pm 0.08$ мкс имела место также в субабляционном режиме и относилась к звуковому пробегу волны давления. Таким образом, показана ошибочность представлений о несущественном ударно-волновом нагружении в режиме ФЛА по сравнению с ударно-волновым нагружением при наносекундной лазерной абляции в жидкостях [335] при уровнях давления не ниже 10 ГПа.

Таким образом, в настоящей работе была отработана настольная методика бесконтактных генерации и широкополосного акустического детектирования сверхмощных ударных волн, генерируемых в процессе ФЛА на лицевой стороне мишени, используя для верификации ряд известных из литературы измеренных (в основном - скорости разлета факела) и рассчитанных параметров фазового взрыва при ФЛА алюминия. Далее, эта методика была использована для исследований распространения мощных ударных волн (давления $\sim 10^2$ - 10^3 ГПа) путем акустических измерений на лицевой и тыльной сторонах аблируемой мишени и был экспериментально подтвержден эффект их сверхупругого распространения, ранее обнаруженный экспериментально для менее мощных (давления ~ 10 - 10^2 ГПа) ударных волн и также предсказанный теоретически. При этом, для более слабых ударных волн (давления ~ 1 - 10 ГПа) сверхупругое распространение сменялось более диссипативным – с генерацией остаточных напряжений ГПа-уровня и ударно-волновыми структурными превращениями.

7.3 Заключение к главе 7

В результате проведенных в работе исследований было впервые экспериментально установлено, что откольная абляция поверхностного слоя расплава для алюминия, кремния, арсенида галлия и графита под действием УКИ происходит уже после его акустической разгрузки в результате субнаносекундного подповерхностного гомогенного вскипания/пенообразования в термически-расширенном расплаве с характерными субнаносекундными задержками, определяющимися величиной плотности энергии, что подтверждается теоритическими предсказаниями. Для этих материалов обнаружены следы нанопены на дне откольных кратеров и кавитационные структуры вне кратеров. Отлет слоя расплава на микрометровом масштабе динамически прослеживается по пространственно-временной интерференционной картине (кольца Ньютона), формирующейся на отражающих поверхностях остаточного поверхностного расплав и полупрозрачной отлетающей жидкой оболочке, и управляется давлением в подповерхностной паровой полости.

Разработанным методом широкополосной ультразвуковой диагностики волн давления в воздухе впервые непосредственно на аблируемой поверхности бесконтактно измерены начальные давления мегабарного уровня закритического флюида и оценены скорости его сверхзвукового расширения в виде абляционного факела в зависимости от поверхностной плотности энергии УКИ, подтверждаемые оптико-эмиссионными измерениями скорости движения видимого фронта абляционного факела. Экспериментально продемонстрированы сверхэластический режим распространения ударной волны в мишени титана при давлениях выше 10 ГПа и высокодиссипативный режим ее распространения при меньших давлениях. Генерируемые высокие (суб-ТПа) давления вызывают упрочнение поверхностного слоя

алюминиевого сплава, фазовые превращения и возникновение остаточных упрочняющих сжимающих напряжений ГПа-уровня в поверхностном слое конструкционного титанового сплава.

Заключение

Выполненные в рамках диссертационной работы экспериментальные исследования были направлены на изучение основных закономерностей ключевых стадий ФЛА под действием УКИ видимого/ближнего ИК-диапазона для металлов и полупроводников с сильным межзонным поглощением – нелинейного вложения энергии, неравновесного нагревания и плавления, а также самого абляционного удаления вещества, в совокупности *формирующих целостную феноменологическую картину данного явления* для материалов этих типов. Данная картина ФЛА сложилась из следующих впервые полученных **основных результатов** исследований:

1. Интенсивное фотовозбуждение простого (алюминий) и переходного (титан) металлов в абляционном режиме (плотности энергии 0.1-1 Дж/см²), согласно их оптическому отклику в отражении УКИ накачки ближнего ИК-диапазона (для алюминия – на длине волны ≈ 800 нм) и/или пробных УКИ, вызывает насыщение сильных межзонных переходов в течение возбуждающих УКИ (≈ 100 фс) с одновременным нарастанием роли внутризонных электронных переходов, что сопровождается нагреванием электронной подсистемы до температур ~ 1 эВ и нелинейной по плотности энергии излучения эмиссией электронов и ионов, наблюдаемых, соответственно, в зависимостях коэффициента оптического отражения и электрических коллекторных сигналов от плотности энергии УКИ.

2. Для теллура при возбуждении ЭДП с плотностью $\sim 10^{21}$ см⁻³ наблюдается в спектрах отражения безынерционный «красный» сдвиг, соответствующий мгновенной, изотропной и линейной по плотности ЭДП электронной перенормировке ширины запрещенной зоны с угловым наклоном, указывающим – в соответствии с предсказаниями теории – на возможность сильной (до 50%) перенормировке при возбуждении $\approx 5\%$ плотности валентных электронов. В согласии с предсказаниями теории аналогичный по величине вклад осуществляется субпикосекундной решеточной перенормировкой.

3. Учет установленных особенностей перенормировки ширины запрещенной зоны в полупроводниках позволил описать изменения коэффициента отражения арсенида галлия и кремний при возбуждении ЭДП с плотностью до 10^{22} см⁻³ под действием УКИ накачки длительностью ≈ 100 фс. В случае кремния и арсенида галлия рост электронной перенормировки зонной щели до максимальной (50%) величины сопровождается соответствующим нелинейным увеличением коэффициента и скорости трехчастичной оже-рекомбинации с резким замедлением роста плотности ЭДП в пользу ее нагревания и эмиссии электрон-ионной плазмы, нелинейной по плотности энергии излучения.

4. В отсутствие маскирующего эффекта многофотонного поглощения пороговые плотности энергии одноимпульсной абляции металлов (железо, алюминий, медь, серебро) при воздействии УКИ накачки варьируемой длительности (здесь и ниже – видимого-ближнего ИК-диапазона) имеют не восходящий, а немонотонный характер с минимумом зависимости при различных длительностях импульса в диапазоне 1-3 пс, соответствующих для этих материалов характерному времени переноса энергии из электронной в ионную подсистему. В результате, для металлов электрон-фононная релаксация происходит в несколько раз быстрее, чем предсказывается существующими моделями.

5. Для кристаллического кремния перенос энергии из электронной в ионную подсистему неравновесными носителями, генерируемыми в результате оже-рекомбинации, нелинейной по плотности ЭДП, завершается на пикосекундных масштабах из-за рекомбинационного падения плотности плазмы и ее быстрой амбиполярной диффузии, для аморфного кремния – примерно за 0.6 пс. Величина коэффициента амбиполярной диффузии плотной ЭДП (10^{22} см^{-3}) для аморфного кремния находится на уровне $10^3 \text{ см}^2/\text{с}$.

6. Благодаря почти двукратно меньшему акустическому импедансу расплавов кремния и арсенида галлия чуть выше пороговой плотности энергии УКИ для плавления этих материалов в пикосекундном масштабе времени возникает сильная квазипериодическая модуляция коэффициента отражения пробного УКИ из-за ревербераций акустической волны в слое расплава, растущем со скоростями в диапазоне 400-600 м/с. В до-абляционном режиме толщина слоя расплава ограничивается положением определенной изотермы плавления материала (для кремния – на 20% выше равновесной температуры плавления), в абляционном режиме – уменьшается из-за отрыва части слоя расплава выше порога откольной абляции. Измерены максимальные глубины проплавления в зависимости от величины поверхностной плотности энергии УКИ. Для графита оценена продольная скорость звука в его расплаве (1.6 км/с) в условиях завершённой акустической разгрузки.

7. Откольная абляция поверхностного слоя расплава для алюминия, кремния, арсенида галлия и графита под действием УКИ с умеренной ($<1 \text{ Дж}/\text{см}^2$) плотностью энергии и длительностью ≈ 100 фс происходит после его акустической разгрузки в результате подповерхностного гомогенного вскипания в термически-расширенном расплаве с характерными субнаносекундными задержками, определяющимися величиной плотности энергии. На дне откольных кратеров обнаружены следы нанопены, вне кратеров – кавитационные структуры. Отлет слоя расплава на микрометровых расстояниях от поверхности со скоростями $\sim 0.1-1 \text{ км}/\text{с}$, определяющимися величиной плотности энергии УКИ накачки, управляется субкритическим давлением в подповерхностной паровой полости.

8. Методом широкополосной ультразвуковой диагностики волн давления, распространяющихся в воздухе в результате фрагментационной ФЛА непосредственно от аблируемой поверхности, определены начальные давления мегабарного уровня ($\sim 10\text{-}10^3$ ГПа) и начальные скорости сверхзвукового расширения закритического флюида в виде абляционного факела (до 30 км/с) в зависимости от плотности энергии УКИ (>1 Дж/см²) длительностью ≈ 100 фс, подтверждаемые оптико-эмиссионными измерениями скорости движения видимого фронта абляционного факела с наносекундным временным разрешением. Зависимость абляционного давления растет сверхлинейно с ростом плотности энергии УКИ, отражая рост энерговклада в мишень.

9. С помощью бесконтактной фронтальной и контактной тыльной регистрации волн давления в тонких и толстых образцах титана в данном режиме ФЛА обнаружен сверхупругий режим распространения ударной волны в мишенях при давлениях выше 10 ГПа и диссипативный режим ее распространения при меньших давлениях. Генерируемые высокие (суб-ТПа) давления вызывают упрочнение поверхностного слоя алюминиевого сплава и возникновение остаточных упрочняющих сжимающих напряжений ГПа-уровня в субмикронном поверхностном слое конструкционного титанового сплава.

Благодарности

Выполнение, осмысление и написание этой диссертационной работы заняло в общей сложности около 20 лет. За это время ушли мои родители, которые сами когда-то занимались научной работой и поэтому всевозможно поддерживали меня в занятиях наукой, за что я им до сих пор горячо признателен. Но осталась моя семья, у которой моя научная работа отняла немало времени, которое можно было бы посвятить нашему общению, и все-таки не роптали на то, что было и остается для меня очень важным (после них) в жизни.

В профессиональном и человеческом плане я очень признателен моим старшим коллегам-учителям – недавно ушедшему от нас профессору МГУ им. М.В. Ломоносова Владимиру Ильичу Емельянову, а также всегда неизменно поддерживавшему меня и ныне оказывающему мне неоценимую помощь – практически и советами – профессору МГУ им. М.В. Ломоносова Александру Алексеевичу Карабутову. Эти люди многому меня научили, в том числе, в первую очередь - помогли мне найти свой путь в науке. В немалой степени я благодарен профессору Института лазерной и плазменной физики университета г.Эссена (ФРГ) Дитриху фон дер Линде, который открыл для меня за год стажировки ДААД новое временное измерение в физике, связанное с ультракороткими лазерными импульсами, а также д-ру Клаусу Соколовски-Тинтену, который был моим наставником, старшим товарищем и просто жизненным примером в течение всей стажировки. Неоценимый опыт передовых научных исследований, пример активной научной позиции и неистощимой энергии я получил, работая как исследователь и доцент с профессором Сюзан Аллен в университетах штата Флориды и Арканзаса (США). Эти иностранные коллеги также обеспечили мне возможность заниматься именно наукой в трудные 90-е и 00-е годы.

К моей огромной удаче, на родине я получил возможности реализовать и всесторонне свободно развивать свои научные компетенции в самом передовом, на мой взгляд, в России (по ряду направлений – и в мире) центре разноплановых физических исследований – Физическом институте им. П.Н. Лебедева (ФИАН), куда меня из США в 2006 году для фемтосекундных лазерных исследований пригласил профессор Андрей Алексеевич Ионин. Андрей Алексеевич сыграл особую роль в моей жизни благодаря своей врожденной интеллигентности, удачно совмещенной с высокой научной компетенцией и прагматизмом, предоставив нам свободу в выборе направлений исследований и научных контактах, неизменно поддерживая нас на этом пути. В результате эти десять лет стали для меня наиболее плодотворными, было развито много новых научных направлений лазерной физике, медицине и материаловедении, реализовано много научных проектов, получено более десятка патентов и опубликовано около двухсот научных статей. В немалой степени это стало возможным благодаря высокой и

взаимодополняющей научной компетентности моих ближайших коллег по лаборатории – Селезнева Л.В., Сеницына Д.В., Заярного Д.А., Зворыкина В.Д., а также других важных участников наших исследований из ФИАН – профессора Урюпина С.А., Хмельницкого Р.А., Бежанова С.Г., Руденко А.А., из ИОФАН – Першина С.М., Самохина А.А., Леднева В.Н., иностранных партнеров и друзей – профессоров Эрика Мазура (Гарвардский университет, США), Алана Ханта (университет Мичигана, США), Саулуса Йодказиса (Технический университет Канберры, Австралия), Цветы Апостоловой (Институт ядерной физики и ядерной энергетики, София, Болгария), у которых я многому научился (надеюсь, взаимно). Мои научные возможности в исследованиях многократно расширились благодаря энтузиазму и энергии моих младших коллег – Сергея Макарова (университет ИТМО), Ирины Сараевой, Павла Данилова, Никиты Смирнова, Алене Настулявичус (все – ФИАН), с которыми мы тесно сотрудничали в науке в течение целого ряда лет. И, конечно, я не могу забыть своих коллег из университета ИТМО – Андрея Самохвалова, Романа Заколдаева, Эдуарда Агеева и многих других, которые обогатили мою научную жизнь новыми научными тематиками под руководством заслуженного деятеля науки Вадима Павловича Вейко.

Всем этим и многим другим, пусть и не упомянутым здесь людям, я признателен за многие трудные, но плодотворные годы, проведенные в работе над этой диссертационной работой.

Список публикаций по теме диссертационной работы

Статьи в рецензируемых научных изданиях

1. Кудряшов С. И., Емельянов В. И. Коллапс запрещенной зоны и сверхбыстрое «холодное» плавление кремния в течение фемтосекундного лазерного импульса // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2001. – Т. 73. – №. 5. – С. 263-267.
2. Кудряшов С. И., Емельянов В. И. Уплотнение электронного газа и кулоновский взрыв в поверхностном слое проводника, нагреваемого фемтосекундным лазерным импульсом // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2001. – Т. 73. – №. 12. – С. 751-755.
3. Кудряшов С. И., Емельянов В. И. Структурные переходы в GaAs в течение лазерного импульса длительностью 100 фс // Quantum Electronics. – 2001. – Т. 31. – №. 7. – С. 565-566.
4. Кудряшов С. И., Емельянов В. И. Структурные переходы в кремнии под действием фемтосекундного лазерного импульса: роль электронно-дырочной плазмы и фонон-фононного ангармонизма // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2002. – Т. 121. – №. 1-3. – С. 113.
5. Kudryashov S. I., Allen S. D. Photoacoustic study of KrF laser heating of Si: Implications for laser particle removal // Journal of Applied Physics. – 2002. – V. 92. – №. 10. – P. 5627-5631.
6. Kudryashov S. I., Allen S. D. Photoacoustic study of explosive boiling of a 2-propanol layer of variable thickness on a KrF excimer laser-heated Si substrate // Journal of Applied Physics. – 2004. – V. 95. – №. 10. – P. 5820-5827.
7. Kudryashov S. I., Allen S. D. Plume optical transmission studies of a thin 2-propanol layer lifting off from a laser-heated Si substrate // Applied Physics A. – 2004. – V. 79. – №. 7. – P. 1737-1739.
8. Kudryashov S. I., Allen S. D., Papernov S., Schmid A. W. Nanoscale laser-induced spallation in SiO₂ films containing gold nanoparticles // Applied Physics B. – 2006. – V. 82. – №. 4. – P. 523-527.
9. Kudryashov S. I., Lyon K., Allen S. D. Photoacoustic study of relaxation dynamics in multibubble systems in laser-superheated water // Physical Review E. – 2006. – V. 73. – №. 5. – P. 055301.
10. Kudryashov S. I., Allen S. D. Submicrosecond dynamics of water explosive boiling and lift-off from laser-heated silicon surfaces // Journal of Applied Physics. – 2006. – V. 100. – №. 10. – P. 104908.
11. Kudryashov S. I., Kandyla M., Roeser C., Mazur E. Intraband and interband optical deformation potentials in femtosecond-laser-excited α -Te // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – №. 8. – P. 085207.
12. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Seleznev L. V. Near-critical phase explosion promoting breakdown plasma ignition during laser ablation of graphite // Physical Review E. – 2010. – V. 82. – №. 1. – P. 016404.

13. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Селезнев Л. В. Ультразвуковая диагностика оптического пробоя и субкритической микроплазмы в лазерном факеле //Краткие сообщения по физике Физического института им. ПН Лебедева Российской Академии Наук. – 2011. – №. 6.
14. Голосов Е. В., Ионин А. А., Колобов Ю. Р., Кудряшов С. И., Лигачев А. Е., Новоселов Ю. Н., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В. Сверхбыстрые изменения оптических свойств поверхности титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных квазипериодических нанорешеток ее рельефа //Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2011. – Т. 140. – №. 1. – С. 21-35.
15. Golosov E. V., Ionin A. A., Kolobov Yu. R., Kudryashov S. I., Ligachev A. E., Makarov S. V., Novoselov Yu. N., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V., Sharipov A. R. Near-threshold femtosecond laser fabrication of one-dimensional subwavelength nanogratings on a graphite surface //Physical Review B. – 2011. – V. 83. – №. 11. – P. 115426.
16. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В. Генерация и регистрация сверхмощных ударных волн при абляции поверхности алюминия под действием высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов //Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2011. – Т. 94. – №. 1. – С. 35-39.
17. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Лигачев А. Е., Макаров С. В., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В. Наномасштабная кавитационная неустойчивость поверхности расплава вдоль штрихов одномерных решеток нанорельефа на поверхности алюминия // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2011. – Т. 94. – №. 4. – С. 289-292.
18. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В. Динамика откольной абляции поверхности GaAs под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2011. – Т. 94. – №. 10. – С. 816-822.
19. Apostolova T. T., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V. Self-limited ionization in bandgap renormalized GaAs at high femtosecond laser intensities //Optical Engineering. – 2012. – V. 51. – №. 12. – P. 121808.
20. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Салтуганов П. Н., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В., Шарипов А. Р. Сверхбыстрая электронная динамика поверхности кремния, возбужденной интенсивным фемтосекундным лазерным импульсом // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2012. – Т. 96. – №. 6. – С. 413-418.
21. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В., Бункин А. Ф., Леднев В. Н., Першин С.М. Термическое плавление и абляция поверхности кремния фемтосекундным лазерным излучением //Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2013. – Т. 143. – №. 3. – С. 403.
22. Ионин А. А., Емельянов В. И., Кудряшов С. И., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В. Нелинейный режим возбуждения поверхностной электромагнитной волны на поверхности кремния

- интенсивным фемтосекундным лазерным импульсом //Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2013. – Т. 97. – №. 3. – С. 139-144.
23. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V., Ligachev A. E., Golosov E. V., Kolobov Yu. R. Sub-100 nanometer transverse gratings written by femtosecond laser pulses on a titanium surface //Laser Physics Letters. – 2013. – V. 10. – №. 5. – P. 056004.
24. Губко М. А., Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Руденко А. А., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В. Фокусировка интенсивных поверхностных электромагнитных волн фемтосекундной длительности //Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2013. – Т. 97. – №. 10. – С. 687-692.
25. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Rudenko A. A., Saltuganov P. N., Seleznev L. V., Sunchugasheva E. S. Femtosecond laser fabrication of sub-diffraction nanoripples on wet Al surface in multi-filamentation regime: High optical harmonics effects? //Applied Surface Science. – 2014. – V. 292. – P. 678-681.
26. Артюков И. А., Заярный Д. А., Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Салтуганов П. Н. Релаксационные процессы электронной и решеточной подсистем при абляции поверхности железа ультракороткими лазерными импульсами //Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2014. – Т. 99. – №. 1. – С. 54-58.
27. Gubko M. A., Husinsky W., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Nathala C., Rudenko A. A., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V., Treshin I. V. Enhancement of ultrafast electron photoemission from metallic nanoantennas excited by a femtosecond laser pulse //Laser Physics Letters. – 2014. – V. 11. – №. 6. – P. 065301.
28. Kolobov Y. R., Vershinina T. N., Zhidkov M. V., Golosov E. V., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V., Ligachev A. E. Structural transformation and residual stresses in surface layers of $\alpha + \beta$ titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses //Applied Physics A. – 2015. – V. 119. – №. 1. – P. 241-247.
29. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V. Electron dynamics and prompt ablation of aluminum surface excited by intense femtosecond laser pulse //Applied Physics A. – 2014. – V. 117. – №. 4. – P. 1757-1763.
30. Bulgakova N. M., Panchenko A. N., Zhukov V. P., Kudryashov S. I., Pereira A., Marine W., Mocek T., Bulgakov A. V. Impacts of ambient and ablation plasmas on short-and ultrashort-pulse laser processing of surfaces //Micromachines. – 2014. – V. 5. – №. 4. – P. 1344-1372.
31. Бежанов С. Г., Ионин А. А., Канавин А. П., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В., Салтуганов П. Н., Урюпин С. А. Отражение пробного импульса и термоэмиссия электронов при нагреве пленки алюминия фемтосекундным импульсом лазерного излучения //Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2015. – Т. 147. – №. 6. – С. 1087-1097.

32. Danilov P. A., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Rudenko A. A., Saltuganov P. N., Seleznev L. V., Yurovskikh V. I., Zayarny D. A., Apostolova T. Silicon as a virtual plasmonic material: Acquisition of its transient optical constants and the ultrafast surface plasmon-polariton excitation // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – V. 147. – №. 6. – P. 1098-1112.
33. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Салтуганов П. Н., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В. Электронная эмиссия и сверхбыстрое низкопороговое плазмообразование при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции поверхности материалов // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2015. – Т. 101. – №. 5. – С. 336-341.
34. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Mel'nik N. N., Saltuganov P. N., Seleznev L. V., Sinitsyn D. V. Ultrafast femtosecond laser ablation of graphite // Laser Physics Letters. – 2015. – V. 12. – №. 7. – P. 075301.
35. Nathala C. S. R., Ajami A., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Ganz T., Assion A., Husinsky W. Experimental study of fs-laser induced sub-100-nm periodic surface structures on titanium // Optics Express. – 2015. – V. 23. – №. 5. – P. 5915-5929.
36. Заярный Д. А., Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Руденко А. А., Бежанов С. Г., Урюпин С. А., Канавин А. П., Емельянов В. И., Алферов С. В., Хонина С. Н., Карпеев С. В., Кучмижак А. А., Витрик О. Б., Кульчин Ю.Н. Наномасштабные процессы кипения при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции золотых пленок // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2015. – Т. 101. – №. 6. – С. 428-432.
37. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В., Леднев В. Н., Першин С. М. Пред-абляционная электронная и решеточная динамика поверхности кремния, возбужденной фемтосекундным лазерным импульсом // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2015. – Т. 148. – №. 5. – С. 846-856.
38. Kudryashov S. I., Makarov S. V., Ionin A. A., Nathala C. S. R., Ajami A., Ganz T., Assion A., Husinsky W. Dynamic polarization flip in nanoripples on photoexcited Ti surface near its surface plasmon resonance // Optics letters. – 2015. – V. 40. – №. 21. – P. 4967-4970.
39. Агеев Э. И., Вейко В. П., Кудряшов С. И., Петров А. А., Самохвалов А. А. Контактная и бесконтактная ультразвуковая диагностика ударных волн при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции поверхности титана // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2015. – Т. 102. – №. 10. – С. 785-789.
40. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Levchenko A. O., Rudenko A. A., Saraeva I. N., Zayarny D. A., Nathala C. R., Husinsky W. Nanoscale boiling in sub-threshold surface damage and threshold-like surface spallation of bulk aluminum and gold by single femtosecond laser pulses // Laser Phys. Lett. – 2016. – V. 13. – P. 025603.

41. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Салтуганов П. Н., Селезнев Л. В., Сеницын Д. В. Сверхбыстрая электронная динамика поверхности материалов под действием интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов //Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – №. 4. – С. 495-495.
42. Kudryashov S. I., Ionin A. A. Multi-scale fluence-dependent dynamics of front-side femtosecond laser heating, melting and ablation of thin supported aluminum film //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2016. – V. 99. – P. 383-390.
43. Ageev E. I., Kudryashov S. I., Nikonov N. V., Nuryev R. K., Petrov A. A., Samokhvalov A. A., Veiko V. P. Non-contact ultrasonic acquisition of femtosecond laser-driven ablative Mbar-level shock waves on Ti alloy surface //Applied Physics Letters. – 2016. – V. 108. – №. 8. – P. 084106.
44. Заярный Д. А., Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Кучмижак А. А., Витрик О. Б., Кульчин Ю. Н. Абляция поверхности алюминия и кремния ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности //Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2016. – Т. 103. – №. 12. – С. 846-850.
45. Zayarny D. A., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Makarov S. V., Kuchmizhak A. A., Vitrik O. B., Kulchin Yu. N. Pulse-width-dependent surface ablation of copper and silver by ultrashort laser pulses //Laser Physics Letters. – 2016. – V. 13. – №. 7. – P. 076101.
46. Ionin A. A., Kudryashov S. I. Thermal melting and ablation dynamics on femtosecond laser-heated graphite surface //Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2016. – Т. 104. – №. 8. – С. 589-592.
47. Ageev E. I., Bychenkov V. Yu., Ionin A. A., Kudryashov S. I., Petrov A. A., Samokhvalov A. A., Veiko V. P. Double-pulse femtosecond laser peening of aluminum alloy AA5038: Effect of inter-pulse delay on transient optical plume emission and final surface micro-hardness //Applied Physics Letters. – 2016. – V. 109. – №. 21. – P. 211902.
48. Ионин А. А., Кудряшов С. И., Самохин А. А. Абляция поверхности материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов //Успехи Физических Наук. – 2017. – Т. 187. – №. 2. – С. 159-172.
49. Danilov P., Ionin A., Khmel'nitskii R., Kiseleva I., Kudryashov S., Mel'nik N., Rudenko A., Smirnov N., Zayarny D. Electron-ion coupling and ambipolar diffusion in dense electron-hole plasma in thin amorphous Si films studied by single-shot, pulse-width dependent ultrafast laser ablation //Applied Surface Science. – 2017. – V. 425. – P. 170-175.
50. Kudryashov S. I., Gakovic B., Danilov P. A., Petrovic S. M., Milovanovic D., Rudenko A. A., Ionin A. A. Single-shot selective femtosecond laser ablation of multi-layered Ti/Al and Ni/Ti films: “Cascaded” heat conduction and interfacial thermal effects //Applied Physics Letters. – 2018. – V. 112. – №. 2. – P. 023103.

51. Kudryashov S. I., Saraeva I. N., Lednev V. N., Pershin S. M., Rudenko A. A., Ionin A. A. Single-shot femtosecond laser ablation of gold surface in air and isopropyl alcohol // *Applied Physics Letters*. – 2018. – V. 112. – №. 20. – P. 203101.
52. Kudryashov S. I., Saraeva I. N., Rudenko A. A., Ionin A. A. Broad-range ultrafast all-optical red-shifting of EUV surface plasmons: Proof-of-principle and advanced surface nanotexturing in aluminum // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 471. – P. 23-27.

Главы в научных монографиях

1. Kudryashov S. I., Melnik N. N. Structural mimicry of carbon driven by ultrashort laser pulses // *Graphite: Properties, Occurrences and Uses*, Nova Science Publishers, Inc. N.Y. USA, ISBN: 978-1-62618-576-0. – 2013. – P. 69-124.
2. Kudryashov S. I. Femtosecond laser excitation and ablation of silicon: basic studies // *Femtosecond lasers: New research*, Nova Science Publishers, Inc. N.Y. USA, ISBN: 978-1-62948-059-6. – 2013. – PP. 71-101.

Список публикаций в материалах международных конференций

1. Sokolowski-Tinten K., Kudryashov S., Temnov V., Bialkowski J., von der Linde D., Cavalleri A., Jeschke H.O., Garcia M.E., Bennemann K.H. (2000) Femtosecond laser-induced ablation of graphite, *International symposium "Ultrafast Phenomena XI"*, April 2000, USA, Springer Series in Chemical Physics **66**, 425 (Springer, Berlin).
2. Rethfeld B., Sokolowski-Tinten K., Temnov V., Kudryashov S.I., von der Linde D. Ablation dynamics of solids heated by femtosecond laser pulses, *International conference "Nonresonant Laser-Matter Interaction" (NLMI-10)*, 26 June 2000, St. Peterburg, Russia, Proc. SPIE **4423**, 186 (2001).
3. Temnov V.V., Sokolowski-Tinten K., Stojanovic N., Kudryashov S., von der Linde D., Kogan B., Weyers B., Möller R., Seekamp J., Sotomayor-Torres C. (2002) Microscopic Characterization of Ablation Craters Produced by Femtosecond Laser Pulses, *International symposium on High-Power Laser Ablation IV*, September, Taos, USA, Proc. SPIE **4760**, 1032.
4. Kudryashov S.I. (2004) Transient absorption and related structural transitions in femtosecond laser-excited silicon, *International Symposium on High-Power Laser Ablation V*, September, Taos, USA, Proc. SPIE **5448**, 1171.
5. Kudryashov S.I. (2005) Some effects affecting laser-induced damage of solid dielectrics excited by ultrashort laser pulses, *International symposium on Lasers and Applications in Science and Engineering*, March, San Jose, USA, Proc. SPIE **5710**, 120.

6. Kudryashov S.I. (2005) Dynamic interplay between fs-laser ionization mechanisms in bulk dielectrics, *International Boulder Damage symposium*, September, Boulder, USA, Proc. SPIE **5991**, 59910T.
7. Kudryashov S.I., Joglekar A., Mourou G., Ionin A.A., Zvorykin V.D., Hunt A.J. (2007) Mechanisms of femtosecond laser nanomachining of dielectric surfaces, *International conference on coherent and nonlinear optics ICONO-2007/ International conference on lasers, applications and technologies LAT-2007*, 28 May – 01 June, Minsk, Belarus, Proc. SPIE **6459**, 64590N.
8. Kudryashov S.I., Joglekar A., Mourou G., Ionin A.A., Zvorykin V.D., Hunt A.J. (2007) Femtosecond laser surface ablation of transparent solids: understanding the bulk filamentation damage, *International conference on coherent and nonlinear optics ICONO-2007/ International conference on lasers, applications and technologies LAT-2007*, 28 May – 01 June, Minsk, Belarus, Proc. SPIE **6733**, 67332H.
9. Kudryashov S.I., Kandyla M., Roeser C.A., Mazur E. (2007) Transient picometer atomic displacements in alfa-Te photoexcited by femtosecond laser pulses, *International conference on coherent and nonlinear optics ICONO-2007/ International conference on lasers, applications and technologies LAT-2007*, 28 May – 01 June, Minsk, Belarus, Proc. SPIE **6727**, 672709.
10. Apostolova Tz., Kudryashov S., Ionin A. (2009) Nonlocal conduction electron dynamics in femtosecond laser-excited semiconductor materials, *VI International conference on beam technologies and laser applications*, 23-25 September, St. Petersburg, Russia, Abstracts of papers, p.55.
11. Kudryashov S., Ionin A., Seleznev L., Sinitsyn D. (2010) Ultrasonic characterization of high-pressure, high-temperature transient thermodynamic states of matter during nano- and femtosecond laser ablation, *International symposium on fundamentals of laser assisted micro- and nano-technologies FLAMN-10*, 5-8 July, Pushkin, Russia, Abstracts, abstract LMI-13, p.42.
12. Apostolova Tz., Ionin A., Kudryashov S., Seleznev L., Sinitsyn D. (2010) Transient electronic effects affecting photoexcitation and energy deposition of femtosecond laser pulses in semiconductors (GaAs), *International symposium on fundamentals of laser assisted micro- and nano-technologies FLAMN-10*, 5-8 July, Pushkin, Abstracts, abstract PS1-13, p.51.
13. Kudryashov S., Ionin A., Seleznev L., Sinitsyn D. (2010) Comparative ultrasonic study of femtosecond and nanosecond laser ablation of solids, *International conference on coherent and nonlinear optics ICONO/International conference on lasers, applications and technologies LAT*, 23-26 August, Kazan', Russia, Conference program, p.30, abstract LMD2.
14. Kudryashov S., Ionin A., Novoselov Yu., Seleznev L., Sinitsyn D., Golosov E., Kolobov Yu., Ligachev A., Makarov S., Sharipov A. (2010) Femtosecond laser fabrication of one-dimensional surface nanogratings: transient optics of surface plasmons, *International conference on coherent and nonlinear optics ICONO/International conference on lasers, applications and technologies LAT*, 23-26 August, Kazan', Russia, Conference program, p.113, abstract IThO13.

15. Kudryashov S.I., Ionin A.A., Makarov S.V., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V. (2011) Strong shock waves driven on solid surfaces by intense (sub-PW/cm²) femtosecond laser pulses, *19th International conference on Advanced laser technologies ALT-11*, 3-8 September, Golden Sands, Bulgaria, Book of abstracts, abstract P-3-UF, p.150.
16. Apostolova Tz., Kudryashov S., Ionin A., Seleznev L., Sinitsyn D., Lednev V., Pershin S., Bunkin A. (2013) Transient electronic and ablation dynamics of femtosecond laser excited semiconductors, *International symposium on fundamentals of laser assisted micro- and nano-technologies FLAMN-13*, 24-28 June, Pushkin, Russia, Abstracts, abstract LMI-10, p.36.
17. Kudryashov S., Ionin A., Seleznev L., Sinitsyn D., Lednev V., Pershin S., Bunkin A. (2013) Thermal dynamics of femtosecond laser excited silicon: heating, melting and spallation/fragmentation phenomena, *International symposium on fundamentals of laser assisted micro- and nano-technologies FLAMN-13*, 24-28 June, Pushkin, Russia, Abstracts, abstract C3-4, p.121.
18. Kudryashov S., Ionin A., Makarov S., Seleznev L., Sinitsyn D. (2013) Non-linear plasmonics on femtosecond-laser excited surfaces: transient optics of virtual plasmonic materials, *International conference on coherent and nonlinear optics ICONO/International conference on lasers, applications and technologies LAT*, 18-22 June, Moscow, Russia, Conference program, p.41, abstract NoM4J.5.
19. Kudryashov S., Gubko M., Danilov P., Ionin A., Makarov S., Rudenko A., Yurovskih V., Zayarny D., Kulchin Yu., Kuchmizhak A., Nepomnyashchii A., Savchuk A., Vitrik O., Samokhin A., Drozdiova E., Odionokov S. (2014) Laser writing of nano/microhole arrays and related features in thin metallic films: timescales and mechanisms, *15th International symposium on laser precision microfabrication LPM-2014*, 17-20 June, Vilnius, Lithuania, Technical digest, abstract Tu2-O-5, p.68.
20. Kudryashov S., Gubko M., Danilov P., Ionin A., Makarov S., Rudenko A., Seleznev L., Yurovskih V., Zayarny D., Lednev V., Pershin S., Bunkin A. (2014) Femtosecond laser surface processing: exploring spatial and temporal ablation scales for ultimate nanomachining, *15th International symposium on laser precision microfabrication LPM-2014*, 17-20 June, Vilnius, Lithuania, Technical digest, abstract Fr3-O-3, p.199.
21. Kudryashov S.I. (2015) High-throughput femtosecond laser nanofabrication: basic principles and prospective applications, *International conference Days on Diffraction 2015*, 25-29 May, St. Petersburg, Russia, Abstracts, p.74.
22. Kudryashov S.I., Danilov P.A., Ionin A.A., Saraeva I.N., Rudenko A.A., Zayarny D.A., Vitrik O.B., Kuchmizhak A.A., Kulchin Yu.N. (2016) Timescales in femtosecond laser nanofabrication, *17th International symposium on laser precision microfabrication LPM*, 23-27 May, Xi'an, China, Technical digest, abstract Tu2-I-5, p.84.
23. Kudryashov S., Saraeva I., Lednev V., Pershin S., Rudenko A., Ionin A. (2018) Comparative single-shot femtosecond laser ablation of solid surfaces in air and liquid environments, *11th international*

conference on photo-excited processes and applications ICPEPA-11, 10-14 September, Vilnius, Lithuania, Book of abstracts, p. 138.

24. Kudryashov S.I., Danilov P.A., Nguyen L.V., Zobotnov S.V., Saraeva I.N., Busleev N.I., Rudenko A.A., Miyaji G., Ionin A.A. (2018) Manipulation by surface plasmon resonances: optical and material aspects, *International conference on ultrafast optical science UltrafastLight-2018*, 01-05 October, Moscow, Russia, Book of abstracts, p.111.

25. Kudryashov S.I. (2018) High-throughput femtosecond laser nano- and micro-fabrication, *10th International conference on photonics and applications*, 11-15 November, Ha Long, Viet Nam, Abstracts, A-21, p.123.

Список литературы

1. Ярив А. Квантовая электроника и нелинейная оптика. – Сов. радио, 1973.
2. Downer M. C., Fork R. L., Shank C. V. Femtosecond imaging of melting and evaporation at a photoexcited silicon surface //JOSA B. – 1985. – V. 2. – №. 4. – P. 595-599.
3. Chichkov B. N. et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids //Applied Physics A. – 1996. – V. 63. – №. 2. – P. 109-115.
4. Fletcher L. B. et al. Ultrabright X-ray laser scattering for dynamic warm dense matter physics //Nature Photonics. – 2015. – V. 9. – №. 4. – P. 274-279.
5. Ашитков С. И. и др. Поведение алюминия вблизи предельной теоретической прочности в экспериментах с фемтосекундным лазерным воздействием //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 92. – №. 8. – С. 568-573.
6. Neuenschwander B. et al. Surface structuring with ultra-short laser pulses: Basics, limitations and needs for high throughput //Physics Procedia. – 2014. – V. 56. – P. 1047-1058.
7. Kerse C. et al. Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses //Nature. – 2016. – V. 537. – №. 7618. – P. 84.
8. Colombier J. P. et al. Optimized energy coupling at ultrafast laser-irradiated metal surfaces by tailoring intensity envelopes: Consequences for material removal from Al samples //Physical Review B. – 2006. – V. 74. – №. 22. – P. 224106.
9. Hulin D. et al. Energy transfer during silicon irradiation by femtosecond laser pulse //Physical review letters. – 1984. – V. 52. – №. 22. – P. 1998.
10. Lin Z., Zhigilei L. V., Celli V. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium //Physical Review B. – 2008. – V. 77. – №. 7. – P. 075133.
11. Bévilion E. et al. Free-electron properties of metals under ultrafast laser-induced electron-phonon nonequilibrium: A first-principles study //Physical Review B. – 2014. – V. 89. – №. 11. – P. 115117.
12. Петров Ю. В., Иногамов Н. А., Мигдал К. П. Теплопроводность и коэффициент электрон-ионного теплообмена в конденсированных средах с сильно возбужденной электронной подсистемой //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 97. – №. 1. – С. 24-31.
13. Wang X. Y., Downer M. C. Femtosecond time-resolved reflectivity of hydrodynamically expanding metal surfaces //Optics letters. – 1992. – V. 17. – №. 20. – P. 1450-1452.
14. Seibert K. et al. Femtosecond carrier dynamics in graphite //Physical Review B. – 1990. – V. 42. – №. 5. – P. 2842.

15. Sokolowski-Tinten K., von der Linde D. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon //Physical Review B. – 2000. – V. 61. – №. 4. – P. 2643.
16. Mueller B. Y., Rethfeld B. Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions //Physical Review B. – 2013. – V. 87. – №. 3. – P. 035139.
17. Bauer M., Marienfeld A., Aeschlimann M. Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission //Progress in Surface Science. – 2015. – V. 90. – №. 3. – P. 319-376.
18. Weber S. T., Rethfeld B. Laser-excitation of electrons and nonequilibrium energy transfer to phonons in copper //Applied Surface Science. – 2017. – V. 417. – P. 64-68.
19. Rotenberg N. et al. Nonlinear absorption in Au films: Role of thermal effects //Physical Review B. – 2007. – V. 75. – №. 15. – P. 155426.
20. Winter J. et al. Ultrafast laser processing of copper: A comparative study of experimental and simulated transient optical properties //Applied Surface Science. – 2017. – V. 417. – P. 2-15.
21. Me Y., Grigoropoulos C. P. Time-of-flight and emission spectroscopy study of femtosecond laser ablation of titanium //Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. – №. 9. – P. 5183-5190.
22. Knoesel E., Hotzel A., Wolf M. Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects //Physical Review B. – 1998. – V. 57. – №. 20. – P. 12812.
23. Campillo I. et al. Hole dynamics in noble metals //Physical review letters. – 2000. – V. 85. – №. 15. – P. 3241.
24. Bauer M., Aeschlimann M. Dynamics of excited electrons in metals, thin films and nanostructures //Journal of electron spectroscopy and related phenomena. – 2002. – V. 124. – №. 2-3. – P. 225-243.
25. Spataru C. D., Benedict L. X., Louie S. G. Ab initio calculation of band-gap renormalization in highly excited GaAs //Physical Review B. – 2004. – V. 69. – №. 20. – P. 205204.
26. Glezer E. N. et al. Laser-induced band-gap collapse in GaAs //Physical Review B. – 1995. – V. 51. – №. 11. – P. 6959.
27. Strickland D., Mourou G. Compression of amplified chirped optical pulses //Optics communications. – 1985. – V. 55. – №. 6. – P. 447-449.
28. Pessot M., Maine P., Mourou G. 1000 times expansion/compression of optical pulses for chirped pulse amplification //Optics Communications. – 1987. – V. 62. – №. 6. – P. 419-421.
29. Shank C. V., Yen R., Hirlimann C. Time-resolved reflectivity measurements of femtosecond-optical-pulse-induced phase transitions in silicon //Physical Review Letters. – 1983. – V. 50. – №. 6. – P. 454.
30. Groeneveld R. H. M., Sprik R., Legendijk A. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au //Physical Review B. – 1995. – V. 51. – №. 17. – P. 11433.
31. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., von der Linde D. Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors //Physical Review B. – 1995. – V. 51. – №. 20. – P. 14186.

32. Kanavin A. P. et al. Heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses //Physical review B. – 1998. – V. 57. – №. 23. – P. 14698.
33. Sokolowski-Tinten K. et al. Transient states of matter during short pulse laser ablation //Physical Review Letters. – 1998. – V. 81. – №. 1. – P. 224.
34. Афанасьев Ю. В. и др. Моделирование абляции металлов ультракороткими лазерными импульсами //Известия РАН. Серия: физическая. – 1999. – Т. 63. – №. 4. – С. 667-675.
35. Иногамов Н. А. и др. Разлет вещества, нагретого ультракоротким лазерным импульсом //Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69. – №. 4. – С. 284-289.
36. Reitze D. H., Ahn H., Downer M. C. Optical properties of liquid carbon measured by femtosecond spectroscopy //Physical Review B. – 1992. – V. 45. – №. 6. – P. 2677.
37. Price D. F. et al. Absorption of ultrashort laser pulses by solid targets heated rapidly to temperatures 1–1000 eV //Physical review letters. – 1995. – V. 75. – №. 2. – P. 252.
38. Evans R. et al. Time- and space-resolved optical probing of femtosecond-laser-driven shock waves in aluminum //Physical review letters. – 1996. – V. 77. – №. 16. – P. 3359.
39. Fisher D. et al. Interband and intraband (Drude) contributions to femtosecond laser absorption in aluminum //Physical Review E. – 2001. – V. 65. – №. 1. – P. 016409.
40. Kirkwood S. E. et al. Single and multiple shot near-infrared femtosecond laser pulse ablation thresholds of copper //Applied Physics A. – 2005. – V. 81. – №. 4. – P. 729-735.
41. Agranat M. B. et al. Formation of absorbing heterogeneous plasma layer by femtosecond laser-induced melting and ablation of silicon //Applied Physics A. – 2009. – V. 94. – №. 4. – P. 879-887.
42. Ichimaru S. Strongly coupled plasmas: high-density classical plasmas and degenerate electron liquids //Reviews of Modern Physics. – 1982. – V. 54. – №. 4. – P. 1017.
43. Zhang N. et al. Time-resolved shadowgraphs of material ejection in intense femtosecond laser ablation of aluminum //Physical review letters. – 2007. – V. 99. – №. 16. – P. 167602.
44. Kim K. Y. et al. Measurements of terahertz electrical conductivity of intense laser-heated dense aluminum plasmas //Physical review letters. – 2008. – V. 100. – №. 13. – P. 135002.
45. Mančić A. et al. Picosecond short-range disordering in isochorically heated aluminum at solid density //Physical review letters. – 2010. – V. 104. – №. 3. – P. 035002.
46. Leveugle E., Zhigilei L. V. Microscopic mechanisms of short pulse laser spallation of molecular solids //Applied Physics A. – 2004. – V. 79. – №. 4-6. – P. 753-756.
47. Lorazo P., Lewis L. J., Meunier M. Thermodynamic pathways to melting, ablation, and solidification in absorbing solids under pulsed laser irradiation //Physical Review B. – 2006. – V. 73. – №. 13. – P. 134108.

48. Ашитков С. И. и др. Образование нанополостей в поверхностном слое алюминиевой мишени при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т. 95. – №. 4. – С. 192-197.
49. Colombier J. P. et al. Transient optical response of ultrafast nonequilibrium excited metals: Effects of electron-electron contribution to collisional absorption // Physical Review E. – 2008. – V. 77. – №. 3. – P. 036409.
50. Бежанов С. Г., Канавин А. П., Урюпин С. А. Взаимодействие фемтосекундного импульса р-поляризованного излучения с быстро нагреваемым металлом // Квантовая электроника. – 2011. – Т. 41. – №. 5. – С. 447-452.
51. Бежанов С. Г., Канавин А. П., Урюпин С. А. Об определении частот электрон-электронных столкновений в алюминии, нагреваемом фемтосекундным лазерным импульсом // Оптика и спектроскопия. – 2013. – Т. 114. – №. 3. – С. 422-422.
52. Бежанов С. Г., Канавин А. П., Урюпин С. А. Нагрев металлической нанопленки при поглощении фемтосекундного лазерного излучения // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – №. 9. – С. 859-865.
53. Bezhanov S. G. et al. Femtosecond laser induced nanostructuring of aluminum films of variable thickness // Laser Physics Letters. – 2017. – V. 15. – №. 1. – P. 015901.
54. Bezhanov S. G. et al. Prompt increase of ultrashort laser pulse transmission through thin silver films // Applied Physics Letters. – 2018. – V. 112. – №. 11. – P. 113104.
55. Guo C. et al. Structural phase transition of aluminum induced by electronic excitation // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84. – №. 19. – P. 4493.
56. Kandyla M., Shih T., Mazur E. Femtosecond dynamics of the laser-induced solid-to-liquid phase transition in aluminum // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – №. 21. – P. 214107.
57. Tsibidis G. D. The influence of dynamical change of optical properties on the thermomechanical response and damage threshold of noble metals under femtosecond laser irradiation // Journal of Applied Physics. – 2018. – V. 123. – №. 8. – P. 085903.
58. Van Driel H. M. Kinetics of high-density plasmas generated in Si by 1.06- and 0.53- μm picosecond laser pulses // Physical Review B. – 1987. – V. 35. – №. 15. – P. 8166.
59. Cavalleri A. et al. Femtosecond melting and ablation of semiconductors studied with time of flight mass spectroscopy // Journal of applied physics. – 1999. – V. 85. – №. 6. – P. 3301-3309.
60. Schmidt V., Husinsky W., Betz G. Dynamics of laser desorption and ablation of metals at the threshold on the femtosecond time scale // Physical review letters. – 2000. – V. 85. – №. 16. – P. 3516.
61. Dachraoui H., Husinsky W. Thresholds of plasma formation in silicon identified by optimizing the ablation laser pulse form // Physical review letters. – 2006. – V. 97. – №. 10. – P. 107601.

62. Amoruso S. et al. Double-peak distribution of electron and ion emission profile during femtosecond laser ablation of metals // *Applied surface science*. – 2002. – V. 186. – №. 1. – P. 358-363.
63. Kaplan A., Lenner M., Palmer R. E. Emission of ions and charged clusters due to impulsive Coulomb explosion in ultrafast laser ablation of graphite // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – №. 7. – P. 073401.
64. Amoruso S., Bruzzese R., Wang X. Plume composition control in double pulse ultrafast laser ablation of metals // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95. – №. 25. – P. 251501.
65. Анисимов С. И., Капелиович Б. Л., Перельман Т. Л. Электронная эмиссия с поверхностей, облученных сверхкоротким лазерным импульсом // *ЖЭТФ*. – 1974. – Т. 66. – С. 776-781.
66. Wang X. Y. et al. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission // *Physical Review B*. – 1994. – V. 50. – №. 11. – P. 8016.
67. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172. – №. 3. – С. 301-333.
68. Wendelen W., Autrique D., Bogaerts A. Space charge limited electron emission from a Cu surface under ultrashort pulsed laser irradiation // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 96. – №. 5. – P. 051121.
69. Бежанов С. Г., Канавин А. П., Урюпин С. А. Термоэмиссия электронов при воздействии фемтосекундного лазерного импульса на мишень из золота // *Квантовая электроника*. – 2012. – Т. 42. – №. 5. – С. 447-452.
70. Бежанов С. Г. и др. Отражение пробного импульса и термоэмиссия электронов при нагреве пленки алюминия фемтосекундным импульсом лазерного излучения // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2015. – Т. 147. – №. 6. – С. 1087-1097.
71. Recoules V. et al. Effect of intense laser irradiation on the lattice stability of semiconductors and metals // *Physical review letters*. – 2006. – V. 96. – №. 5. – P. 055503.
72. Афанасьев Ю. В., Исаков В. А., Крохин О. Н. Гидродинамическая модель плазменной короны, образующейся при воздействии на мишень пучков заряженных частиц // *ЖЭТФ*. – 1981. – Т. 81. – С. 1714.
73. Liu J. M. et al. Phase transformation on and charged particle emission from a silicon crystal surface, induced by picosecond laser pulses // *Applied Physics Letters*. – 1981. – V. 39. – №. 9. – P. 755-757.
74. Ionin A. A., Kudryashov S. I., Seleznev L. V. Near-critical phase explosion promoting breakdown plasma ignition during laser ablation of graphite // *Physical Review E*. – 2010. – V. 82. – №. 1. – P. 016404.
75. Gamaly E. G. et al. Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics // *Physics of plasmas*. – 2002. – V. 9. – №. 3. – P. 949-957.
76. Иногамов Н. А., Жаховский В. В., Хохлов В. А. Динамика абляции в воду // *ЖЭТФ*. – 2018. – Т. 154. – №. 1(7). – С. 92-123.

77. Иногамов Н. А., Петров Ю. В. Теплопроводность металлов с горячими электронами //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 137. – №. 3. – С. 505-529.
78. Петров Ю. В. и др. Процессы переноса в металле с горячими электронами, возбужденными лазерным импульсом //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 104. – №. 6. – С. 446-454.
79. Fujimoto J. G. et al. Femtosecond laser interaction with metallic tungsten and nonequilibrium electron and lattice temperatures //Physical Review Letters. – 1984. – V. 53. – №. 19. – P. 1837.
80. Ferrini G. et al. Non-linear electron photoemission from metals with ultrashort pulses //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – V. 601. – №. 1-2. – P. 123-131.
81. Musumeci P. et al. Multiphoton photoemission from a copper cathode illuminated by ultrashort laser pulses in an rf photoinjector //Physical review letters. – 2010. – V. 104. – №. 8. – P. 084801.
82. Bulgakova N. M. et al. Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials //Physical Review B. – 2004. – V. 69. – №. 5. – P. 054102.
83. Yu P. Y., Cardona M. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties, 2nd updated ed. – 1999.
84. Palik E. D. Handbook of optical constants of solids. – 1997.
85. Mero M. et al. Scaling laws of femtosecond laser pulse induced breakdown in oxide films //Physical Review B. – 2005. – V. 71. – №. 11. – P. 115109.
86. Ахманов С. А. и др. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика //Успехи физ. наук. – 1985. – Т. 147. – №. 4. – С. 675-745.
87. Yoffa E. J. Dynamics of dense laser-induced plasmas //Physical review B. – 1980. – V. 21. – №. 6. – P. 2415.
88. Mao S. S. et al. Dynamics of femtosecond laser interactions with dielectrics //Applied Physics A. – 2004. – V. 79. – №. 7. – P. 1695-1709.
89. Krasavin A. V., Zayats A. V. Silicon-based plasmonic waveguides //Optics express. – 2010. – V. 18. – №. 11. – P. 11791-11799.
90. Shen Y. C. et al. Ultrabroadband terahertz radiation from low-temperature-grown GaAs photoconductive emitters //Applied physics letters. – 2003. – V. 83. – №. 15. – P. 3117-3119.
91. Urbanowicz A. et al. Terahertz emission from femtosecond laser excited Ge surfaces due to the electrical field-induced optical rectification //Physica B: Condensed Matter. – 2007. – V. 398. – №. 1. – P. 98-101.
92. Berggren K. F., Sernelius B. E. Band-gap narrowing in heavily doped many-valley semiconductors //Physical Review B. – 1981. – V. 24. – №. 4. – P. 1971.

93. Oshlies A., Godby R. W., Needs R. J. First-principles self-energy calculations of carrier-induced band-gap narrowing in silicon //Physical Review B. – 1992. – V. 45. – №. 23. – P. 13741.
94. Dargys A., Kundrotas J. Handbook on physical properties of Ge, Si, GaAs and InP. – Science and Encyclopedia Publ., 1994.
95. Reitze D. H. et al. Two-photon spectroscopy of silicon using femtosecond pulses at above-gap frequencies //JOSA B. – 1990. – V. 7. – №. 1. – P. 84-89.
96. Bristow A. D., Rotenberg N., Van Driel H. M. Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850–2200 nm //Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – №. 19. – P. 191104.104.
97. Roeterdink W. G., Juurlink L. B F., Vaughan O. P. H., Diez J. D., Bonn M., Kleyn A.W. Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of Si(111)//Applied Physics letters. – 2003. – V. 82. – №. 23. – P. 4190-4192.
98. Zhao X., Shin Y. C. Coulomb explosion and early plasma generation during femtosecond laser ablation of silicon at high laser fluence //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2013. – V. 46. – №. 33. – P. 335501.
99. Choi T. Y., Grigoropoulos C. P. Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon //Journal of applied physics. – 2002. – V. 92. – №. 9. – P. 4918-4925.
100. Hebeisen C. T. et al. Direct visualization of charge distributions during femtosecond laser ablation of a Si (100) surface //Physical Review B. – 2008. – V. 78. – №. 8. – P. 081403.
101. Sabbah A. J., Riffe D. M. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics //Physical Review B. – 2002. – V. 66. – №. 16. – P. 165217.
102. Rethfeld B. et al. Interaction of dielectrics with femtosecond laser pulses: application of kinetic approach and multiple rate equation //Applied Physics A. – 2010. – V. 101. – №. 1. – P. 19-25.
103. Kim A. M. T. et al. Ultrafast dynamics and phase changes in crystalline and amorphous GaAs //Physical Review B. – 2002. – V. 66. – №. 24. – P. 245203.
104. Ашитков С. И., Овчинников А. В., Агранат М. Б. Рекомбинация электронно-дырочной плазмы в кремнии при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2004. – Т. 79. – №. 11. – С. 657-659.
105. Агранат М. Б. и др. О механизме поглощения фемтосекундных лазерных импульсов при плавлении и абляции Si и GaAs //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2006. – Т. 83. – №. 11. – С. 592-595.
106. Bonse J. All-optical characterization of single femtosecond laser-pulse-induced amorphization in silicon //Applied Physics A. – 2006. – V. 84. – №. 1-2. – P. 63-66.
107. Young J. F., Van Driel H. M. Ambipolar diffusion of high-density electrons and holes in Ge, Si, and GaAs: Many-body effects //Physical Review B. – 1982. – V. 26. – №. 4. – P. 2147.

108. Chen J. K., Tzou D. Y., Beraun J. E. Numerical investigation of ultrashort laser damage in semiconductors //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2005. – V. 48. – №. 3-4. – P. 501-509.
109. Bogatyrev I. B. et al. Non-linear absorption of 1.3- μm wavelength femtosecond laser pulses focused inside semiconductors: finite difference time domain-two temperature model combined computational study //Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 110. – №. 10. – P. 103106.
110. Verburg P. C. et al. Two-temperature model for pulsed-laser-induced subsurface modifications in Si //Applied Physics A. – 2014. – V. 114. – №. 4. – P. 1135-1143.
111. Rämer A., Osmani O., Rethfeld B. Laser damage in silicon: Energy absorption, relaxation, and transport //Journal of Applied Physics. – 2014. – V. 116. – №. 5. – P. 053508.
112. Gan Y., Chen J. K. A hybrid method for integrated atomistic-continuum simulation of ultrashort-pulsed laser interaction with semiconductors //Computer Physics Communications. – 2012. – V. 183. – №. 2. – P. 278-284.
113. Shcheblanov N. S., Derrien T. J. Y., Itina T. E. Femtosecond laser interactions with semiconductor and dielectric materials //AIP Conference Proceedings. – AIP, 2012. – V. 1464. – №. 1. – P. 79-90.
114. Laporta V., Pietanza L. D., Colonna G. A Monte Carlo code for simulating soft X-ray absorption in pure and two-layer materials //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2011. – V. 636. – №. 1. – P. 67-73.
115. Ichibayashi T. et al. Ultrafast relaxation of highly excited hot electrons in Si: Roles of the L– X intervalley scattering //Physical Review B. – 2011. – V. 84. – №. 23. – P. 235210.
116. Zeiger H. J. et al. Theory for displacive excitation of coherent phonons //Physical Review B. – 1992. – V. 45. – №. 2. – P. 768.
117. Kuznetsov A. V., Stanton C. J. Theory of coherent phonon oscillations in semiconductors //Physical review letters. – 1994. – V. 73. – №. 24. – P. 3243.
118. Tangney P., Fahy S. Density-functional theory approach to ultrafast laser excitation of semiconductors: Application to the A 1 phonon in tellurium //Physical Review B. – 2002. – V. 65. – №. 5. – P. 054302.
119. Hunsche S. et al. Impulsive softening of coherent phonons in tellurium //Physical review letters. – 1995. – V. 75. – №. 9. – P. 1815.
120. Stampfli P., Bennemann K. H. Time dependence of the laser-induced femtosecond lattice instability of Si and GaAs: Role of longitudinal optical distortions //Physical Review B. – 1994. – V. 49. – №. 11. – P. 7299.
121. Emel'yanov V. I., Babak D. V. Ultrafast vibronic phase transitions induced in semiconductors by femtosecond laser pulses //Physics of the Solid State. – 1999. – V. 41. – №. 8. – P. 1338-1342.

122. Aydinli A. et al. Induced absorption in silicon under intense laser excitation: evidence for a self-confined plasma //Physical Review Letters. – 1981. – V. 46. – №. 25. – P. 1640.
123. Allen P. B. Empirical electron-phonon λ values from resistivity of cubic metallic elements //Physical Review B. – 1987. – V. 36. – №. 5. – P. 2920.
124. Каганов М. И., Лифшиц Е. М., Танатаров Л. В. Релаксация между электронами и решеткой //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1956. – Т. 31. – №. 2. – С. 232-237.
125. Li C. M., Sjodin T., Dai H. L. Photoexcited carrier diffusion near a Si (111) surface: Non-negligible consequence of carrier-carrier scattering //Physical Review B. – 1997. – V. 56. – №. 23. – P. 15252.
126. Combescot M. Hydrodynamics of a dense plasma created during laser annealing pulses //Physics Letters A. – 1981. – V. 85. – №. 5. – P. 308-312.
127. Xu X., Grigoropoulos C. P., Russo R. E. Measurement of solid-liquid interface temperature during pulsed excimer laser melting of polycrystalline silicon films //Applied physics letters. – 1994. – V. 65. – №. 14. – P. 1745-1747.
128. Sokolowski-Tinten K. et al. Two distinct transitions in ultrafast solid-liquid phase transformations of GaAs //Applied Physics A. – 1991. – V. 53. – №. 3. – С. 227-234.
129. Saeta P. et al. Ultrafast electronic disordering during femtosecond laser melting of GaAs //Physical review letters. – 1991. – V. 67. – №. 8. – P. 1023.
130. Bonse J. et al. Time-and space-resolved dynamics of ablation and optical breakdown induced by femtosecond laser pulses in indium phosphide //Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 103. – №. 5. – P. 054910.
131. Иногамов Н. А. и др. О нанотроле после воздействия ультракороткого лазерного импульса //ЖЭТФ. – 2008. – Т. 134. – №. 1. – С. 5.
132. Sokolowski-Tinten K. et al. Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces //High-Power Laser Ablation. – International Society for Optics and Photonics, 1998. – V. 3343. – P. 46-58.
133. Inogamov N. A. et al. Laser Acoustic Probing of Two-Temperature Zone Created by Femtosecond Pulse //Contributions to Plasma Physics. – 2011. – V. 51. – №. 4. – P. 367-374.
134. Shank C. V. et al., Femtosecond-Time-Resolved Surface Structural Dynamics of Optically Excited Silicon//Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 51. – P. 900.
135. Tom H. W. K., Aumiller G. D., Brito-Cruz C. H. Time-resolved study of laser-induced disorder of Si surfaces //Physical review letters. – 1988. – V. 60. – №. 14. – P. 1438.
136. Govorkov S. V. et al. Transient gratings and second-harmonic probing of the phase transformation of a GaAs surface under femtosecond laser irradiation //Physical Review B. – 1992. – V. 46. – №. 11. – P. 6864.

137. Gundrum B. C., Averback R. S., Cahill D. G. Time resolved measurements of melting and solidification in Si using third harmonic generation of light //Applied physics letters. – 2007. – V. 91. – №. 1. – P. 011906.
138. Chan W. L. et al. Dynamics of femtosecond laser-induced melting of silver //Physical Review B. – 2008. – V. 78. – №. 21. – P. 214107.
139. Siders C. W. et al. Detection of nonthermal melting by ultrafast X-ray diffraction //Science. – 1999. – V. 286. – №. 5443. – P. 1340-1342.
140. Sokolowski-Tinten K. et al. Femtosecond x-ray measurement of ultrafast melting and large acoustic transients //Physical Review Letters. – 2001. – V. 87. – №. 22. – P. 225701.
141. Enquist H. et al. Large acoustic transients induced by nonthermal melting of InSb //Physical review letters. – 2007. – V. 98. – №. 22. – P. 225502.
142. Lindenberg A. M. et al. X-ray diffuse scattering measurements of nucleation dynamics at femtosecond resolution //Physical review letters. – 2008. – V. 100. – №. 13. – P. 135502.
143. Nicoul M. et al. Picosecond acoustic response of a laser-heated gold-film studied with time-resolved x-ray diffraction //Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98. – №. 19. – P. 191902.
144. Johnson S. L. et al. Properties of liquid silicon observed by time-resolved X-ray absorption spectroscopy //Physical review letters. – 2003. – V. 91. – №. 15. – P. 157403.
145. Dorchie F. et al. Unraveling the solid-liquid-vapor phase transition dynamics at the atomic level with ultrafast X-ray absorption near-edge spectroscopy //Physical review letters. – 2011. – V. 107. – №. 24. – P. 245006.
146. Nüske R. et al. Time-resolved x-ray scattering from laser-molten indium antimonide //Review of scientific instruments. – 2010. – V. 81. – №. 1. – P. 013106.
147. Harb M. et al. Electronically driven structure changes of Si captured by femtosecond electron diffraction //Physical review letters. – 2008. – V. 100. – №. 15. – P. 155504.
148. Raman R. K. et al. Direct observation of optically induced transient structures in graphite using ultrafast electron crystallography //Physical review letters. – 2008. – V. 101. – №. 7. – P. 077401.
149. Carbone F. et al. Structural preablation dynamics of graphite observed by ultrafast electron crystallography //Physical review letters. – 2008. – V. 100. – №. 3. – P. 035501.
150. Miyamoto Y., Zhang H., Tománek D. Photoexfoliation of graphene from graphite: an Ab initio study //Physical review letters. – 2010. – V. 104. – №. 20. – P. 208302.
151. Beye M. et al. The liquid-liquid phase transition in silicon revealed by snapshots of valence electrons //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2010.
152. Sciaini G., Miller R. J. D. Femtosecond electron diffraction: heralding the era of atomically resolved dynamics //Reports on Progress in Physics. – 2011. – V. 74. – №. 9. – P. 096101.
153. <https://www.xfel.eu/>

154. Rethfeld B. et al. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation //Physical review B. – 2002. – V. 65. – №. 9. – P. 092103.
155. Bai X. M., Li M. Ring-diffusion mediated homogeneous melting in the superheating regime //Physical Review B. – 2008. – V. 77. – №. 13. – P. 134109.
156. Zhigilei L. V., Lin Z., Ivanov D. S. Atomistic modeling of short pulse laser ablation of metals: connections between melting, spallation, and phase explosion//The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – №. 27. – P. 11892-11906.
157. Wu C., Zhigilei L. V. Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations //Applied Physics A. – 2014. – V. 114. – №. 1. – P. 11-32.
158. Ivanov D. S., Zhigilei L. V. Kinetic limit of heterogeneous melting in metals //Physical review letters. – 2007. – V. 98. – №. 19. – P. 195701.
159. Leveugle E., Ivanov D. S., Zhigilei L. V. Photomechanical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamics study //Applied Physics A. – 2004. – V. 79. – №. 7. – P. 1643-1655.
160. Upadhyay A. K. et al. Ablation by ultrashort laser pulses: Atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold //Physical Review B. – 2008. – V. 78. – №. 4. – P. 045437.
161. Debenedetti P. G. // Metastable liquids: concepts and principles. – Princeton University Press, 1996.
162. Herrmann R. F. W., Gerlach J., Campbell E. E. B. Ultrashort pulse laser ablation of silicon: an MD simulation study //Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1998. – V. 66. – №. 1. – P. 35-42.
163. Sokolowski-Tinten K. et al. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation //Physical Review B. – 1998. – V. 58. – №. 18. – P. R11805.
164. Hwang D. J., Grigoropoulos C. P., Choi T. Y. Efficiency of silicon micromachining by femtosecond laser pulses in ambient air //Journal of applied physics. – 2006. – V. 99. – №. 8. – P. 083101.
165. Lee S., Yang D., Nikumb S. Femtosecond laser micromilling of Si wafers //Applied Surface Science. – 2008. – V. 254. – №. 10. – P. 2996-3005.
166. Bucksbaum P. H., Bokor J. Rapid melting and regrowth velocities in Silicon heated by ultraviolet picosecond laser pulses //Physical review letters. – 1984. – V. 53. – №. 2. – P. 182.
167. Downer M. C., Shank C. V. Ultrafast heating of silicon on sapphire by femtosecond optical pulses //Physical review letters. – 1986. – V. 56. – №. 7. – P. 761.
168. Heine V., Van Vechten J. A. Effect of electron-hole pairs on phonon frequencies in Si related to temperature dependence of band gaps //Physical Review B. – 1976. – V. 13. – №. 4. – P. 1622.
169. Biswas R., Ambegaokar V. Phonon spectrum of a model of electronically excited silicon //Physical Review B. – 1982. – V. 26. – №. 4. – P. 1980.

170. Combescot M., Bok J. Instability of the electron-hole plasma in silicon //Physical Review Letters. – 1982. – V. 48. – №. 20. – P. 1413.
171. Копяев Ю. В., Меняйленко В. В., Молотков С. Н. Неравновесные фазовые переходы в ковалентных полупроводниках под воздействием лазерного излучения//ФТТ. – 1985. – Т. 27. – С. 3288.
172. Govorkov S. V., Emel'yanov V. I., Shumay I. L. Nonequilibrium Phase Transition to the Centrosymmetric Crystalline State in GaAs under Femtosecond Laser Excitation //Laser Physics. – 1992. – V. 2. – №. 1. – P. 77-81.
173. Sarma S. D., Senna J. R. Electron-hole plasma-driven phonon renormalization in highly photoexcited GaAs //Physical Review B. – 1994. – V. 49. – №. 4. – P. 2443.
174. Emel'yanov V. I., Babak D. V. Ultrafast vibronic phase transitions induced in semiconductors by femtosecond laser pulses //Physics of the Solid State. – 1999. – V. 41. – №. 8. – P. 1338-1342.
175. Oboňa J. V. et al. Modification of Cu surface with picosecond laser pulses //Applied surface science. – 2014. – V. 303. – P. 118-124.
176. Wagner R., Gottmann J., Horn A., Kreutz E.W. Subwavelength ripple formation induced by tightly focused femtosecond laser radiation//Applied Surface Science. – 2006. – V. 252. – P. 8576-8579.
177. Бежанов С. Г., Канавин А. П., Урюпин С. А. Тепловая абляция пленки алюминия при поглощении фемтосекундного импульса лазерного излучения //Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46. – №. 2. – С. 119-124.
178. Makin V. S., Pestov Y. I., Makin R. S. Surface nanogratings of abnormal orientation in universal polariton model of laser-induced damage of condensed media //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – V. 737. – №. 1. – P. 012014.
179. Makin V. S., Logacheva E. I., Makin R. S. Localized surface plasmon polaritons and nonlinear overcoming of the diffraction optical limit //Optics and Spectroscopy. – 2016. – V. 120. – №. 4. – P. 610-614.
180. Завестовская И. Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов //Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – №. 11. – С. 942-954.
181. Savolainen J. M., Christensen M. S., Balling P. Material swelling as the first step in the ablation of metals by ultrashort laser pulses //Physical Review B. – 2011. – V. 84. – №. 19. – P. 193410.
182. Kuchmizhak A. et al. On-fly femtosecond-laser fabrication of self-organized plasmonic nanotextures for chemo-and biosensing applications //ACS applied materials & interfaces. – 2016. – V. 8. – №. 37. – P. 24946-24955.
183. Pavlov D. et al. Ultrafast laser printing of self-organized bimetallic nanotextures for multi-wavelength biosensing //Scientific reports. – 2018. – V. 8. – №. 1. – P. 16489.

184. Batani D. et al. Ablation pressure scaling at short laser wavelength //Physical Review E. – 2003. – V. 68. – №. 6. – P. 067403.
185. Ашитков С. И. и др. Реализация предельных значений объемной и сдвиговой прочности железа при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2013. – Т. 98. – №. 7. – С. 439-444.
186. Ашитков С. И. и др. Прочность жидкого олова в условиях предельно высоких скоростей деформации при фемтосекундном лазерном воздействии //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 103. – №. 8. – С. 611-616.
187. Ашитков С. И. и др. Механические и оптические свойства ванадия под действием ударных нагрузок пикосекундного диапазона //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 101. – №. 4. – С. 294-299.
188. Скрипов В. П. Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии. – Атомиздат, 1980.
189. Быковский Ю. А., Неволин В. Н. Лазерная масс-спектрометрия. – 1985.
190. Прохоров А. М., Анисимов С. И., Пашинин П. П. Лазерный термоядерный синтез //Успехи физических наук. – 1976. – Т. 119. – №. 7. – С. 401-424.
191. Анисимов С. И., Прохоров А. М., Фортов В. Е. Применение мощных лазеров для исследования вещества при сверхвысоких давлениях //Успехи физических наук. – 1984. – Т. 142. – №. 3. – С. 395-434.
192. Канель Г. И. и др. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. – М. : Янус-К, 1996.
193. Красюк И. К. и др. Изучение теплофизических и механических свойств вещества в экстремальных условиях //Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. – №. 7. – С. 593-608.
194. Канель Г. И., Фортов В. Е., Разоренов С. В. Ударные волны в физике конденсированного состояния //Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – №. 8. – С. 809-830.
195. Von der Linde D., Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J. Laser–solid interaction in the femtosecond time regime //Applied Surface Science. – 1997. – V. 109. – P. 1-10.
196. Temnov V. V. et al. Ultrafast imaging interferometry at femtosecond-laser-excited surfaces //JOSA B. – 2006. – V. 23. – №. 9. – P. 1954-1964.
197. Анисимов С. И. и др. Разрушение твердой пленки в результате действия ультракороткого лазерного импульса //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2003. – Т. 77. – №. 11. – С. 731-736.
198. Жаховский В. В., Иногамов Н. А., Нишихара К. Новый механизм формирования нанорельефа поверхности, облученной фемтосекундным лазерным импульсом //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 87. – №. 8. – С. 491-496.

199. Paltauf G., Schmidt-Kloiber H. Microcavity dynamics during laser-induced spallation of liquids and gels // *Applied Physics A*. – 1996. – V. 62. – №. 4. – P. 303-311.
200. Kim D., Ye M., Grigoropoulos C. P. Pulsed laser-induced ablation of absorbing liquids and acoustic-transient generation // *Applied Physics A*. – 1998. – V. 67. – №. 2. – P. 169-181.
201. Kudryashov S. I. et al. Laser ablation of optically thin absorbing liquid layer predeposited onto a transparent solid substrate // *Journal of applied physics*. – 2006. – V. 100. – P. 056103.
202. Kudryashov S. I., Allen S. D. Plume optical transmission studies of a thin 2-propanol layer lifting off from a laser-heated Si substrate // *Applied Physics A*. – 2004. – V. 79. – №. 7. – P. 1737-1739.
203. Lang F., Leiderer P., Georgiou S. Phase transition dynamics measurements in superheated liquids by monitoring the ejection of nanometer-thick films // *Applied physics letters*. – 2004. – V. 85. – №. 14. – P. 2759-2761.
204. Kudryashov S. I., Allen S. D. Photoacoustic study of explosive boiling of a 2-propanol layer of variable thickness on a KrF excimer laser-heated Si substrate // *Journal of applied physics*. – 2004. – V. 95. – №. 10. – P. 5820-5827.
205. Kudryashov S. I., Allen S. D. Optical transmission measurements of explosive boiling and liftoff of a layer of micron-scale water droplets from a KrF laser-heated Si substrate // *Journal of applied physics*. – 2003. – V. 93. – №. 7. – P. 4306-4308.
206. Kudryashov S. I., Allen S. D. Submicrosecond dynamics of water explosive boiling and lift-off from laser-heated silicon surfaces // *Journal of applied physics*. – 2006. – V. 100. – №. 10. – P. 104908.
207. Kudryashov S. I., Lyon K., Allen S. D. Photoacoustic study of relaxation dynamics in multibubble systems in laser-superheated water // *Physical Review E*. – 2006. – V. 73. – №. 5. – P. 055301.
208. Kudryashov S. I., Lyon K., Allen S. D. Nanosecond near-spinodal homogeneous boiling of water superheated by a pulsed CO₂ laser // *Physical Review E*. – 2007. – V. 75. – №. 3. – P. 036313.
209. Ionin A. A. et al. Direct femtosecond laser fabrication of antireflective layer on GaAs surface // *Applied Physics B*. – 2013. – V. 111. – №. 3. – P. 419-423.
210. Заярный Д. А. и др. Наномасштабные процессы кипения при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции золотых пленок // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2015. – Т. 101. – №. 6. – С. 428-432.
211. Sokolowski-Tinten K. et al. Dynamics of femtosecond-laser-induced ablation from solid surfaces // *High-Power Laser Ablation*. – International Society for Optics and Photonics, 1998. – V. 3343. – P. 46-58.
212. Sokolowski-Tinten K. et al. Springer Series in Chemical Physics 66, 425. – 2000.
213. Zeng X. et al. Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon // *Applied Physics A*. – 2005. – V. 80. – №. 2. – P. 237-241.

214. Седов Л. И. Методы подобия и размерности в механике. – Гостехиздат, 1954.
215. Зельдович Б., Райзер Ю. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – Рипол Классик, 2013.
216. Leguay P. M. et al. Ultrafast short-range disordering of femtosecond-laser-heated warm dense aluminum //Physical review letters. – 2013. – V. 111. – №. 24. – P. 245004.
217. Cho B. I. et al. Electronic structure of warm dense copper studied by ultrafast x-ray absorption spectroscopy //Physical Review Letters. – 2011. – V. 106. – №. 16. – P. 167601.
218. Oguri K. et al. Dynamical study of femtosecond-laser-ablated liquid-aluminum nanoparticles using spatiotemporally resolved X-ray-absorption fine-structure spectroscopy //Physical review letters. – 2007. – V. 99. – №. 16. – P. 165003.
219. Иногамов Н. А. и др. Сверхупругость и распространение ударных волн в кристаллах //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 93. – №. 4. – С. 245-251.
220. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media //Physics reports. – 2007. – V. 441. – №. 2-4. – P. 47-189.
221. Bruschi L., Santini M., Torzo G. Resonant electron attachment to oxygen molecules in dense helium gas //Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics. – 1984. – V. 17. – №. 6. – P. 1137.
222. Ионин А. А. и др. Множественная филаментация мощных фемтосекундных лазерных импульсов в воздухе //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 90. – №. 6. – С. 467-472.
223. Mannion P. T. et al. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air //Applied surface science. – 2004. – V. 233. – №. 1-4. – P. 275-287.
224. Ralchenko Y. et al. NIST Atomic Spectra Database (Version 3.0). – 2005. – <http://physics.nist.gov/asd3>.
225. Kudryashov S. I. et al. Acoustic monitoring of microplasma formation and filamentation of tightly focused femtosecond laser pulses in silica glass //Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – №. 10. – P. 101916.
226. Григорьев И. С., Мейлихов В. З. Физические величины. Справочник/Под ред. ИС Григорьева, ВЗ Мейлихова //М.: Энергоатомиздат. – 1991.
227. Rethfeld B. et al. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation //Physical Review B. – 2002. – V. 65. – №. 21. – P. 214303.
228. Heavens O. S. Optical properties of thin solid films. – Courier Corporation, 1991.
229. Kudryashov S. I. et al. Nanochannels fabricated by high-intensity femtosecond laser pulses on dielectric surfaces //Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91. – №. 14. – P. 141111.

230. Milchberg H. M. et al. Resistivity of a simple metal from room temperature to 10^6 K //Physical review letters. – 1988. – V. 61. – №. 20. – P. 2364.
231. DuBridge L. A. A Further experimental test of Fowler's theory of photoelectric emission //Physical Review. – 1932. – V. 39. – №. 1. – P. 108.
232. DuBridge L. A. Theory of the energy distribution of photoelectrons //Physical Review. – 1933. – V. 43. – №. 9. – P. 727.
233. Yen R., Liu J., Bloembergen N. Thermally assisted multiphoton photoelectric emission from tungsten //Optics Communications. – 1980. – V. 35. – №. 2. – P. 277-282.
234. Bulgakova N. M. et al. Modeling of residual thermal effect in femtosecond laser ablation of metals: role of a gas environment //Applied Physics A. – 2008. – V. 92. – №. 4. – P. 883.
235. Bulgakova N. M., Bulgakov A. V., Bobrenok O. F. Double layer effects in laser-ablation plasma plumes //Physical Review E. – 2000. – V. 62. – №. 4. – P. 5624.
236. Aguayo A., Murrieta G., De Coss R. Elastic stability and electronic structure of fcc Ti, Zr, and Hf: a first-principles study //Physical Review B. – 2002. – V. 65. – №. 9. – P. 092106.
237. Nathala C. S. R. et al. Experimental study of fs-laser induced sub-100-nm periodic surface structures on titanium //Optics Express. – 2015. – V. 23. – №. 5. – P. 5915-5929.
238. Kudryashov S. I. et al. Dynamic polarization flip in nanoripples on photoexcited Ti surface near its surface plasmon resonance //Optics letters. – 2015. – V. 40. – №. 21. – P. 4967-4970.
239. Kudryashov S. I. et al. Broad-range ultrafast all-optical red-shifting of EUV surface plasmons: Proof-of-principle and advanced surface nanotexturing in aluminum //Applied Surface Science. – 2019. – V. 471. – P. 23-27.
240. Ионин А. А. и др. Электронная эмиссия и сверхбыстрое низкопороговое плазмообразование при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции поверхности материалов //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 101. – №. 5. – С. 336-341.
241. Ionin A. A. et al. Ultrafast femtosecond laser ablation of graphite //Laser Physics Letters. – 2015. – V. 12. – №. 7. – P. 075301.
242. Misochko O. V. et al. Effect of intense chirped pulses on the coherent phonon generation in Te //Applied physics letters. – 2007. – V. 90. – №. 7. – P. 071901.
243. Landolt-Bornstein, *Numerical data and functional relationships in science and technology*, New Series, V. III 41, Semiconductors C: Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I, Editor: O. Madelung, (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
244. Peierls R. E. Quantum Theory of Solids. Oxford Univ. Press London. – 1955.
245. Cerdeira F., Cardona M. Effect of carrier concentration on the Raman frequencies of Si and Ge //Physical Review B. – 1972. – V. 5. – №. 4. – P. 1440.

246. Melnikov A. A., Misochko O. V., Chekalin S. V. Generation of coherent phonons in bismuth by ultrashort laser pulses in the visible and NIR: Displacive versus impulsive excitation mechanism //Physics Letters A. – 2011. – V. 375. – №. 19. – P. 2017-2022.
247. Dekorsy T. et al. Emission of submillimeter electromagnetic waves by coherent phonons //Physical review letters. – 1995. – V. 74. – №. 5. – P. 738.
248. Taylor P. L. Quantum approach to the solid state. – 1970.
249. Landau R. H. Quantum mechanics II: a second course in quantum theory. – John Wiley & Sons, 2008.
250. Pankove J. I. Optical processes in semiconductors. – Courier Corporation, 1975.
251. Graves J. S., Allen R. E. Response of GaAs to fast intense laser pulses //Physical Review B. – 1998. – V. 58. – №. 20. – P. 13627.
252. Мельников А. А., Мисочко О. В., Чекалин С. В. Исследование когерентных фононов в висмуте при зондировании фемтосекундными лазерными и рентгеновскими импульсами //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 89. – №. 3. – С. 148-152.
253. Миронов Б. Н. и др. Прямое наблюдение генерации когерентных оптических фононов в тонких пленках сурьмы методом фемтосекундной электронной дифракции //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 103. – №. 8. – С. 597-601.
254. Миронов Б. Н. и др. Наблюдение когерентных оптических фононов, возбужденных фемтосекундным лазерным излучением в пленках Sb, методом сверхбыстрой электронной дифракции //Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2017. – Т. 151. – №. 3. – С. 494-502.
255. Kadlec F., Němec H., Kužel P. Optical two-photon absorption in GaAs measured by optical-pump terahertz-probe spectroscopy //Physical Review B. – 2004. – V. 70. – №. 12. – P. 125205.
256. Saissy A. et al. Absolute measurement of the 1.06 μm two-photon absorption coefficient in GaAs //Applied physics. – 1978. – V. 15. – №. 1. – P. 99-102.
257. Callan J. P. et al. Universal dynamics during and after ultrafast laser-induced semiconductor-to-metal transitions //Physical Review B. – 2001. – V. 64. – №. 7. – P. 073201.
258. Sokolowski-Tinten K. et al. Dynamics of ultrafast phase changes in amorphous GeSb films //Physical review letters. – 1998. – V. 81. – №. 17. – P. 3679.
259. Becker P. C. et al. Femtosecond photon echoes from band-to-band transitions in GaAs //Physical review letters. – 1988. – V. 61. – №. 14. – P. 1647.
260. Bigot J. Y. et al. Two-dimensional carrier-carrier screening in a quantum well //Physical review letters. – 1991. – V. 67. – №. 5. – P. 636.

261. Landau L. D., Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P. Statistical Physics (Course of Theoretical Physics, Volume 5) //3rd. Edition. – 1980.
262. Thomsen C. et al. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses //Physical Review B. – 1986. – V. 34. – №. 6. – P. 4129.
263. Anastassakis E., Cardona M. Internal Strains and Raman-Active Optical Phonons //physica status solidi (b). – 1981. – V. 104. – №. 2. – P. 589-600.
264. Kobayashi K. L. I. et al. Carrier-concentration-dependent phase transition in SnTe //Physical Review Letters. – 1976. – V. 37. – №. 12. – P. 772.
265. Cho G. C., Kütt W., Kurz H. Subpicosecond time-resolved coherent-phonon oscillations in GaAs //Physical review letters. – 1990. – V. 65. – №. 6. – P. 764.
266. Hase M. et al. Ultrafast carrier and plasmon-phonon dynamics in ion-irradiated n-GaAs //Applied physics letters. – 2003. – V. 82. – №. 21. – P. 3668-3670.
267. Misochko O. V., Hase M., Kitajima M. Phonon autoecho in bismuth and antimony single crystals //Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. – 2003. – V. 78. – №. 2. – P. 75-79.
268. Marchetti S., Martinelli M., Simili R. The InSb Auger recombination coefficient derived from the IR-FIR dynamical plasma reflectivity //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. – №. 33. – P. 7363.
269. Marchetti S., Martinelli M., Simili R. The Auger recombination coefficient in InAs and GaSb derived from the infrared dynamical plasma reflectivity //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2002. – V. 14. – №. 13. – P. 3653.
270. Anikeev S. et al. Measurement of the Auger recombination rate in p-type 0.54 eV GaInAsSb by time-resolved photoluminescence //Applied physics letters. – 2003. – V. 83. – №. 16. – P. 3317-3319.
271. Strauss U., Rühle W. W., Köhler K. Auger recombination in intrinsic GaAs //Applied Physics Letters. – 1993. – V. 62. – №. 1. – P. 55-57.
272. Reinhart F. K. Direct determination of the free-carrier injection density, the free-carrier absorption, and the recombination factors in double heterostructure diodes by optical phase measurements. Part III //Journal of applied physics. – 2005. – V. 97. – №. 12. – P. 123536.
273. Apostolova T. T. et al. Self-limited ionization in bandgap renormalized GaAs at high femtosecond laser intensities //Optical Engineering. – 2012. – V. 51. – №. 12. – P. 121808.
274. Danilov P. A. et al. Silicon as a virtual plasmonic material: Acquisition of its transient optical constants and the ultrafast surface plasmon-polariton excitation //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 147. – №. 6. – С. 1098-1112.
275. Polyakov D. S., Yakovlev E. B. Influence of the effect of two-photon interband absorption saturation on the photoexcitation of monocrystalline Si by intense femtosecond laser pulse //Optical and Quantum Electronics. – 2018. – V. 50. – №. 6. – P. 235.

276. Дюкин Р. В. и др. Электрофизические явления при фемтосекундных воздействиях лазерного излучения на полупроводники //Оптический журнал. – 2011. – Т. 78. – №. 2. – С. 8-13.
277. Дюкин Р. В. и др. Динамика диэлектрической проницаемости полупроводника при фемтосекундном лазерном воздействии //Оптический журнал. – 2011. – Т. 78. – №. 8. – С. 118-124.
278. Park H., Zuo J. M. Direct measurement of transient electric fields induced by ultrafast pulsed laser irradiation of silicon //Applied Physics Letters. – 2009. – V. 94. – №. 25. – P. 251103.
279. Hada M. et al. Cold ablation driven by localized forces in alkali halides //Nature communications. – 2014. – V. 5. – P. 3863.
280. Block A. et al. Tracking ultrafast hot-electron diffusion in space and time by ultrafast thermomodulation microscopy //arXiv preprint arXiv:1809.10591. – 2018.
281. Агранат М. Б. и др. Тепловое излучение горячих электронов металла //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 101. – №. 9. – С. 671-676.
282. Korte F. et al. Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses //Applied Physics A. – 2003. – V. 77. – №. 2. – P. 229-235.
283. Stuart B. C. et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics //Physical review B. – 1996. – V. 53. – №. 4. – P. 1749.
284. Lenzner M. et al. Femtosecond optical breakdown in dielectrics //Physical review letters. – 1998. – V. 80. – №. 18. – P. 4076.
285. Li M. et al. Ultrafast electron dynamics in femtosecond optical breakdown of dielectrics //Physical review letters. – 1999. – V. 82. – №. 11. – P. 2394.
286. Du D. et al. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7 ns to 150 fs //Applied physics letters. – 1994. – V. 64. – №. 23. – P. 3071-3073.
287. Le Harzic R. et al. Pulse width and energy influence on laser micromachining of metals in a range of 100 fs to 5 ps //Applied Surface Science. – 2005. – V. 249. – №. 1-4. – P. 322-331.
288. <http://www.coherent.com/Products/index.cfm?2074/SUPER-RAPID-HE>.
289. <http://www.faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling/>.
290. Carpena E. et al. Dynamics of electron-magnon interaction and ultrafast demagnetization in thin iron films //Physical Review B. – 2008. – V. 78. – №. 17. – P. 174422.
291. S.I. Anisimov, V.A. Khokhlov, *Instabilities in Laser-Matter Interaction*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
292. Самохин А. А. Фазовые переходы первого рода при действии лазерного излучения на поглощающие конденсированные среды //Тр. ИОФАН. – 1988. – Т. 13. – С. 3-98.

293. Ионин А. А. и др. Наномасштабная кавитационная неустойчивость поверхности расплава вдоль штрихов одномерных решеток нанорельефа на поверхности алюминия // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 94. – №. 4. – С. 289-292.
294. Girardeau-Montaut J. P. et al. Aluminium electron-phonon relaxation-time measurement from subpicosecond nonlinear single-photon photoelectric emission at 248 nm // Applied Physics A. – 1996. – V. 62. – №. 1. – P. 3-6.
295. Hohlfeld J. et al. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals // Chemical Physics. – 2000. – V. 251. – №. 1-3. – P. 237-258.
296. Fletcher N. H. The high current limit for semiconductor junction devices // Proceedings of the IRE. – 1957. – V. 45. – №. 6. – P. 862-872.
297. Fauchet P. M. et al. Initial stages of trapping in a-Si: H observed by femtosecond spectroscopy // Physical review letters. – 1986. – V. 57. – №. 19. – P. 2438.
298. Uhd Jepsen P. et al. Ultrafast carrier trapping in microcrystalline silicon observed in optical pump-terahertz probe measurements // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79. – №. 9. – P. 1291-1293.
299. Liao N. M. et al. Raman study of a-Si: H films deposited by PECVD at various silane temperatures before glow-discharge // Applied Physics A. – 2008. – V. 91. – №. 2. – P. 349-352.
300. Redfield D., Bube R. H. Photo-induced defects in semiconductors. – Cambridge University Press, 2006. – Т. 4.
301. Шварев К.М., Баум Б.А., Гельд П.В. Оптические свойства жидкого кремния // ФТТ. – 1974. – Т.16. – С. 3246.
302. Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – №. 6. – С. 619-638.
303. Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении // М.: Металлургия. – 1988. – Т. 1.
304. Keita N. M., Steinemann S. Sound velocity in liquid silicon // Physics Letters A. – 1979. – V. 72. – №. 2. – P. 153-154.
305. Cavalleri A. et al. Ultrafast x-ray measurement of laser heating in semiconductors: Parameters determining the melting threshold // Physical Review B. – 2001. – V. 63. – №. 19. – P. 193306.
306. Gusev V. E., Karabutov A. A. Laser Optoacoustics AIP // New York. – 1993.
307. Kozhemyakin G. N. Influence of ultrasonic vibrations on the growth of semiconductor single crystals // Ultrasonics. – 1998. – V. 35. – №. 8. – P. 599-604.
308. Orekhov N. D., Stegailov V. V. Graphite melting: atomistic kinetics bridges theory and experiment // Carbon. – 2015. – V. 87. – P. 358-364.
309. Shirk M. D., Molian P. A. Ultra-short pulsed laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite // Carbon. – 2001. – V. 39. – №. 8. – P. 1183-1193.

310. Lenner M. et al. Ultrafast laser ablation of graphite //Physical Review B. – 2009. – V. 79. – №. 18. – P. 184105.
311. Ashitkov S. I. et al. Ultrafast structural transformations in graphite //Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т. 75. – №. 2. – С. 96-99.
312. Nishioka K., Nasu K. Early-stage real-time dynamics of interlayer s p 3-bond formation by visible-light irradiation of graphite //Physical Review B. – 2009. – V. 80. – №. 23. – P. 235420.
313. Sano T. et al. Femtosecond laser-driven shock synthesis of hexagonal diamond from highly oriented pyrolytic graphite //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2009. – V. 165. – №. 1. – P. 012019.
314. Sciaini G., Miller R. J. D. Femtosecond electron diffraction: heralding the era of atomically resolved dynamics //Reports on Progress in Physics. – 2011. – V. 74. – №. 9. – P. 096101.
315. Кудряшов С.И., Термодинамические характеристики метастабильного равновесия «жидкость-пар» при лазерном испарении поликристаллического графита: дис. – (Москва, 1999), 1999.
316. Coleburn N. L. Compressibility of pyrolytic graphite //The Journal of Chemical Physics. – 1964. – V. 40. – №. 1. – P. 71-77.
317. Yoshimoto N. et al. Sound velocity measurements of molten germanium //Japanese journal of applied physics. – 1996. – V. 35. – №. 5R. – P. 2754.
318. Ионин А. А. и др. Динамика откольной абляции поверхности GaAs под действием фемтосекундных лазерных импульсов //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 94. – №. 10. – С. 816-822.
319. Krishnan S., Nordine P. C. Optical properties of liquid aluminum in the energy range 1.2–3.5 eV //Physical Review B. – 1993. – V. 47. – №. 18. – P. 11780.
320. Ohse R. W., Tippelskirch H. The critical constants of the elements and of some refractory materials with high critical temperatures //High Temperatures-High Pressures. – 1977. – V. 9. – №. 4. – P. 367-385.
321. Быковский Н. Е. и др. Скачок пропускания тонкого слоя алюминия при лазерной абляции //Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46. – №. 2. – С. 128-132.
322. Быковский Н. Е., Сенатский Ю.В. О механизме формирования интерференционных колец в области абляции с поверхности конденсированных сред при облучении их фемтосекундными лазерными импульсами//ФТТ. – 2018. – Т. 60. – №. 2. – С. 396.
323. Батанов В. А. и др. Испарение металлических мишеней мощным оптическим излучением //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1972. – Т. 63. – №. 2. – С. 8.
324. Sano T. et al. Femtosecond laser driven shock synthesis of the high-pressure phase of iron //Applied surface science. – 2005. – V. 247. – №. 1-4. – P. 571-576.

325. Smith M. J. et al. The origins of pressure-induced phase transformations during the surface texturing of silicon using femtosecond laser irradiation //Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – №. 8. – P. 083518.
326. Kolobov Y. R. et al. Structural transformation and residual stresses in surface layers of $\alpha+\beta$ titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses //Applied Physics A. – 2015. – V. 119. – №. 1. – P. 241-247.
328. Yang J. et al. Ablation of metallic targets by high-intensity ultrashort laser pulses //Physical Review B. – 2007. – V. 76. – №. 16. – P. 165430.
328. Colombier J. P. et al. High shock release in ultrafast laser irradiated metals: Scenario for material ejection //Physical Review B. – 2007. – V. 75. – №. 10. – P. 104105.
329. Huang L. et al. Measurement of transit time for femtosecond-laser-driven shock wave through aluminium films by ultrafast microscopy //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – V. 42. – №. 4. – P. 045502.
330. Puska M. J., Lanki P., Nieminen R. M. Positron affinities for elemental metals //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1989. – V. 1. – №. 35. – P. 6081.
331. Ageev E. I. et al. Double-pulse femtosecond laser peening of aluminum alloy AA5038: Effect of inter-pulse delay on transient optical plume emission and final surface micro-hardness //Applied Physics Letters. – 2016. – V. 109. – №. 21. – P. 211902.
332. Жаховский В. В., Иногамов Н. А. Упруго-пластические явления в ультракоротких ударных волнах //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 92. – №. 8. – С. 574-579.
333. Агеев Э. И. и др. Контактная и бесконтактная ультразвуковая диагностика ударных волн при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции поверхности титана //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2015. – Т. 102. – №. 10. – С. 785-789.
334. Агранат М. Б. и др. Прочностные свойства расплава алюминия в условиях экстремально высоких темпов растяжения при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2010. – Т. 91. – №. 9. – С. 517-523.
335. Berthe L. et al. Shock waves from a water-confined laser-generated plasma //Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 82. – №. 6. – P. 2826-2832.
336. Wu B., Tao S., Lei S. Numerical modeling of laser shock peening with femtosecond laser pulses and comparisons to experiments //Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – №. 13. – P. 4376-4382.