

СВЕРХБЫСТРОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ ПЛАВЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

© 2004 г. Б. Ретфельд*, канд. физ.-мат. наук; В. В. Темнов*, магистр физики;
К. Соколовски-Тинтен*, канд. физ.-мат. наук; П. Цу*, канд. физ.-мат. наук;
Д. фон дер Линде*, профессор; С. И. Анисимов**, чл.-корр. РАН;
С. И. Ашитков***, канд. физ.-мат. наук; М. Б. Агранат***, доктор физ.-мат. наук

* Институт экспериментальной физики, Университет Дюисбург-Эссен, Германия

** Институт теоретической физики им Л.Д. Ландау РАН, Московская обл., г. Черноголовка

*** Институт теплофизики экстремальных состояний РАН, Москва

E-mail: brf@ILP.Physik.Uni-Essen.DE

Гомогенное образование зародышей (нуклеация) рассматривается в качестве механизма сверхбыстрого термического плавления твердых тел под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов. На основе классической теории нуклеации показано, что при высокой степени перегрева твердого тела процесс плавления определяется в большей степени временем нагрева кристаллической решетки в результате электрон-фононного взаимодействия, чем кинетикой нуклеации. Таким образом, процесс плавления может быть завершен в течение нескольких пикосекунд. Это время, с одной стороны, меньше характерного времени гетерогенного поверхностного плавления, а с другой стороны – больше времени возможного сверхбыстрого нетермического плавления. Экспериментальные данные о динамике плавления теллура, полученные методом поляризационной микроскопии с фемтосекундным временным разрешением, подтверждают возможность сверхбыстрого термического плавления.

Коды OCIS: 320.7130.

Поступила в редакцию 29.12.2003.

Ультракороткие лазерные импульсы служат уникальным инструментом для исследования свойств материи в экстремальных условиях. В частности, в последние годы проявился большой интерес к изучению лазерно-индуцированных фазовых переходов. Природа плавления, т. е. переход вещества из твердотельной фазы в жидкую, является одним из фундаментальных вопросов физики твердого тела. Классическая статическая теория исследует предел так называемого метастабильного перегрева [1–7]. Применение сверхкоротких лазерных импульсов позволяет кратковременно возбуждать состояния с гораздо более высокой степенью перегрева [8, 9]. Важный вопрос при исследовании лазерно-индуцированного плавления касается времени, которое необходимо для перехода из упорядоченного кристаллического состояния в неупорядоченное жидкое состояние.

Под воздействием сверхкоротких лазерных импульсов в кристалле первоначально возникает сильно неравновесное состояние, так как излучение в основном поглощается свободными электронами, в то время как решетка остается холодной [10, 11]. В металлах всегда есть свободные электроны, способные поглощать, в то время как в полупроводниках и диэлектриках электроны генерируются в результате воздействия самого лазерного импульса. Время последующего нагрева фононной подсистемы зависит от свойств материала и лежит в пикосекундном диапазоне [11, 12]. Очень высокие скорости

нагрева решетки (порядка нескольких сотен градусов за пикосекунду) могут быть легко достигнуты при использовании лазерных импульсов достаточно высокой мощности. В течение нескольких пикосекунд кристалл может быть нагрет до температур, существенно превышающих температуру плавления T_m . В качестве примера мы рассчитали температуру электронов и температуру решетки в зависимости от координат и времени, используя двухтемпературную модель [11, 13]. Результаты численного моделирования с использованием кинетических уравнений подтвердили применимость двухтемпературной модели в случае возбуждения образца интенсивными сверхкороткими лазерными импульсами [14]. На рис. 1 показана временная зависимость температуры решетки на поверхности золота под действием гауссова импульса с длительностью 1 пс и пиковой интенсивностью порядка 10^{12} Вт/см². Данные интенсивность и длительность импульса соответствуют плотности энергии примерно 1 Дж/см², несколько превышающей порог абляции. Из рис. 1 следует, что лишь спустя несколько пикосекунд после возбуждения достигается сильный перегрев металла, т. е. температура решетки существенно превышает температуру плавления.

Время плавления при лазерном нагреве сильно зависит от физической природы процесса плавления. В обычных условиях кристалл начинает плавиться с поверхности, так как барьер гетерогенной

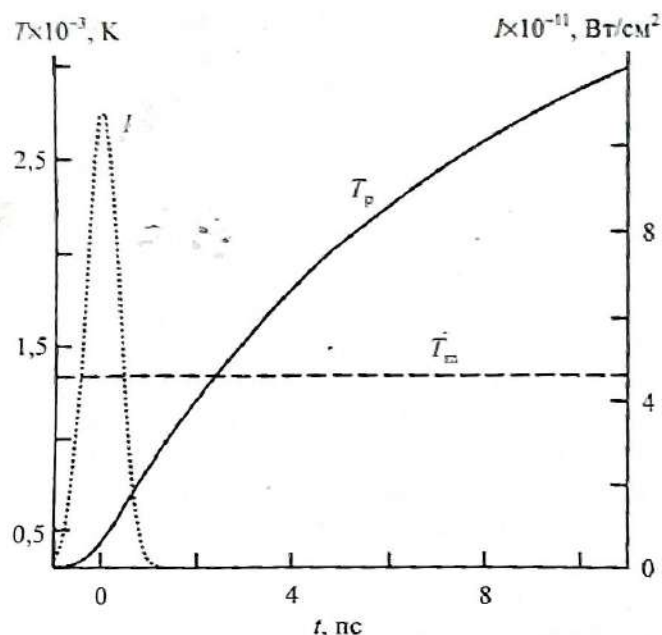


Рис. 1. Зависимость температуры решетки T_p от времени на поверхности мишени золота при нагреве лазерным импульсом I длительностью 1 пс с плотностью энергии 1 Дж/см².

нуклеации жидкого слоя на границе раздела твердое тело–пар равен нулю [15, 16]. В этом случае фронт плавления распространяется от поверхности в глубь вещества со скоростью, обычно много меньшей скорости звука [9, 17]. Очевидно, что время плавления при этом определяется отношением толщины нагретого слоя к скорости фронта плавления. Характерные времена гетерогенного плавления лежат в диапазоне от 10 до 100 пс. С другой стороны, как показали недавние эксперименты, при очень высоких интенсивностях фемтосекундных импульсов в полупроводниках происходит сверхбыстрое плавление за времена порядка 100 фс [17, 18]. Этот процесс объясняется тем, что при возбуждении плотной электрон-дырочной плазмы с высокой концентрацией кристаллическая решетка становится неустойчивой. Так как данный тип плавления не требует предшествующего фазовому переходу нагрева решетки, его часто именуют нетермическим плавлением [19]. Вероятно, что в металлах также может иметь место нетермическое плавление из-за деформации решетки, возникающей в результате влияния газа горячих электронов [20]. Однако в недавно проведенных экспериментах с поликристаллическим алюминием не было обнаружено признаков сверхбыстрого нетермического плавления [30].

Третьим механизмом лазерно-индуцированного плавления может служить гомогенная нуклеация [8, 21]. В работе [21] нами было показано, что при высокой степени перегрева плавление может произойти в интервале нескольких пикосекунд, определяемом характерным временем нагрева решетки.

Эта интерпретация исходит из следующих соображений: согласно [22] вероятность образования критического зародыша жидкой фазы в единицу времени в единице объема при температуре T составляет

$$\omega = 2A^{1/6} n_s^2 \sqrt{kT} \left(\frac{3k^3 T_m^4}{16\pi q^4} \right)^{1/6} \eta \exp \left(-\frac{A/k^3}{T(T-T_m)^2} \right), \quad (1)$$

где

$$A = 16\sigma_{sl}^3 \pi k^2 T_m^2 / (3q^2). \quad (2)$$

Здесь σ_{sl} – коэффициент поверхностного натяжения границы раздела между твердой и жидкой фазами, n_s – плотность твердого тела, T_m – температура плавления, k – постоянная Больцмана и q – скрытая теплота плавления. Величина η связана со скоростью движения границы фазы соотношением: $\eta = v_m c_p / (qk)$ [23], где v_m – эмпирическая константа, определяющая скорость роста зародыша и имеющая порядок скорости звука, и c_p – теплоемкость твердого тела.

Время плавления t_m при гомогенной нуклеации может быть оценено в предположении, что за время t_m весь объем твердого тела оказывается заполненным критическими зародышами. Таким образом, $t_m = (\omega V_c)^{-1}$, где ω определяется соотношением (1), $V_c = 4/3\pi R_c^3$ с критическим радиусом $R_c = 2\sigma_{sl} T_m / (q(T - T_m))$. Данное предположение позволяет оценить верхний предел полного времени плавления, так как в действительности более мелкие зародыши также вносят вклад в процесс объемного плавления. Кроме того, критические зародыши, образованные за времена $t < t_m$, будут расти и это увеличит долю расплава в объеме за время t_m .

На рис. 2 приведены зависимости времени плавления от перегрева θ для различных материалов. В перегретых твердых телах при значениях $\theta = T/T_m$ между 1,3 и 1,5 времена плавления в результате гомогенной нуклеации составляют порядка 1 пс. Важно отметить, что данное утверждение имеет общий характер, несмотря на то что достоверные значения некоторых физических параметров, входящих в расчеты, неизвестны. К примеру, мало что известно о коэффициенте поверхностного натяжения σ_{sl} границы раздела между жидкой и твердой фазами. На рис. 2 приведены две кривые для серебра при различных значениях σ_{sl} . Кривая с индексом ММ была рассчитана для значения коэффициента поверхностного натяжения на 12% больше, чем значение σ_{sl} , использованное при расчете другой кривой для серебра. Более подробную информацию о параметрах можно найти в [21]. Как видно, значение σ_{sl} является важным для расчета времени плавления t_m . Небольшая разница в коэффициенте поверхностного натяжения порядка 10% приводит к тому, что время плавления отличается

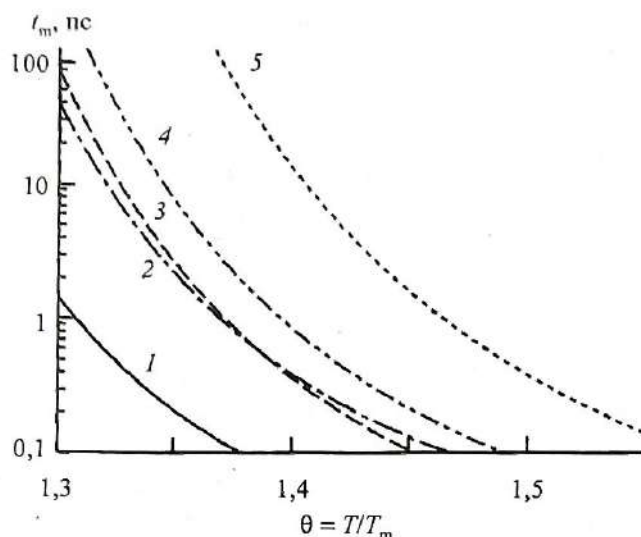


Рис. 2. Зависимость времени плавления t_m от перегрева θ для различных металлов. 1 – Al, 2 – Au, 3 – Cu, 4 – Ag_{MM}, 5 – Ag.

на порядок. Однако, если требуется рассчитать величину перегрева θ для фиксированного t_m , точное знание σ_{sl} не столь критично. Величина перегрева θ для фиксированного времени плавления будет отличаться не более чем на 5%.

Заметим, что вследствие данной неопределенности, а также других приближений оценка времени плавления t_m является достаточно грубой. Не следует ожидать, что приведенные оценки в данной ситуации дадут точное значение времени плавления. Однако мы считаем, что они подтверждают возможность плавления перегретого твердого тела за меньшее время, чем время установления равновесия между электронами и решеткой. В этом случае важнейшим фак-

тором, определяющим время плавления, является время нагрева кристаллической решетки.

Таким образом, гомогенное объемное плавление является более медленным по сравнению с процессом нетермического плавления, однако существенно более быстрым, чем время, необходимое для прохождения фронта плавления от поверхности через нагретый слой (т. е. гетерогенное плавление).

Экспериментальное подтверждение возможности гомогенного объемного плавления было получено при исследовании динамики оптических свойств монокристаллического теллура при лазерном нагреве импульсами длительностью 100 фс [24]. Сильно выраженное свойство оптической анизотропии теллура в совокупности с методом сверхбыстрой поляризационной микроскопии [24, 25] использовалось для измерения коэффициента отражения от возбужденного образца для различных углов ϕ между поляризацией зондирующего импульса и оптической осью кристалла.

На рис. 3 показана временная эволюция коэффициентов отражения для обыкновенной волны R_o ($\phi = 90^\circ$), необыкновенной – R_e ($\phi = 0^\circ$) и так называемой анизотропной волны R_{cr} ($\phi = 45^\circ$) для различных значений плотности энергии выше порога плавления [24]. Как видно, в течение нескольких пикосекунд наблюдается полное исчезновение отражения для анизотропной волны. Нетрудно видеть, что исчезновение R_{cr} совпадает со временем выравнивания коэффициентов отражения для обыкновенной R_o и необыкновенной R_e волн, причем значение коэффициента отражения $R_o = R_e$ является стационарным на протяжении нескольких наносекунд.

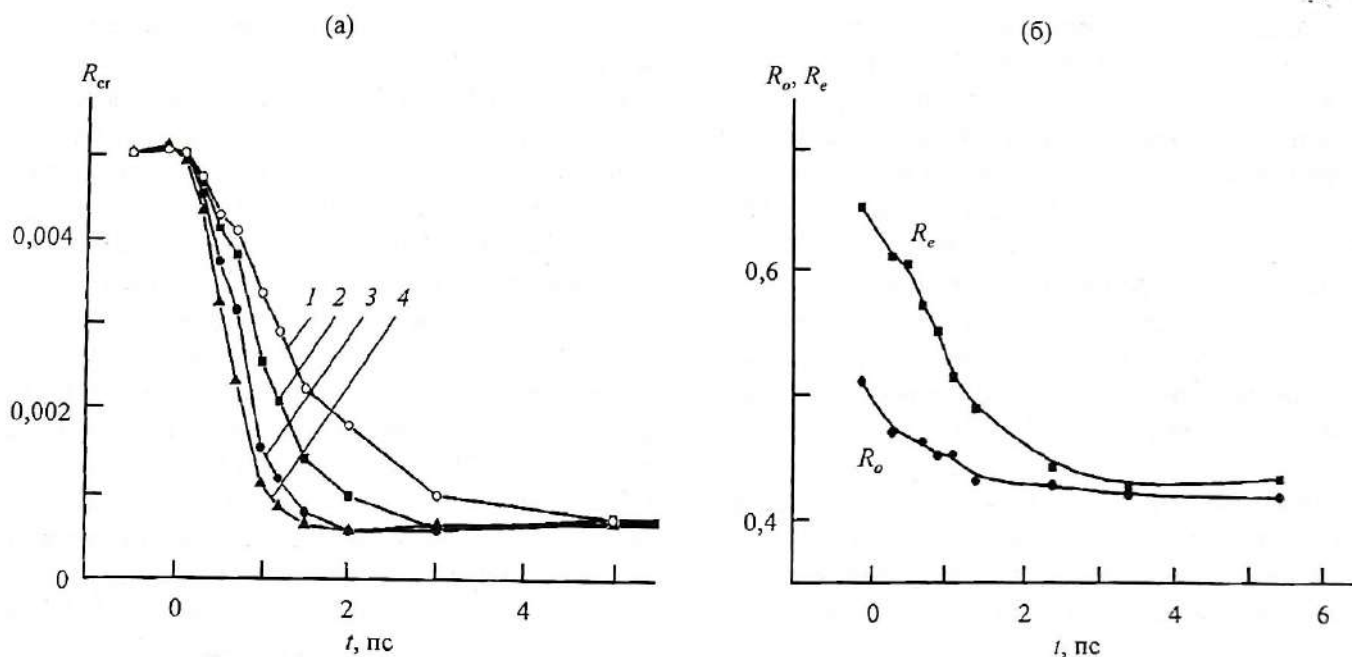


Рис. 3. Зависимость коэффициентов отражения теллура от времени: а – для анизотропной волны R_{cr} при различных плотностях энергии F : 1 – 22, 2 – 30, 3 – 45, 4 – 60 мДж/см²; б – для обыкновенной волны R_o и необыкновенной волны R_e при плотности энергии $F = 30$ мДж/см².

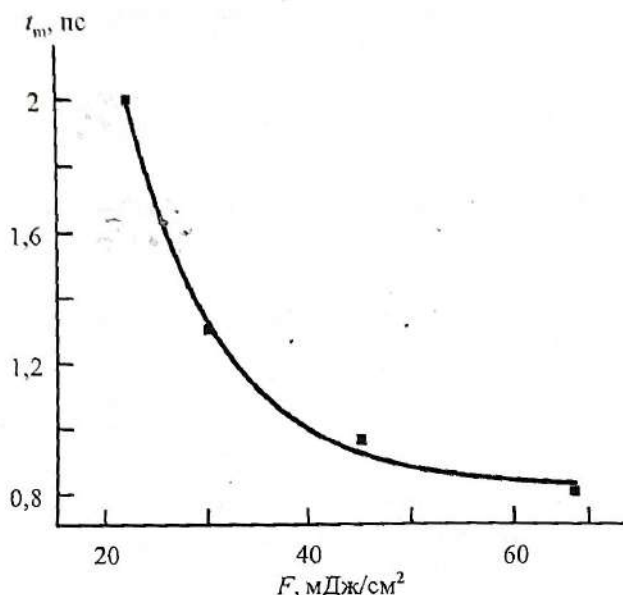


Рис. 4. Зависимость времени плавления t_m от плотности энергии лазерного излучения для теллура.

Мы интерпретируем данный переход из оптически анизотропного в оптически изотропное состояние как следствие плавления приповерхностного слоя теллура, нагретого лазерным излучением. Толщина слоя расплава при этом превышает глубину скин-слоя для зондирующего излучения. За время порядка нескольких наносекунд оптическая анизотропия расплавленной поверхности восстанавливается до исходных значений, что свидетельствует о рекристаллизации расплава. Таким образом, время исчезновения оптической анизотропии можно рассматривать как время плавления.

Рис. 3а демонстрирует явную зависимость времени плавления от плотности энергии нагревающего лазерного излучения. Зависимость характерного времени плавления, определенного по экспоненциальной аппроксимации спада R_{cr} из рис. 3а, как функции плотности энергии приведена на рис. 4. Для плотности энергии выше 45 мДж/см², которая примерно в три раза превышает порог плавления, процесс плавления происходит менее чем за одну пикосекунду. Для плотности энергии лазерного излучения вблизи порога плавления время плавления увеличивается до нескольких пикосекунд.

В целях адекватной физической интерпретации механизма образования жидкой фазы на поверхности теллура необходимо знать глубину скин-слоя для зондирующего излучения, так как именно она является нижней границей толщины расплавленного слоя для описанных ранее измерений. Для этого были проведены измерения оптических констант жидкого теллура в области нагрева с использованием фемтосекундной оптической интерферометрии [26]. Данная методика позволяет измерять изменения как амплитуды, так и фазы отраженного зондирующего излучения в области нагрева относительно невозбуж-

денной поверхности. Взяв в качестве исходных оптические константы кристаллического теллура на длине волны зондирующего излучения $\lambda = 400$ нм и используя формулы Френеля, мы получили комплексный показатель преломления в области нагрева $n_{\text{liquidTe}} = 2,6 - 2,1i$. Коэффициент отражения, соответствующий данным оптическим константам, хорошо согласуется с коэффициентом отражения жидкого теллура, измеренным ранее [27]. Важно отметить, что для $\lambda = 400$ нм толщина скин-слоя теллура в расплаве ($\mu_{\text{liquidTe}} = 15$ нм) больше, чем в кристаллическом состоянии ($\mu_o = 10$ нм, $\mu_e = 8$ нм), но меньше глубины скин-слоя в кристаллическом состоянии на длине волны нагревающего излучения $\lambda = 800$ нм. Исходя из измеренных оптических констант, можно сделать вывод, что глубина приповерхностного слоя расплава для рассматриваемых измерений превышает 15 нм.

Постараемся выяснить механизм плавления для данного случая. Граница между термическим и нетермическим процессами определяется характерным временем передачи энергии от электронов в решетку. Это время может быть оценено с помощью двухтемпературной модели. При фемтосекундном возбуждении характерное время выравнивания температур составляет $\tau = c_e c_i / (\alpha(c_e + c_i))$ [28], где c_e и c_i — соответственно теплоемкости электронов и решетки, α — константа электрон-фононного взаимодействия. В теллуре теплоемкость электронов является очень малой [28], так что характерное время нагрева решетки $\tau \approx c_e / \alpha$. Если использовать типичные значения α для металлов (так как для теллура величина α , к сожалению, неизвестна), то получим оценку $\tau \leq 1$ пс. Таким образом, для наибольших плотностей энергии, использованных в данной работе ($F > 45$ мДж/см²), наблюдаемое время плавления сравнимо с характерным временем нагрева решетки, что не позволяет отличить термический механизм от нетермического.

Однако при более низких плотностях энергии плавление происходит за большие времена (более 1 пс) и может рассматриваться как термическое. Как отмечалось выше, гетерогенное плавление начинается с поверхности, где отсутствует нуклеационный барьер, и распространяется в глубь объема со скоростью, ограниченной величиной порядка скорости звука. Как следует из проведенного выше анализа оптических констант, установление стационарного во времени изотропного коэффициента отражения образца требует образования жидкого слоя толщиной не менее 15 нм. Скорость звука в кристаллическом теллуре составляет $v_s \approx 2000$ м/с [29], что дает нижний предел для времени гетерогенного плавления в окрестности 7–10 пс. Таким образом, в диапазоне плотностей энергий, исследуемом в данной

работе, гетерогенное плавление может быть исключено, хотя оно и может иметь место при лазерном возбуждении, очень близком к порогу плавления.

Таким образом, наблюдаемое в наших экспериментах время плавления порядка нескольких пикосекунд лежит в диапазоне между характерными временами нетермического и гетерогенного плавления. Время плавления совпадает с оценкой характерного времени нагрева теллура. Это свидетельствует о том, что процесс термического объемного плавления посредством гомогенной нуклеации является возможным объяснением данного эксперимента.

В итоге нами были проведены теоретическое и экспериментальное исследования времени плавления при лазерном возбуждении в твердых телах. В частности, мы исследовали процесс термического объемного плавления посредством гомогенной нуклеации. Наши оценки показали, что при существенном перегреве, который легко достигается в течение нескольких пикосекунд после воздействия интенсивного сверхкороткого лазерного импульса, плавление кристалла является однородным. Полное время плавления кристалла путем гомогенной нуклеации определяется временем нагрева решетки. Рассмотренный термический процесс плавления является более медленным, чем возможный процесс нетермического плавления, который имеет место без предшествующего нагрева решетки, и поэтому может протекать за доли пикосекунды. В то же время гомогенное термическое плавление может протекать гораздо быстрее, чем гетерогенное плавление, когда фронт плавления движется от поверхности в глубь материала. В последнем случае время плавления зависит от толщины нагретого слоя. Экспериментально нами исследовался фазовый переход при фемтосекундном лазерном возбуждении монокристаллического теллура методом поляризационной микроскопии с фемтосекундным временным разрешением. Представленные данные показывают, что плавление данного материала является объемным и происходит путем гомогенной нуклеации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 01-02-16136) и гранта ведущих научных школ НШ-2045.2003.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lindemann F. Ueber die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen // Z. Phys. 1910. V. 11. P. 609–612.
2. Herzfeld K., Goeppert-Mayer M. On the theory of fusion // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 995–1001.
3. Born M. Thermodynamics of crystals and melting // J. Chem. Phys. 1939. V. 7. P. 591–603.
4. Boyer L. Theory of melting based on lattice instability // Phase Trans. 1985. V. 5. P. 1–47.
5. Fecht H., Johnson W. Entropy and enthalpy catastrophe as a stability limit for crystalline material // Nature. 1988. V. 334. P. 50–51.
6. Tallon J. A hierarchy of catastrophes as a stability limits for the crystalline state // Nature. 1989. V. 342. P. 658–660.
7. Cahn R., Johnson W. The nucleation of disorder // J. Mater. Res. 1986. V. 1. P. 724–732.
8. Williamson S., Mourou G., Li J. Time-resolved laser-induced phase transformation in aluminum // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2364–2367.
9. Fabricius N., Hermes P., von der Linde D., Pospieszczyk A., Stritzker B. Observation of superheating during picosecond laser melting // Sol. St. Comm. 1986. V. 58. P. 239–242.
10. Анисимов С.И., Бонч-Бруевич А.М., Ельяшевич М.А., Имас Я.А., Павленко Н.А., Романов Г.С. Действие мощных световых потоков на металлы // ЖТФ. 1966. Т. 36. № 7. С. 1273–1284.
11. Анисимов С.И., Капелиович Б.Л., Перельман Т.Л. Электронная эмиссия с поверхности металлов под действием ультракоротких лазерных импульсов // ЖЭТФ. 1974. Т. 66. № 2. С. 776–781.
12. Каганов М.И., Лифшиц И.М., Танаторов Л.В. Релаксация между электронами и решеткой // ЖЭТФ. 1956. Т. 31. № 2. С. 232–237.
13. Анисимов С.И., Ретфельд Б. К теории взаимодействия сверхкороткого лазерного импульса с металлом // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1997. Т. 61. № 8. С. 1642–1655.
14. Rethfeld B., Kaiser A., Vicanek M., Simon G. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 214303–214313.
15. Frenkel J. Kinetic theory of liquids. Oxford University Press, 1946.
16. Turnbull D. // Sol. St. Phys. 1956. V. 3. P. 306–310.
17. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Boing M., Cavalleri A., von der Linde D. Thermal and nonthermal melting of gallium arsenide after femtosecond laser excitation // Phys. Rev. B. 1998. V. 58(18). P. R11805–R11808.
18. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., von der Linde D. Ultrafast laser-induced order-disorder transitions in semiconductors // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 14186.
19. Stampfli P., Bennemann K.H. Time dependence of the laser-induced femtosecond lattice instability of Si and GaAs: Role of longitudinal optical distortions // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 7299–7305.
20. Falkovsky L.A., and Mishchenko E.G. Lattice deformation from interaction with electrons heated by ultrashort laser pulse // JETP Lett. 1997. V. 66. P. 208–213.
21. Rethfeld B., Sokolowski-Tinten K., Anisimov S.I., von der Linde D. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 092103–092106.

22. Motorin V., Musher S. Kinetics of the volume melting. Nucleation and superheating of metals // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 465–469.
23. Моторин В.И., Мушер С.И. Устойчивость фронта плавления при электрическом взрыве проводников // ЖТФ. 1982. Т. 51. № 11. С. 2429–2430.
24. Ashitkov S., Agranat M., Kondratenko P., Anisimov S., Fortov V., Temnov V., Sokolowski-Tinten K., Rethfeld B., Zhou P., von der Linde D. Ultrafast laser-induced phase transitions in tellurium // JETP Lett. 2002. V. 76. P. 461–464.
25. Ashitkov S., Agranat M., Kondratenko P., Anisimov S., Fortov V., Temnov V., Sokolowski-Tinten K., Zhou P., von der Linde D. Ultrafast structural transformations in graphite // JETP Lett. 2002. V. 75. P. 87–90.
26. Temnov V., Sokolowski-Tinten K., Zhou P., von der Linde D. Femtosecond time-resolved interferometric microscopy // Appl. Phys. A. 2004. V. 78. P. 483–486.
27. Silva L., Cutler M. Optical properties of liquid Se-Te alloys // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 7103–7113.
28. Klossika J., Gratzke U., Vicanek M., Simon G. Importance of a finite speed of heat propagation in metals irradiated by femtosecond laser pulses // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 10277–10279.
29. Григорьев И.С., Мелихов Е.С. Физические величины. М.: Энергоатомиздат, 1991.
30. Siwick B.J., Dwyer J.R., Jordan R.E., Miller R.J.D. An atomic-level view of melting using femtosecond electron diffraction // Science. 2003 V. 302 P. 1382–1385.