

УДК 538.913

ДИНАМИКА ВОЗНИКНОВЕНИЯ НОВЫХ ФАЗ В КРЕМНИИ ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

© 2025 г. Е. И. Мареев^{1,*}, Д. Н. Хмеленин¹, Ф. В. Потемкин^{2,**}¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт” Москва, Россия²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносов, Москва, Россия

*E-mail: mareev.evgeniy@physics.msu.ru

**E-mail: potemkin@physics.msu.ru

Поступила в редакцию 21.11.2024 г.

После доработки 21.11.2024 г.

Принята к публикации 25.11.2024 г.

Экспериментально методами микроспектроскопии комбинационного рассеяния света, просвечивающей электронной микроскопии и с помощью численного моделирования продемонстрировано, что при воздействии интенсивного (10^{13} – 10^{14} Вт/см²) фемтосекундного (~ 100 фс) лазерного импульса на кремниевую подложку с ориентацией (111) на поверхности и в объеме формируются новые полиморфные фазы Si-III и Si-XII, локализованные в дефектах решетки, а также на периферии абляционного кратера. Такая локализация фаз вызвана многостадийностью лазерно-индуцированных фазовых переходов в кремнии. Они инициируются ударной волной, в результате при субнаносекундных временах запускается каскад преобразований: Si-I $\rightarrow$ Si-II $\rightarrow$ Si-III/Si-XII. Фазовый переход Si-I $\rightarrow$ Si-II происходит на переднем фронте ударной волны, в то время как на ее заднем фронте возникает поле динамических напряжений в материале, в котором становится возможен фазовый переход Si-II $\rightarrow$ Si-III/Si-XII. На субмикросекундных временных масштабах большая часть новых фаз исчезает при релаксации материала в исходное состояние.

DOI: 10.31857/S0023476125010039, EDN: IUBAXZ

ВВЕДЕНИЕ

Кремний является одним из самых важных элементов для современной микроэлектроники. При нормальных условиях кремний имеет кубическую алмазную решетку (Si-I) [1]. В то же время кремний Si-I непрямозонный полупроводник, что усложняет его применение в оптоэлектронике, например при создании светодиодов [2]. Одним из возможных решений этой проблемы является использование полиморфов Si-I, которых в настоящее время обнаружено более двенадцати вариантов [3, 4]. Однако при нормальных условиях большинство полиморфных фаз неустойчиво. Переходы в полиморфные фазы в кремнии осуществляются при высоком давлении. Кроме того, часть полиморфных фаз, таких как Si-III, Si-IV и Si-XII, крайне чувствительна к температуре, при нагреве более чем на 40 К они разрушаются [2]. При комнатной температуре кремний сохраняет кубическую кристаллическую решетку до 11.7 ГПа [5]; при динамической нагрузке, например, создаваемой лазерно-индуцированными ударными волнами, фазовый переход может произойти и при более низких давлениях [4]. При давлении более 11.7 ГПа Si-I переходит в металлическую фазу β -олово (Si-II) [6, 7].

Интервал давлений, при которых фаза β -олова стабильна, неширок, и при превышении давления до 15 ГПа реализуется последовательная цепочка фазовых переходов: β -олово $\rightarrow$ Imma (Si-XI) при 15 ГПа $\rightarrow$ ГПУ — гексагональная плотно упакованная при 42 ГПа (Si-V) $\rightarrow$ ГЦК — гранецентрированная кубическая при 78 ГПа (Si-VII) [8]. Более того, существует еще одна возможная цепочка фазовых переходов. Если после перехода в фазу β -олова давление быстро снизится, то возможен переход в фазу Si-IX. При медленном изменении давления могут иметь место переходы в фазы Si-XII, Si-III и Si-IV [2]. Последние три полиморфа метастабильны при атмосферном давлении. Эти фазы были зарегистрированы в экспериментах с алмазными наковальнями с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света, когда в спектре Si появлялись новые пики [9–11]. Использование коротких (наносекундные) и ультракоротких (пико- и фемтосекундные) лазерных импульсов является альтернативным методом для генерации высокого давления и изучения новых фаз вещества [12]. Благодаря высоким интенсивностям, достигаемым при фокусировке лазерного излучения, становится возможным достижение давлений в образцах

до терапаскалей, что открывает возможности для изучения совершенно новых фаз материалов [13]. Особенностью этого подхода является импульсное воздействие на материал, которое позволяет инициировать ультрабыстрые (до нескольких фемтосекунд) фазовые переходы. Кроме того, в зависимости от длительности и энергии лазерного импульса можно создавать уникальные профили давления–температуры: так, при фемтосекундном лазерном воздействии на твердое тело происходит локальный нагрев, в то время как при наносекундном воздействии нагрев среды практически на порядок выше. Давления, достигаемые в обоих случаях, сопоставимы [14, 15]. Таким образом, варьируя параметры лазерного воздействия, можно добиться уникальных условий для осуществления фазовых переходов. За счет развития установок класса мегасайенс, таких как лазеры на свободных электронах и источники синхротронного излучения, исследование динамики фазовых переходов, инициируемых короткими и ультракороткими лазерными импульсами, вышли на новый уровень [4, 16–19]. Однако при прямом лазерном воздействии на поверхность полупроводника кроме генерации высоких давлений (в первую очередь на фронте ударной волны) происходят нагрев кристаллической решетки, абляция и генерация ударных волн [20, 21], что значительно усложняет картину происходящих процессов.

Чтобы полностью контролировать динамику фазовых превращений в кремнии, необходимо полностью понимать природу происходящих процессов. Одним из наиболее эффективных инструментов исследования быстропротекающих процессов в кристаллической решетке является численное моделирование, которое может на атомарном уровне полностью восстановить ее динамику [22]. Для моделирования лазерно-индуцированных процессов в твердых телах можно использовать молекулярную динамику (МД) в сочетании с двухтемпературной моделью (ДТМ): МД + ДТМ [23–29]. В данном подходе лазерный импульс взаимодействует с электронной подсистемой, быстро ее нагревая, в то время как на атомную подсистему он напрямую не воздействует – энергия переносится от электронной подсистемы к атомной; атомная подсистема моделируется с помощью классической МД [23–29]. Тем не менее любую теоретическую модель необходимо верифицировать. Так как восстановить динамику лазерного воздействия крайне сложно, модель была верифицирована с использованием диагностики *post-mortem*, а именно была проведена диагностика поверхности с помощью метода микроспектроскопии комбинационного рассеяния света, а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

МЕТОДИКА И ИНСТРУМЕНТЫ

Образцы кремния (кремниевые подложки (111)) равномерно с шагом 10 мкм между кратерами подвергались воздействию фемтосекундного

излучения хром-форстеритовой лазерной системы (частота повторения 10 Гц, энергия 10 мкДж, длина волны 1240 нм, фокусировка линзой с числовой апертурой 0.5). Образец перемещали с помощью моторизованного линейного транслятора с шагом 1 мкм. Воздействие лазерного импульса на поверхность приводит к образованию микрократеров диаметром порядка 10 мкм. Также для сравнения с фемтосекундным воздействием использовали излучения наносекундной лазерной системы Quantel Rio – энергия до 100 мДж, длительность лазерного импульса – 4 нс, длина волны – 1064 нм. Образец после лазерного воздействия исследовали методами микроспектроскопии комбинационного рассеяния (рис. 1). Измерения были выполнены с использованием спектрометра Nicolet Almega XR с источником лазерного возбуждения 532 нм (непрерывный Nd:YAG-лазер, генерирующий вторую гармонику с мощностью 20 мВт). Спектрометр был оснащен микроскопом, укомплектованным 10-, 50- и 100-кратными объективами. При микроскопических исследованиях диаметр лазерного пятна составлял 1 мкм. Для анализа использовали компоненты стоксова сдвига частот в диапазоне $250\text{--}475\text{ см}^{-1}$ при спектральном разрешении 2 см^{-1} . Калибровку монохроматора выполняли по характеристическому пику кремния при 521 см^{-1} . Полученные спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OMNICK. Также поверхность образца исследовали методами ПЭМ и электронной дифракции с использованием микроскопа FEI Tecnai

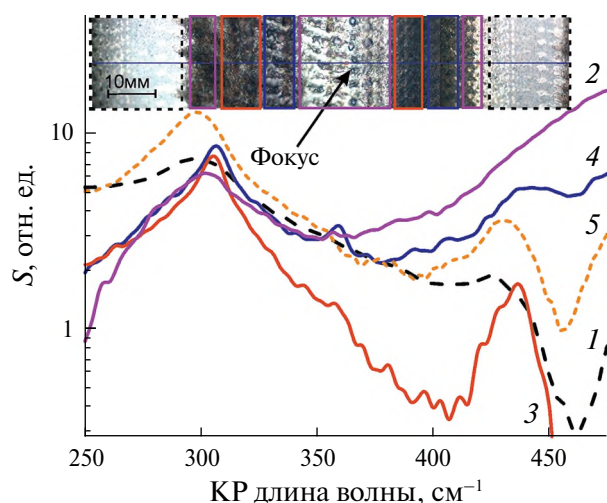


Рис. 1. Изображение области воздействия лазерного импульса на кремний, а также спектры комбинационного рассеяния в диапазоне частот $250\text{--}475\text{ см}^{-1}$: 1 – спектр неповрежденного кремния, 2 – спектр аморфного кремния, 3 – область, где в спектрах регистрируется пик, характерный для фазы Si-III при 430 см^{-1} , 4 – спектр, содержащий пики фаз Si-III и Si-XII, 5 – спектр при наносекундном лазерном воздействии на кремний. Прямоугольниками на микроскопическом изображении обозначены области, в которых измеряют соответствующие спектры.

Osiris (ThermoFisher Scientific, США) с разрешающей способностью по точкам $2.5 \text{ \AA}$, по линиям — $1.02 \text{ \AA}$ при ускоряющем напряжении 200 кВ (рис. 2). Поперечные сечения образцов для исследования в ПЭМ изготавливали методом lift-out с помощью фокусированного ионного пучка в растровом электронно-ионном микроскопе FEI Scios (ThermoFisher Scientific, США). Для обработки и анализа

изображений и электронограмм использовали программы DigitalMicrograph (Gatan, США)

Для численного моделирования эволюции системы взаимодействия плазмы и вещества были использованы программный пакет классической МД LAMMPS [30] и ДТМ [23, 31], применяемые для описания взаимодействия лазерного излучения с электронной подсистемой, а также электронной

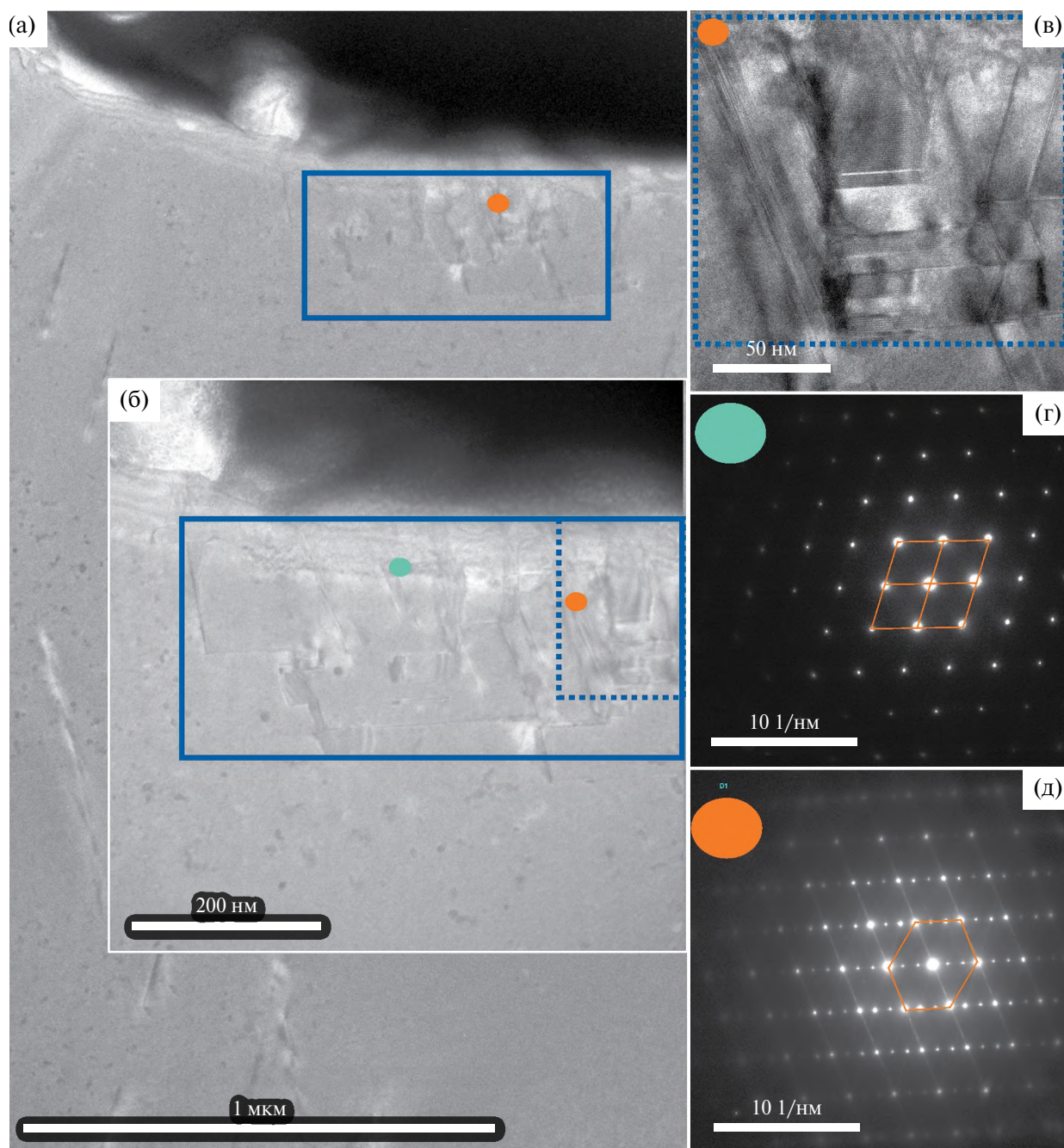


Рис. 2. ПЭМ-изображения области лазерно-индуцированного микрократера: а — общий вид, темные области сверху характерны для аморфного кремния, косые линии на рисунках — дислокации решетки; б, в — увеличенные области, отмеченные прямоугольниками на рис. а; г, д — картины электронной дифракции от областей, отмеченных точками.

и атомной подсистем. Электронную подсистему задают в виде электронного газа, предполагая, что лазерный импульс нагрел электронный газ до температуры порядка 10^4 К [14]. Энергия может передаваться атомам кристаллической решетки как за счет электронных взаимодействий внутри электронной подсистемы, так и за счет электронно-фононных взаимодействий, что описывается уравнением

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla(\kappa_e \nabla T_e) - g_p(T_e - T_a) + g_s T_a,$$

где T_e , T_a — температура электронной и атомной подсистем соответственно, κ_e — коэффициент температуропроводности, g_p , g_s — константы взаимодействия, C_e — электронная теплоемкость, линейно зависящая от температуры электронов [32]. Полная модель системы описана в [25], а численные значения используемых в модели параметров представлены в табл. 1. Предполагали, что длительность лазерного импульса много меньше характерных времен протекания фазовых переходов, поэтому лазерное воздействие влияет лишь на начальный профиль (концентрацию и температуру электронов плазмы), соответствующий полученным в [14] результатам. Диаметр лазерной перетяжки (расстояние от оси, на котором интенсивность падает в e^2 раз) брали равным $44 \text{ \AA}$, а длину Релея (вдоль оси распространения лазерного импульса) — $150 \text{ \AA}$. Размер области моделирования составлял $440 \times 440 \times 1550 \text{ \AA}$, лазерный импульс распространялся вдоль оси z . Параметры области лазерного воздействия пропорциональны реальным размерам перетяжки, но примерно в 10000 раз меньше. Температуру боковых поверхностей (на которые не воздействовал лазерный импульс) фиксировали на уровне исходной 300 К. Периодические граничные условия не использовали. Для моделирования межатомного взаимодействия применяли потенциал Tersoff [32]. Вычисления проводили с шагом 0.1 фс вплоть до 300 пс. Перед основным циклом моделирования систему приводили в термодинамическое равновесие в течение 1 пс, после чего моделировали лазерное воздействие на систему. Результаты сохраняли через каждые 1000 шагов.

Результатом моделирования является информация о скорости и положении каждого атома кремния. Для визуализации данных использовали пакет программ Ovito [33]. При анализе рассчитывали удельный объем, занимаемый каждым атомом (атомный объем). На рис. 3 визуализирован профиль области расчета вдоль оси z (слой $10 \text{ \AA}$), где цветом показан объем каждого атома (в диапазоне от 14 до $25 \text{ \AA}^{-3}$). На рис. 4 показаны распределения количества атомов с заданным объемом. Также для анализа фазовых переходов аналогично [34] проводили расчет кривых качания в сетке узлов обратной решетки, определенной для всей области

Таблица 1. Параметры моделирования, используемые для расчета фемтосекундной лазерной абляции кремния

Переменная	Единицы измерения	Значение
a_0	$\text{эВ} \cdot \text{К}^{-1}$	0.005
ρ_{emax}	N_{at}	0.16
D_e	$\text{\AA}^2 \cdot \text{пс}^{-1}$	32.436
g_p	$\text{г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{пс}^{-1}$	11.235
g_s	$\text{г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{пс}^{-1}$	8.443
V_0	$\text{\AA} \cdot \text{пс}^{-1}$	79.76
I_0	$\text{эВ} \cdot \text{пс}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-2}$	0
L_{surface}		0
R_{surface}		40
L_{skin}	$\text{\AA}$	2
τ	пс	0.1
B		60
λ	$\text{\AA}$	2
N_{ion}	$\text{\AA}^{-3}$	0.05

численного моделирования, для рентгеновского излучения с энергией 12 кэВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

При острой фокусировке (числовая апертура 0.5) фемтосекундного (100 фс) лазерного импульса с энергией порядка 10 мкДж на длине волны 1240 нм на поверхности кремния достигают интенсивностей порядка 10^{13} – 10^{14} Вт/см² и плотности энергии ~ 1 Дж/см² — происходит процесс лазерной абляции, сопровождающийся генерацией ударных волн, образованием микромодификаций и каскадом фазовых переходов [35]. В настоящей работе сосредоточились на анализе *post-mortem* образующихся фаз, а также создании численной модели для исследования динамики данного процесса. Воздействие на поверхность кремния с помощью фемтосекундного лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме, было осуществлено таким образом, чтобы границы микрократеров, создаваемых лазерными импульсами, касались друг друга, формируя квазиоднородную модифицированную область размером 10×10 мкм. Далее был проведен анализ микрократеров с помощью микроспектроскопии комбинационного рассеяния, а также сравнение с наносекундным лазерным воздействием. В центре кратера (рис. 1) находится область аморфного кремния, далее вокруг нее расположена область, в которой наблюдаются пики, характерные для фазы Si-III (430 см⁻¹) [36], следом за ней расположена область, в которой в дополнение к Si-III также наблюдается пик, характерный для Si-XII (353 см⁻¹) [36]. На периферии расположена область

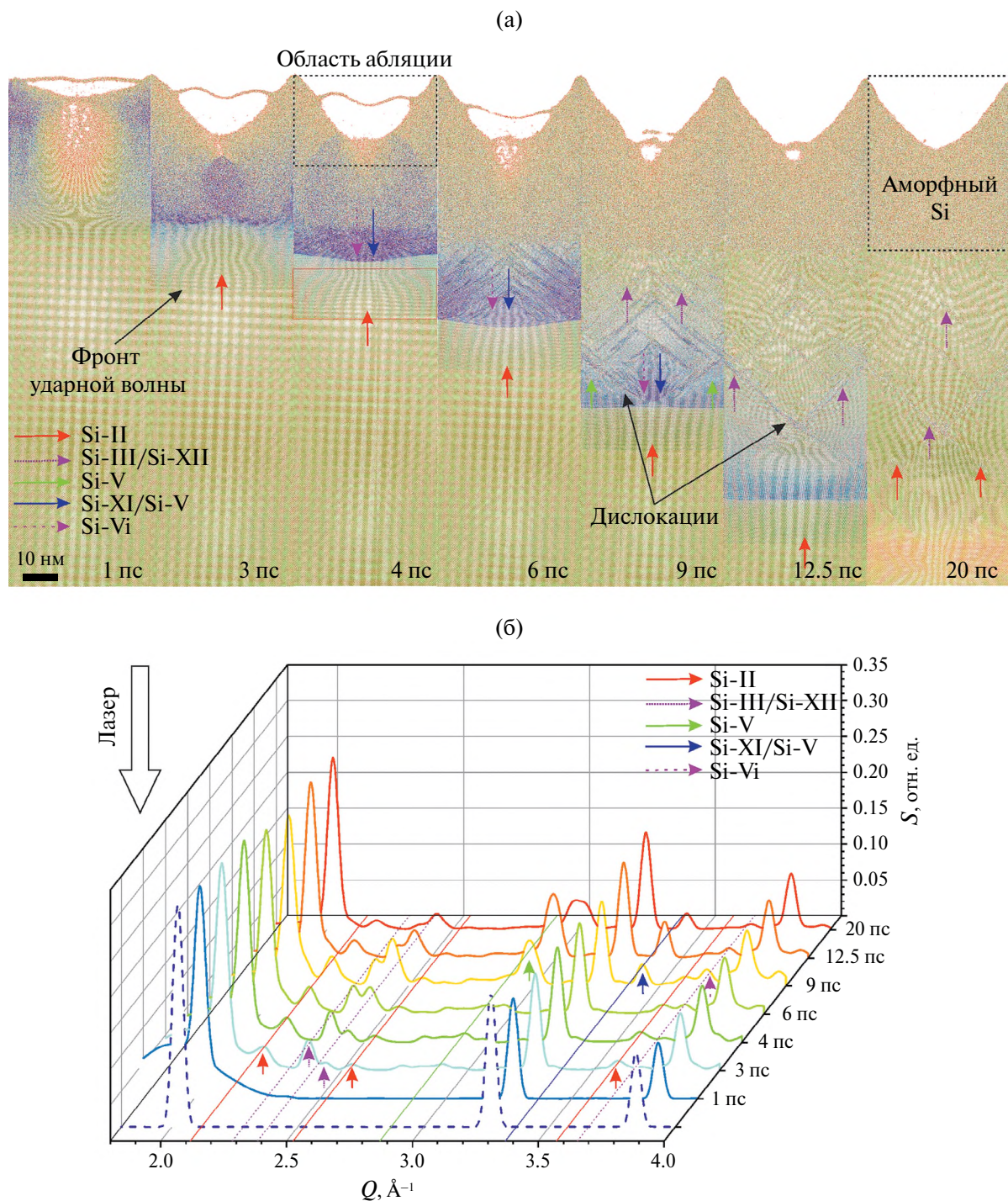


Рис. 3. Визуализация результатов численного моделирования — сечение образца кремния толщиной 10 Å вдоль оси распространения лазерного импульса (слева направо) (а): яркостью показан атомный объем фаз Si-I, сжатого Si-I, Si-II и Si-XI, Si-III и Si-XII, областей с меньшей плотностью. Временная задержка для каждого изображения указана на рисунке. Эволюция динамики изменения кривой качания, рассчитанной для приповерхностной области (б): стрелками отмечены пики и атомные объемы, характерные для отличных от Si-I фаз кремния.

немодифицированного кремния с наночастицами, образовавшимися в результате выноса массы в процессе лазерной абляции. Таким образом, можно отметить, что в центре кратера наблюдается

лишь аморфный кремний, а полиморфные фазы в небольшом количестве — на периферии кратера.

Также была проведена диагностика микрократеров с помощью ПЭМ, основные результаты

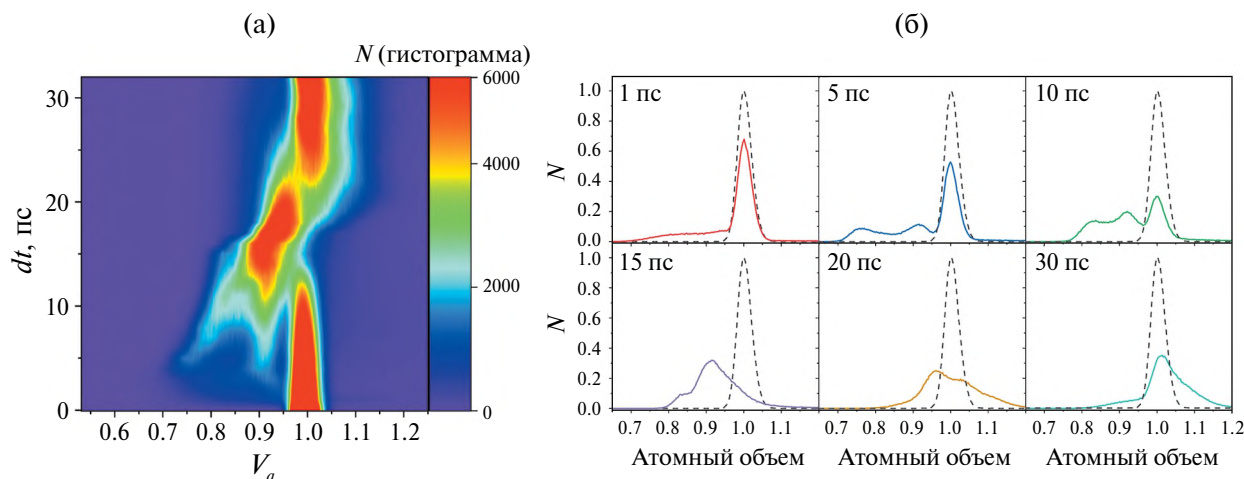


Рис. 4. Временная динамика изменения гистограммы распределения атомного объема после лазерного воздействия: а — трехмерная тепловая карта, б — гистограммы распределения атомного объема для времен 2, 5, 10, 15, 20, 30 пс. Штриховой линией обозначена исходная гистограмма.

которой представлены на рис. 2. Для исследования с помощью ионного пучка была вырезана подповерхностная область. ПЭМ демонстрирует, что структура микрократера состоит из верхнего аморфного слоя, за которым следует область кристаллического кремния, в которой наблюдаются последовательности полос — сдвиговых деформаций. Чем ближе к центру кратера, тем больше деформаций. Направление расширения подобных плоскостных дефектов немного отклонено от $[112]$ примерно на 7° . Таким образом, плоскостной дефект может быть связан с дефектами укладки (stacking faults) [37]. Средняя ширина дефектов составляет менее 10 нм, и они распределены всего лишь в нескольких атомных слоях. Также области сдвиговых деформаций и неповрежденный объем кремния были исследованы с помощью электронной дифракции. Проведенный анализ показывает, что, за исключением материала, расположенного в области сдвиговых деформаций, структура кремния аналогична исходной, т.е. полиморфные фазы зарегистрированы лишь в “ловушках”, возникающих при образовании сдвиговых деформаций. Так, картина электронной дифракции демонстрирует кубический тип решетки алмаза (рис. 2г) [38]. Однако в области сдвиговых деформаций по данным электронной дифракции присутствует фаза Si-III (рис. 2г) [39]. Проведенное численное моделирование позволяет лучше понять как динамику процессов образования новых фаз, так и выяснить, почему новые полиморфные фазы при анализе *post-mortem* наблюдаются лишь в малых количествах на периферии лазерного воздействия, как показывает эксперимент.

Визуализация данных МД может наглядно продемонстрировать динамику образования новых фаз, микрократера. Для анализа фазовых переходов

их лазерно-индуцированная динамика была визуализирована путем цветовой индикации удельного атомного объема. Так как при фазовых переходах изменяется кристаллическая решетка, а значит, и удельный объем, занимаемый каждым атомом, этот параметр может служить в качестве критерия фазового перехода. На начальных стадиях лазерной абляции уменьшается плотность и разрушаются связи между атомами непосредственно в области лазерного воздействия (рис. 3, 1 пс), на этом этапе наблюдается сжатие кремния на 30–40%. Это ведет к генерации ударной волны, которая формируется примерно через 3–4 пс после лазерного воздействия (рис. 3). На переднем фронте ударной волны за счет высокого давления (50 ГПа) уменьшается расстояние между атомами, что ведет к уменьшению атомного объема и смещению центра масс гистограммы его распределения (рис. 4). На заднем фронте ударной волны происходит переход в фазу Si-II, о чем свидетельствует появление на гистограмме распределения атомного объема величиной 0.75 от исходного, а также дополнительные пики на дифрактограммах (рис. 3), которые хорошо соотносятся с результатами [40]. Данный атомный объем (0.75 от исходного) характерен именно для этой фазы [41]. За счет потери энергии ударной волной давление, а значит, и сжатие решетки уменьшаются, происходит разрежение, и пики, характерные для сжатого кремния и Si-II, смещаются в сторону больших атомных объемов с течением времени. В это время на заднем фронте за счет относительно медленного уменьшения давления (700 МН/с) при временах порядка 12.5 пс происходит скачок атомного объема, характеризующий переход в фазу Si-III/Si-XII, что также сопровождается появлением новых дифракционных пиков, совпадающих с данными [42]. Из-за того что фазы обладают

схожими атомными объемами и близкими дифракционными картинами, их тяжело отличить друг от друга [43, 44]. На рис. 3 образование этих фаз заметно в области, расположенной между фронтом ударной волны и аморфным материалом рядом с кратером. Также на рисунке хорошо заметны области сдвиговых деформаций, возникающих за фронтом ударной волны. Они аналогичны тем, что наблюдаются в ПЭМ, причем направления возникновения деформаций полностью соответствуют экспериментальным данным. Когда система приходит в равновесие, эти области становятся менее заметными, но полностью не исчезают — именно в них и находятся остатки фаз Si-III/Si-XII, которые в остальной части материала (кроме аморфного слоя) исчезают. В результате формируется окончательная структура кремния после лазерного воздействия: кратер, состоящий в основном из аморфного кремния; область, содержащая сдвиговые деформации; и глубже — близкая к исходной структура материала.

Кроме генерации ударных волн лазерное воздействие приводит к нагреву решетки. Несмотря на то что в начальный момент времени температура атомной подсистемы равна комнатной, за счет передачи от электронной подсистемы к атомной за времена порядка 1 пс происходит быстрый нагрев до ~ 2000 К непосредственно в области лазерного воздействия (рис. 3, 1 пс), остальная часть решетки остается не нагретой. Такой быстрый нагрев приводит практически к полному разрушению решетки в этой области. За счет термодиффузии тепло начинает распространяться, но со скоростями гораздо ниже скорости ударной волны (~ 10 км/с). При временах порядка 10 пс решетка нагревается на ~ 100 К.

ОБСУЖДЕНИЕ

Сочетание численного моделирования с диагностикой *post-mortem* позволяет определить причины, приводящие к характерной картине образования полиморфных фаз кремния после лазерного воздействия. Экспериментально наблюдаются лишь фазы Si-III/Si-XII, что также соответствует дифракционным экспериментам [35]. Количество этой фазы мало, и, как показывает микроспектроскопия комбинационного рассеяния, эти фазы располагаются на периферии абляционного кратера. Сам кратер состоит преимущественно из аморфного кремния. В объеме новые полиморфные фазы также локализованы в сдвиговых деформациях, а не распределены по всему объему. Таким образом, лишь генерация высоких давлений [22] не является гарантией того, что полиморфные фазы будут стабильны, ключевую роль играют достигаемые температура и скорость уменьшения давления. Следовательно, именно режимы лазерного воздействия определяют особенности образования новых фаз.

Рассмотрим непосредственно динамику лазерного воздействия на полупроводник. При фокусировке лазерного импульса на поверхность полупроводника генерируется электронная плазма, которая и поглощает энергию лазерного импульса. Электроны начинают передавать энергию атомам [14]. В результате на данном этапе реализуется следующее распределение температур — горячие электроны с температурой $\sim 10^4$ К и холодные ионы ~ 300 К, что и используется в модели. Из-за передачи энергии от электронной подсистемы к атомной генерируется ударная волна, которая начинает распространяться от области воздействия и смещать атомы из положения равновесия, причем амплитуда этого сдвига составляет порядка 1 Å, что сопоставимо с межатомными расстояниями. Кроме того, решетка также начинает нагреваться, причем нагрев приповерхностной области составляет тысячи кельвинов. Это ведет к тому, что кристаллическая решетка непосредственно в области воздействия разрушается (рис. 5). Дальнейшее распространение тепла из области воздействия определяется термодиффузией и является сравнительно медленным процессом. Ударная волна продолжает свое распространение, смещение атомов может составлять величины, сопоставимые с межатомным расстоянием. Это ведет к сильному ангармонизму процессов и к тому, что атом “забывает” исходную структуру вещества, в котором он находился. Так как его соседи также находятся в схожих условиях, а давление составляет десятки гигапаскалей, создаются все условия для фазовых переходов. На заднем фронте ударной волны происходит первый фазовый переход Si-I $\rightarrow$ Si-II при временах порядка 1–5 пс. Фаза Si-II нестабильна, и когда давление начинает уменьшаться, осуществляется переход в фазы Si-III и Si-XII. Также возможно, что этот фазовый переход реализуется еще через одну метастабильную фазу Si-XI [2]. Образование дефектов является одним из эффективных путей снятия напряжений, возникающих при приложении внешнего давления и деформации кремния [37]. Направление образования дефектов отличается примерно на 7° от оси [112]. На начальном этапе процесса распространения ударной волны (давление меньше 11 ГПа) зарождение дефектов является предпочтительным способом снятия возникающего напряжения в решетке. Когда давление, вызванное прохождением ударных волн, превышает 11 ГПа, образуется металлическая фаза Si-II, и дополнительное напряжение легко снимается за счет фазового перехода и деформации Si-II. Локальное напряжение должно служить основным фактором образования дефектов, также данный процесс может быть дополнительно усилен повышением температуры на несколько сотен градусов за счет лазерного воздействия. Один из возможных путей формирования дефектов следующий [37]: дефекты формируются через полную дислокацию слоев, которая

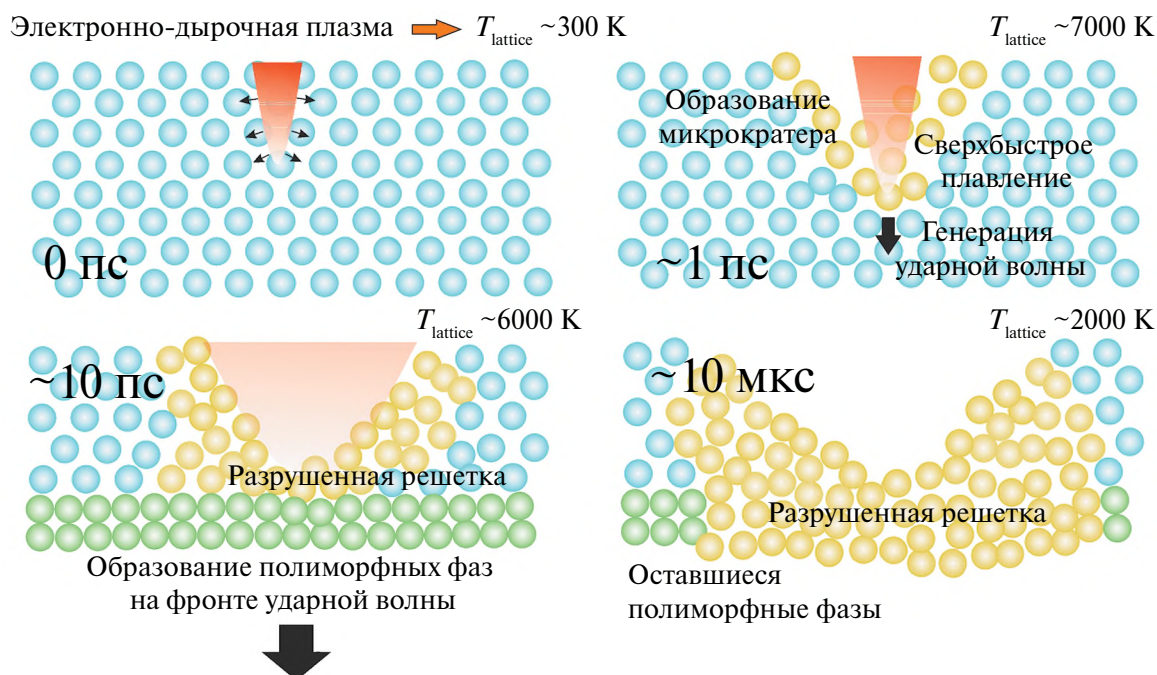


Рис. 5. Схематичное изображение динамики лазерно-индуцированных фазовых переходов в кремнии.

запускается для уменьшения локального высокого напряжения вокруг точки концентрации напряжения, вызванного прохождением ударных волн и фазовых переходов. Однако после прохождения ударной волны высокие температуры достигают области, где образовывались фазы Si-III и Si-XII, что приводит к отжигу сформировавшейся фазы и возвращению в исходную фазу Si-I [2, 10]. Таким образом, при диагностике *post-mortem* удастся зарегистрировать лишь те фазы, которые не были подвергнуты тепловому воздействию. Увеличение энергии лазерного импульса приведет к росту давления, что может инициировать переходы в фазы Si-VI, Si-XII [2]. Однако это не сформирует новые, стабильные при атмосферном давлении фазы. Также это приведет к дополнительному нагреву вещества и разрушению новых фаз. Аналогично увеличение длительности лазерного импульса приведет к росту температуры, что подтверждают результаты изучения наносекундного воздействия на поверхность кремния, когда наблюдается большее количество аморфного кремния при практически полном отсутствии новых фаз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан численный подход на основе молекулярной динамики в сочетании с двухтемпературной моделью, который качественно предсказывает динамику структурных превращений кремния, подвергнувшегося интенсивному фемтосекундному лазерному воздействию. Окончательная структура

представляет собой микрократер, в основании которого (поверхностная и приповерхностная области) находится аморфный кремний. На периферии кратера, а также в объеме в области сдвиговых деформаций образуются включения фаз Si-III и Si-XII. Эти фазы формируются в результате каскада фазовых переходов Si-I $\rightarrow$ Si-II $\rightarrow$ Si-XI $\rightarrow$ Si-III/Si-XII. В первую очередь фазовые переходы инициирует лазерно-индуцированная ударная волна (давления на фронте $\sim 50 \text{ ГПа}$). Ударные волны смещают атомы в решетке более чем на $1 \text{ \AA}$, что приводит к напряжениям в решетке и, как следствие, либо к возникновению сдвиговых деформаций, либо к фазовым переходам. Фазовые переходы происходят за фронтом ударной волны, а последующий лазерно-индуцированный нагрев решетки ($\sim 2000 \text{ K}$ непосредственно в области лазерного воздействия и $\sim 100 \text{ K}$ в большей части остального материала) приводит к разрушению остаточных метастабильных фаз Si-III/Si-XII, которые остаются лишь в областях, где нагрев был меньше (периферия) или где сохранились остаточные напряжения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00039) в части молекулярной динамики и микроспектроскопии комбинационного рассеяния, а также в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части исследования кремния методами электронной микроскопии с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mogni G., Higginbotham A., Gádál-Nagy K., Park N., Wark J.S.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 064104.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.064104>
2. *Wippermann S., He Y., Vörös M., Galli G.* // Appl. Phys. Rev. 2016. V. 3. P. 040807.
<https://doi.org/10.1063/1.4961724>
3. *Hanfand M., Schwarz U., Syassen K., Takemura K.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 1197.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1197>
4. *McBride E.E., Krygier A., Ehnes A. et al.* // Nat. Phys. 2019. V. 15. P. 89.
<https://doi.org/10.1038/s41567-018-0290-x>
5. *Мареев Е.И., Румянцев Б.В., Потемкин Ф.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2020. Т. 112. С. 780.
<https://doi.org/10.31857/s1234567820230111>
6. *Budnitski M., Kuna M.* // J. Mechan. Phys. Solids. 2016. V. 95. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2016.03.017>
7. *Chen H., Levitas V.I., Popov D., Velisavljevic N.* // Nat. Commun. 2022. V. 13. P. 982.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-28604-1>
8. *Daisenberger D., Wilson M., McMillan P.F. et al.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 224118.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.224118>
9. *Domnich V., Gogotsi Y.* // Rev. Adv. Mater. Sci. 2002. V. 3. P. 1. https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_1302/domnich/domnich.pdf
10. *Zeng Z., Zeng Q., Mao W.L., Qu S.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 103514.
<https://doi.org/10.1063/1.4868156>
11. *Ovsyuk N.N., Lyapin S.G.* // Appl. Phys. Lett. 2020. V. 116. P. 062103.
<https://doi.org/10.1063/1.5145246>
12. *Sundaram S.K., Mazur E.* // Nat. Mater. 2002. V. 1. P. 217.
<https://doi.org/10.1038/nmat767>
13. *Vailionis A., Gamaly E.G., Mizeikis V. et al.* // Nat. Commun. 2011. V. 2. P. 445.
<https://doi.org/10.1038/ncomms1449>
14. *Mareev E.I., Lvov K.V., Rumiantsev B.V. et al.* // Laser Phys. Lett. 2019. V. 17. P. 015402.
<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ab5d23>
15. *Butkus S.* // J. Laser Micro/Nanoengineering. 2014. V. 9. P. 213.
<https://doi.org/10.2961/jlmn.2014.03.0006>
16. *Gorman M.G., Briggs R., McBride E.E. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2015. V. 115. P. 095701.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.095701>
17. *Brown S.B., Gleason A.E., Galtier E. et al.* // Sci. Adv. 2019. V. 5. P. eaau8044.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.aau8044>
18. *Potemkin F.V., Mareev E.I., Garmatina A.A. et al.* // Rev. Sci. Instrum. 2021. V. 92. P. 053101.
<https://doi.org/10.1063/5.0028228>
19. *Ковальчук М.В., Борисов М.М., Гарматина А.А. и др.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 5. С. 771.
<https://doi.org/10.31857/s0023476122050083>
20. *Moser R., Domke M., Winter J. et al.* // Adv. Opt. Technol. 2018. V. 7. P. 255.
<https://doi.org/10.1515/aot-2018-0013>
21. *Mareev E., Obydenov N., Potemkin F.* // Photonics. 2023. V. 10. P. 380.
<https://doi.org/10.3390/photonics10040380>
22. *Mareev E.I., Potemkin F.V.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. P. 2115.
<https://doi.org/10.3390/ijms23042115>
23. *Норман Г.Э., Стариков С.В., Стегайлов В.В.* // ЖЭТФ. 2012. Т. 141. С. 910.
<https://doi.org/10.1134/S1063776112040115>
24. *Greathouse J.A.* Two-Temperature (TTM) Molecular Dynamics. Standia National Laborotory, NNSA.
25. *Mareev E., Pushkin A., Migal E. et al.* // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 7517.
<https://doi.org/10.1038/s41598-022-11501-4>
26. *Yang J., Zhang D., Wei J. et al.* // Micromachines. 2022. V. 13. P. 1119.
<https://doi.org/10.3390/mi13071119>
27. *Taylor L.L., Scott R.E., Qiao J.* // Opt. Mater. Express. 2018. V. 8. P. 648.
<https://doi.org/10.1364/ome.8.000648>
28. *Liu J., Wu M., Sun Z. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2024. V. 661. P. 160022.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160022>
29. *An H., Wang J., Fang F., Jiang J.* // Opt. Laser Technol. 2024. V. 171. P. 110427.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2023.110427>
30. *Plimpton S.* // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1.
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>
31. *Pisarev V.V., Starikov S.V.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. № 47. P. 475401.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/47/475401>
32. *Norman G.E., Starikov S.V., Stegailov V.V. et al.* // Contrib. Plasma Phys. 2013. V. 2. P. 129.
<https://doi.org/10.1002/ctpp.201310025>
33. *Stukowski A.* // Model. Simul. Mat. Sci. Eng. 2010. V. 18. № 1. P. 015012.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
34. *Coleman S.P., Spearot D.E., Capolungo L.* // Model. Simul. Mat. Sci. Eng. 2013. V. 21. P. 055020.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/21/5/055020>
35. *Пашаев Э.М., Корчуганов В.Н., Субботин И.А. и др.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. С. 877.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122050083>
36. *Gogotsi Y., Baek C., Kirscht F.* // Semicond. Sci. Technol. 1999. V. 10. P. 936.
<https://doi.org/10.1088/0268-1242/14/10/310>
37. *Li H., Yu X., Zhu X. et al.* // AIP Adv. 2021. V. 4. P. 045103.
<https://doi.org/10.1063/5.0034896>
38. *Bradby J.E., Williams J.S., Wong-Leung J. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 23. P. 3749.
<https://doi.org/10.1063/1.1332110>

39. Ikoma Y., Yamasaki T., Shimizu T. et al. // Mater. Characterization. 2020. V. 169. P. 110590.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110590>
40. Xuan Y., Tan L., Cheng B. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 27089.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07686>
41. Cheng C. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 134109.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.134109>
42. Anzellini S., Wharmby M.T., Miozzi F. et al. // Sci. Rep. 2019. V. 9. P. 15537.
<https://doi.org/10.1038/s41598-019-51931-1>
43. Yin M.T. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 1773.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1773>
44. Piltz R.O., MacLean J.R., Clark S.J. et al. // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 4072.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.4072>

DYNAMICS OF NEW PHASE FORMATION IN SILICON DURING FEMTOSECOND LASER ABLATION

E. I. Mareev^{a,*}, D. N. Khmelenin^a, F. V. Potemkin^b

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics
of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

^b*Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

*E-mail: mareev.evgeniy@physics.msu.ru

Abstract. We experimentally demonstrated (using micro-Raman spectroscopy and transmission electron microscopy) and through numerical modeling that when an intense (10^{13} – 10^{14} W/cm²) femtosecond (~100 fs) laser pulse impacts the surface of silicon with (111) orientation, new polymorphic phases Si-III and Si-XII are formed on the surface and in the volume, localized in lattice defects as well as at the periphery of the ablation crater. This localization of phases is caused by the multi-stage nature of laser-induced phase transitions in silicon, specifically, the phase transitions are initiated by a shock wave, resulting in a cascading transformation process on sub-nanosecond timescales: Si-I => Si-II => => Si-III/Si-XII. The phase transition Si-I => Si-II occurs at the front of the shock wave, while at the rear of the shock wave, a field of dynamic stresses arises in the material, allowing the phase transition Si-II => Si-III/Si-XII to occur. On sub-microsecond timescales, most of the new phases disappear as the material relaxes back to its original state.