

超快激光诱导固体非热相变及其原子机理进展

陈念科¹, 黄宇婷¹, 李贤斌^{1*}, 孙洪波^{1,2}

¹集成光电子学国家重点实验室, 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

²精密测试技术及仪器国家重点实验室, 清华大学精密仪器系, 北京 100084

摘要 激光诱导的相变是超短脉冲激光对材料进行加工改性的关键物理过程。由热效应驱动的光致相变通常都源于材料无序化, 例如熔化或蒸发。在此情况下, 光对材料原子尺度的控制力面临困难, 加工改性的精度受限。而短脉冲的非热效应可以实现更高精度的相变控制, 但是由于光与物质的相互作用过程复杂, 相关机理仍在探索之中。介绍了近年来超短脉冲激光诱导非热相变的实验观测结果以及相应的机理研究进展, 重点对比介绍了几种可以描述原子尺度机制的理论方法和超快激光在相变材料中诱导非热相变的动力学机理。最后讨论了理论机理对激光控制相变的参考意义。

关键词 超快光学; 光与物质相互作用; 非热相变; 物理机制; 第一性原理计算

中图分类号 O469

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0202001

1 引 言

激光被誉为“最快的刀”, 已广泛应用于多种设备和光电器件的精密制造及加工改性^[1-8]。同时, 激光也作为激励源被应用于新型光存储、光计算器件中^[9-11]。在以上应用中, 激光诱导材料相变是其关键物理过程。长脉冲激光对材料的作用以热效应作用为主^[12], 而热影响区的存在导致了加工或改性的区域不够精细, 形貌比较粗糙。超短脉冲激光(如飞秒激光)可以有效抑制热效应, 大幅提高加工改性的精度, 在微纳加工领域扮演至关重要的作用^[13-14]。飞秒脉冲激光具有很高的峰值功率, 能将能量在极短时间内沉积在被作用的材料中, 使电子发生多光子电离、雪崩电离, 导致出现微爆炸、熔化等现象。在飞秒尺度, 受电声耦合效率的限制, 晶格温度可以被有效抑制以减小热影响区、提高加工精度。进一步利用脉冲能量在空间上的高斯分布特性和材料的损伤阈值效应^[15], 将加工区域局限在焦斑中心, 实现超过衍射极限的加工改性精度。另外, 减材加工时, 高效的能量注入可以加速原子运动, 使材料喷溅并带走大部分能

量, 从而抑制热效应、提高加工精度。以上是飞秒激光的“冷加工”特征。然而, 飞秒激光加工技术虽然可以突破衍射极限, 却很难将控制精度进一步提升至原子尺度。而且相变时间极短、相变形式因爆炸和熔化等剧烈行为而表现单一(即材料的无序化)使相变的可控性受到局限。因此, 研究超快激光在超短时间尺度内与材料相互作用的原子尺度机理是进一步实现更高精度加工、更多类型相变控制的基础。

通常认为, 激光与固体材料的相互作用可以根据时间先后分为载流子吸收、载流子热化、载流子复合和结构相变 4 个部分^[14]。由于电子质量远小于原子质量, 电子首先吸收激光能量, 继而发生碰撞电离并产生大量的载流子。随着载流子的复合, 电子能量通过电子-声子散射逐渐传递给晶格。原子获得足够高能量后会发生熔化、蒸发等结构相变, 受限于电声耦合效率, 相变常常发生在皮秒时间尺度或者更大时间尺度。基于电子行为和离子行为在时间尺度上的分离性, 建立了双温模型^[16], 图 1 为双温模型示意图。在此理论框架中, 结构相变常发生在电子能量转移给晶格使其温度升高以后, 因此, 相变

收稿日期: 2020-09-01; 修回日期: 2020-10-10; 录用日期: 2020-11-12

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104300)、国家自然科学基金(61922035, 11904118, 11874171)、中国博士后科学基金(2019M661200)

*E-mail: lixianbin@jlu.edu.cn

的驱动力仍以热运动为主。然而,如前面所述,基于热效应难以实现更高精度和更多类型的相变控制。

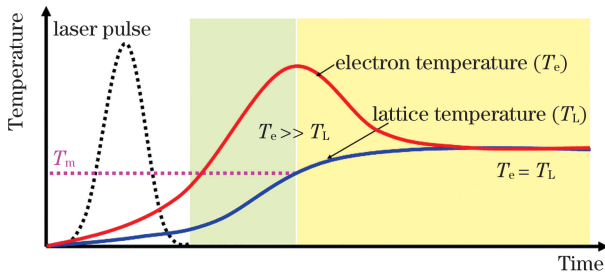


图 1 飞秒激光与物质相互作用的双温模型示意图
Fig. 1 Diagram of two-temperature model of interaction between femtosecond laser and matter

在超短时间尺度内,电子的温度可以很高而晶格仍然是冷的。此时,电子被激发到非平衡态,体系中电子-离子在基态的平衡也被打破,即使晶格温度没有出现大幅度的提升,晶格结构也会偏离原来的平衡位置。此种情况下,除了可能出现高能激发导致的库仑爆炸现象之外,还有可能实现真正的非热相变。探索该时间尺度内的相变机制需要回答以下几个问题:非热相变是否能够发生?如何发生?受那些控制因素影响?其原子尺度超快动力学机理是什么?

本文回顾近年来超快激光诱导新类型非热相变的一些代表性进展以及相应的原子尺度机理,包括非热熔化、固态非晶化和有序-有序相变,重点回顾并分析了在原子尺度内激光对相变存储材料的力学作用和相应规律、有序-有序相变动力学机理和相应特点以及相变过程中的电-声耦合机制。最后展望了理论机理对激光控制相变的参考意义。

2 非热相变的理论机理和实验观测

2.1 激光诱导非热熔化现象的提出

飞秒激光诱导半导体材料非热熔化的理论机理可以追溯到 20 世纪 70 年代, van Vechten 等^[17]提出短脉冲激光会诱导晶体 Si 的非热熔化,并提出了等离子体退火模型。该模型的基本物理图像如图 2 所示,传统 IV 族半导体的价带和导带分别由分子轨道的成键态和反键态组成,光激发将成键态电子激发到反键态,化学键软化导致横声学支失稳,使结构发生二阶相变。该理论认为在此过程中电子处于高能等离子体状态,没有太多能量传递给晶格,该过程不同于剧烈的热熔化,属于非热熔化。之后, Stampfli 等^[18]基于紧束缚模型,提出了可以定量分析 Si、Ge、C 等半导体材料的理论模型,分析得出 9% 价电子的激发量可以在 Si 中诱导非热熔化。

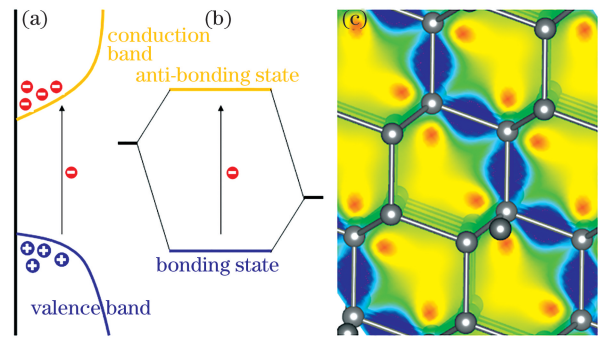


图 2 光激发诱导电子跃迁的态密度示意图,两个原子轨道成键态和反键态的分子轨道示意图,以及金刚石中 3% 价电子激发作用下的电荷密度变化示意图。(a)光激发诱导电子跃迁的态密度示意图;(b)两个原子轨道成键态和反键态的分子轨道示意图;(c)金刚石中 3% 价电子激发作用下的电荷密度变化示意图,电子从成键态区转移到反键态区

Fig. 2 Diagram of density of states for optical excitation induced electron transition, diagram of bonding and anti-bonding molecular orbitals of two atomic orbitals, and change of charge density in diamond upon excitation of 3% valence electrons. (a) Diagram of density of states for optical excitation induced electron transition; (b) diagram of bonding and anti-bonding molecular orbitals of two atomic orbitals; (c) change of charge density in diamond upon excitation of 3% valence electrons. Electrons transfer from bonding states to anti-bonding states

在实验方面,早期的研究多是基于泵浦探测技术,通过激发后光反射率的变化来判断材料的无序化或相变。然而,反射率的改变主要基于电子结构的改变,事实上,光激发会直接改变电子的分布,从而改变反射率,因此该技术还不足以严格证明原子结构也发生无序化相变。2001 年, Rouse 等^[19]通过先进的时间分辨超快 X 射线衍射技术研究了飞秒激光在 InSb 半导体中诱导的相变,发现在 350 fs 内出现长程结构失稳的现象,给出了非热熔化的直接证据。相关机制被归结为激发对原子间势能面的改变以及电子和声子振动间的耦合。然而,也有研究者质疑该结论,认为实验所用激光脉冲能量很高,可以在较短时间内使材料升温,所观察到的现象仍有可能是由热效应导致的^[20]。

2.2 激光诱导非热相变在信息存储材料中的理论机理

近年来,脉冲激光在相变信息存储技术中的应

用引起很多关注^[9-11, 21]。一方面,基于相变存储技术的光盘(例如 DVD)在 21 世纪初期被广泛使用,具有较高的商业价值;另一方面,相变存储材料具有独特的成键类型和派尔斯扭曲性质,对光激发响应敏感,适用于探索超快物理现象和机制。在存储过程中,高能量短脉冲可以在几百皮秒内将相变材料熔化,然后迅速将其冷却至室温,使无序的原子结构冷冻,形成非晶态,从而使得光学反射率大幅降低,实现信号转变;反之,能量适中的长脉冲可以将非晶态加热到玻璃化温度以上,材料在纳米尺度重结晶,实现信号的可逆转变^[22]。如上所述,在很长一段时间内,激光对相变存储材料的作用被认为是热效应的作用。

Li 等^[23-24]采用第一性原理计算方法进行分析,发现光激发的非热效应在非晶化过程中起到重要作用。在典型的相变存储合金锗锑碲中,9%价电子的激发量可以使材料晶相在低于熔点的条件下于 24 ps 内转变为非晶,在这期间材料并未经历熔化状态,而是经历直接的固态-固态非晶化过程。其机理是光激发选择性地改变了锗原子的电子态,促使其局域结构从晶态的八面体构型转变为非晶态的四面体构型(图3)。该理论与实验中的泵浦探测结果一

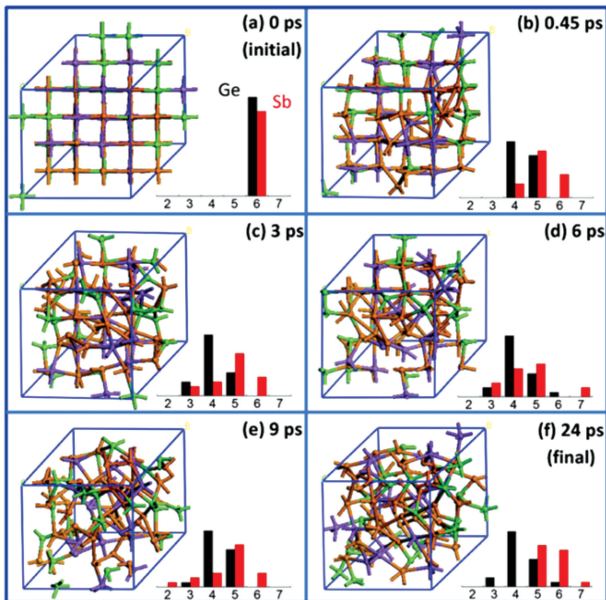


图3 700 K 温度下 9% 价电子激发在相变存储材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 中诱导的固态-固态非晶化,插图是 Ge 原子和 Sb 原子的配位数^[24]

Fig. 3 Solid-to-solid amorphization of phase-change memory material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ upon an excitation of the 9% valence electrons at 700 K. Insets are the coordination numbers of Ge and Sb atoms^[24]

致,即飞秒激光诱导的锗锑碲非晶化过程中可以不经熔化状态^[25-27]。

以上所述非热相变的发生可以理解为激发态电子与基态晶格之间的失配导致的势能面改变,如图 4(a)所示,势能面的改变会在原子上直接诱导出作用力,而原子在受力时会遵循基本的牛顿定律而运动。因此,在原子尺度研究非热相变,一个直接而有效的办法就是研究激发条件下晶格受到的应力和原子受到的作用力。2017 年,Chen 等^[28]用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法研究了相变存储材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) 以及一系列半导体材料(包括金刚石、BN、ZnS、GaAs、MgS、GaP、MgSe、GaSb 等)在激发状态下的整体晶格应力和局部原子受力。一方面,材料受到的晶格应力正比于激发量和材料的有效形变势,如图 4(b)所示(激发应力 $\sigma = \Xi^{E_\kappa} \times \Delta n$,其中 Ξ^{E_κ} 和 Δn 分别是有效形变势和激发电子密度),具体推导详见文献^[28]。当激发量较大时,激发应力的效果均是使材料体积膨胀。一般来说,材料成键越强,带隙越大,其有效形变势也越大,故应力也越大。例如,图 4(c)中金刚石的膨胀效果非常明显,远超过热膨胀效果。巨大的体积膨胀作用改变了原子间距离和作用力,在激光诱导相变或加工过程中起到促进作用。此外,对于局部原子受力来说,其平均受力大小也随激发量的增大而增大,如图 4(d)所示;而受力方向则取决于原子局域环境的对称性,由于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 中存在随机分布的空位和派尔斯扭曲,各个原子受力方向和大小均呈一定的无序性,如图 4(e)所示。热运动是无序的,即使在无缺陷的晶格中,热运动也会引入无序的扰动,从而引入无序的原子受力;另外,对 Te 原子受力的计算结果[图 4(f)]表明,缺陷附近的原子受力较大,即对称性破坏越严重,受力越明显。无序的受力结果表明这种激发力作用下的相变仍然会以无序化为主,基于伯恩奥本海默近似的分子动力学模拟也验证了 9% 价电子的激发量可以在晶格温度只有 100 K 的低温条件下诱导固态-固态非晶化。最后,除了对称性依赖以外,由于不同元素在能带中贡献的能级有所差异,能量空间的光激发所对应的实空间原子类型也会有所差异,从而表现出光激发的元素选择性。

光激发下的原子受力也可以通过经典理论分析得到^[20]: $F = F^{\text{th}} + F^{(\text{p})} + F^{\text{pond}}$,其中,第一项是电子分布和温度梯度导致的热力,第二项是介电函数改

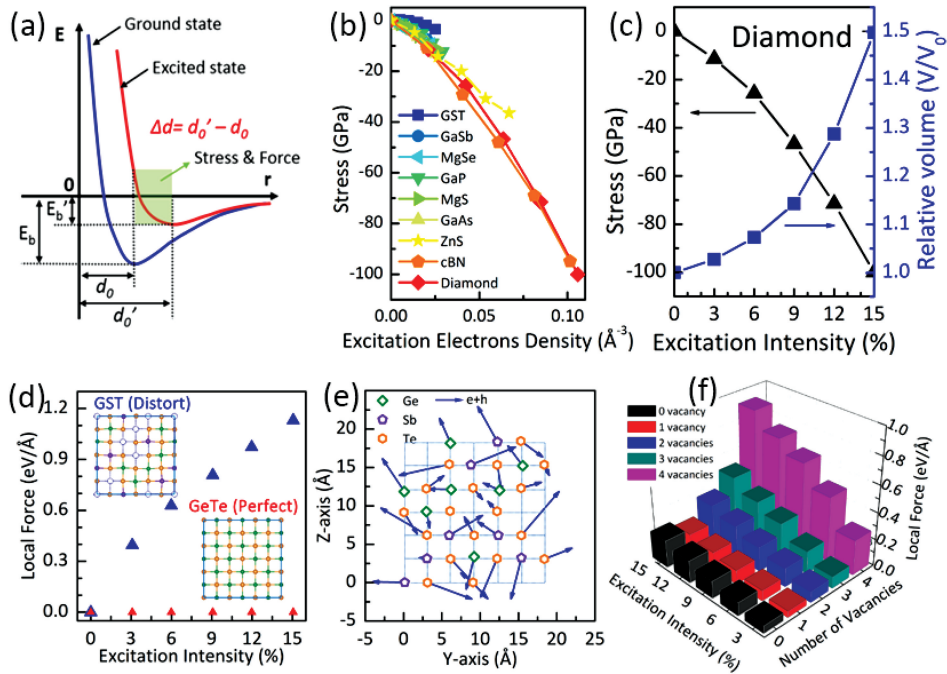


图 4 光激发下晶格应力和原子受力^[28]。(a) 光激发诱导势能面改变及应力或原子受力的示意图；(b) 一系列半导体材料受到的激发应力随激发电子浓度的变化；(c) 金刚石在不同激发量下的应力及应力释放后对应的体积变化；(d) 相变存储材料立方锗锑碲和立方锗碲原子受力随激发量的变化；(e) 锗锑碲中原子受力在 $y-z$ 平面的投影；(f) 锗锑碲中 Te 原子局部受力随周围空位数及激发量的变化

Fig. 4 Optical excitation induced lattice stress and force acting on atoms^[28]. (a) Schematic of change of potential energy surface and stress or force acting on atoms induced by optical excitation; (b) excitation stress varying with excitation electron density in a series of semiconductor materials; (c) stress and change of volume after stress release in diamond under different excitation intensities; (d) force acting on atoms in phase change memory materials of cubic $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeTe varying with excitation intensity; (e) projection of force on $y-z$ plane in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; (f) local force acting on Te in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ changes with number of nearest vacancies and excitation intensity

变导致的极化力,第三项是电场梯度导致的有质动力。该模型适用于连续介质,不适用于计算原子尺度受力。从准确度和原子分辨的角度讲,第一性原理计算方法更好一些。

2.3 基于超快时间分辨探测技术的最新进展

随着实验技术的进一步发展和推广,超快时间分辨电子衍射和 X 射线衍射技术逐步被应用到对相变存储材料等的超快相变探测中。Mitrofanov 等^[29]通过超快时间分辨的 X 射线衍射和 X 射线吸收精细结构技术研究了飞秒激光对相变材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 的作用,发现激光扰动材料共振键导致局域结构扭曲,并形成了可以在较长时间(纳米尺度)存在的中间态,研究还发现在 4 ps 内晶格存在非热膨胀现象;同时,Fons 等^[30]也用时间分辨的 X 射线衍射技术在锗锑碲中观察到了激光诱导的体积膨胀远超热膨胀的效果。Waldecker 等^[31]也通过超快时间分辨的 X 射线衍射技术和泵浦探测技术对

比研究了相变材料 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在飞秒激光作用下的相变行为^[31],观察到 2 ps 内的结构无序化现象,这可归结为激光扰动共振键导致的长程序失稳;但扰动之后材料没有发生非晶化相变;另外,通过数值分析可得使材料非晶化的激光能量也能够使材料温度达到熔点,材料最终的非晶化仍可能是由热熔化导致。但是,前面的讨论指出非热相变可以发生在电子通过电声耦合将大部分能量传递给晶格之前,此时大部分激光能量仍存储在电子系统中,因此,激光能量能够使材料达到熔点,但是非热相变仍有可能发生。另一方面,激发态的热导率通常由电子热传导决定,激发态自由载流子的热导率通常比较高,电子能量有可能迅速传递出相变区,从而保持非热相变的结果,即考虑电子热传导导致的能量耗散后作者估算的激光能量不一定能使材料熔化。最近,Tanimura 等^[32]通过时间分辨及变温的光学透射谱研究了同样具有共振键性质的 PbTe 材料在飞秒激

光作用下的介电性质演变,研究表明晶格热平衡需要 12 ps 来完成,再次肯定了非热相变的存在。

2.4 激光诱导新型非热有序相变的实验观测和争议

以上讨论的非热相变过程更快、更节能,没有出现大幅度的原子热扩散,可较好地保持多组分材料的化学有序性和稳定性,然而其最终的相变类型仍然是结构的无序化。在自然界中,同一种材料往往存在多种结构相,这些结构可在不同的温度下稳定存在,且应用广泛,如存储、控温和储能等。显然,激光的热效应也可以诱导有序-有序相变,但是热效应作用下的相变需要经过缓慢的形核-生长过程。那么飞秒激光的非热效应是否能诱导超快有序相到有有序相的转变呢?

2015 年 Hu 等^[33]通过超快时间分辨的电子衍射技术观察到飞秒激光在相变材料 GeTe 中诱导的超快菱方-立方相变,他们认为光激发首先诱导菱方相中的 Te 原子沿[001]方向向着中心对称的位置平移,之后晶格也向着立方相转变。2016 年, Matsubara 等^[34]通过超快时间分辨的 X 射线衍射也观察到了类似现象,但他们认为光激发驱动菱方相中的 Ge 原子围绕着中心对称位置运动,其运动轨迹的平均位置落在中心对称位置,导致产生立方相的信号。另一方面, Kolobov 等^[35]通过理论分析发现光激发会随机改变化学键中成键轨道波函数的相位,导致菱方相中的长短键在空间上随机分布,其平均效果仍然是导致整体对称性转变为立方相。不同研究者对以上相变机制的争议主要是由于目前的实验探测技术仍然难以直接得到实时、实空间原子尺度超快相变的动力学图像。因此,需要相应的理论研究辅助理解。

早期的双温模型结合热扩散方程和流体力学理论的连续介质方法无法得到原子、分子尺度的图像;经过改进的双温模型经典分子动力学方法虽然考虑了原子尺度信息^[36],但是该方法中的核心参数是电声耦合系数,在超短脉冲作用后电子、晶格皆处于非平衡态,非绝热的电声耦合效应是随时间变化的,所以缺少了量子效应的双温模型无法得到准确的电声耦合作用;此外,双温模型主要通过改变晶格温度来实现材料的相变,因此,其物理本质仍然是热效应作用下的相变,难以描述前面讨论的非热相变。第一性原理方法是基于量子力学的方法,但是传统的基于绝热近似(伯恩奥本海默近似)的第一性原理分子

动力学方法,缺少了对电子动力学的描述,仍然不能准确描述非绝热的电声耦合效应。而实时含时密度泛函理论分子动力学方法(rt-TDDFT MD)基于含时薛定谔方程^[37-39],可对电子、原子的非绝热演化进行描述,既实现了原子、分子尺度研究,又可准确描述电声耦合作用,该方法是在原子尺度研究激光诱导超快相变的有力工具^[40-41]。例如,中国科学院物理研究所的孟胜研究员团队所开发的程序 TDAP (Time Dependent Ab-initio Package)已成功模拟 ps 量级的激发电子动力学和结构相变动力学,是国内具有代表性的激发态理论研究方法之一^[37, 39, 42-43]。

2.5 基于含时密度泛函理论的分子动力学模拟的原子尺度机理

2018 年,Chen 等^[44]使用 rt-TDDFT MD 研究了超快激光在相变存储材料 GeTe 中诱导的相变,在 5%激发量下模拟了实验探测到的菱方-立方相变。如图 5(a)~(c)所示,光激发在能量空间将电子从价带顶激发到导带底时,相当于电子主要从 Te 的 p 轨道激发到 Ge 的 p 轨道,对应地,电子在实空间从 Te 附近转移到 Ge 附近,在 Ge 和 Te 原子上诱导出沿[001]方向(即派尔斯扭曲方向)的力,该结果与前文所述的激发受力依赖于晶格对称性结论一致^[22]。Ge 和 Te 原子沿受力方向运动时,相当于向中心对称位置运动,即向立方相转变。其根本原因可以理解为激发将菱方相的双能谷势能面转变为了单能谷势能面,如图 5(c)所示。图 5(d)~(f)为分子动力学模拟的相变过程,Ge 和 Te 原子分别沿相反方向运动,并持续振荡,随着振荡的衰减在 1 ps 后逐渐转变为立方相。该相变过程中原子主要沿[001]方向进行集体相干运动,因此不需要缓慢的形核-生长过程,可以实现超快相变。如果将原子的无规则运动定义为热运动,则相变过程中原子的相干运动属于非热运动,直到相变结束,体系的温度也只有约 500 K,低于热致相变的居里温度(700 K)。该研究从理论上证实,超快激光可以诱导真正的非热相变,且由于相干运动可以避免时间较长的形核-生长过程,非热相变远快于热致相变。更重要的是,超快激光诱导的有序原子受力可以实现晶态至晶态之间的有序相变。这种相变中前后原子位置的定向移动不同于热效应或库仑爆炸导致的无规则运动,在某种意义上相当于激光对材料相变进行原子尺度的控制。

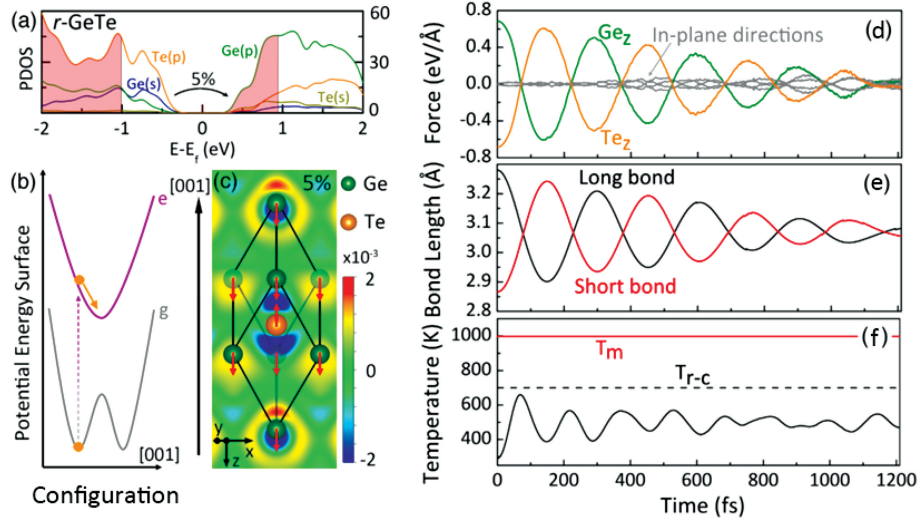


图 5 激发诱导的材料有序-有序相变^[44]。(a)菱方锗碲态密度及 5% 激发量电子布居示意图；(b)激发前后势能面变化示意图；(c)光激发诱导的电荷转移和原子受力；(d)~(f) rt-TDDFT MD 过程中平均原子受力、平均键长和离子温度随时间的演变，其中 T_m 是熔点， T_{r-c} 是 GeTe 转变的居里温度

Fig. 5 Excitation induced order-to-order phase transition^[44]. (a) Density of states of rhombohedral GeTe and schematic of electron population under 5% excitation; (b) schematic of change of potential energy surface induced by optical excitation; (c) change of charge transfer and force acting on atoms under optical excitation; (d)–(f) time evolutions of average atomic force, average bond length, and ionic temperature during rt-TDDFT MD. T_m and T_{r-c} are melting point and Curie temperature of GeTe, respectively

2.6 当前问题及可能的解决方案

激光脉冲作用后，电子-空穴复合产生的热量常常是不可避免的，因此，在研究激光诱导材料非热相变的过程中，一个重要问题是：如何判断相变的物理驱动是热效应还是非热效应。就实验探测技术而言，一方面，虽然超快时间分辨的 X 射线或电子衍射技术能探测到晶体结构的改变，但是空间分辨率仍不可能达到单原子尺度；另一方面，实验探测难以直接给出相变过程中的电声耦合作用和离子实时温度。因此，判断相变是否由非热效应诱导还需要理论的辅助。在理论上，热效应和非热效应诱导的相变无论是在驱动力的本质还是在相变的过程方面，均有所不同。

热效应的本质是原子的无规则运动。热致相变的过程是：电子吸收激光能量，并将能量传递给晶格，最后原子挣脱束缚力，发生结构相变。这其中，电子的电声耦合是材料逐渐升温的特征步骤。非热效应有许多种，但其共性在于光激发直接对材料离子实之间的相互作用产生影响。例如：库仑爆炸是离子实之间的库仑排斥，不需要能量从电子体系中逐渐传递到离子实；在光激发诱导声子模式软化或势能面改变中，激发态的电子-空穴对直接改变离子实间相互作用，不需要等待电子将能量传给离子实。

基于此区别，可以通过理论、实验的配合，先给出离子实热化的特征时间，再将其与实验探测的相变时间进行对比，从而判断相变是否为非热效应。非热相变的另一个特征是离子实运动的方向性。由于晶格对称性等因素，非热作用力可能表现出方向性，例如在非热有序相变过程中，原子沿特定方向做相干运动，这与热效应诱导的无规则运动有明显区别，也可以作为非热相变的判据。

在激光诱导的非热相变方面，近年来研究者们发现的超快有序相变不仅是光致相变的新类型，而且该相变表现出超快、非热、有序的特征，因此具有实现新应用的潜力，例如超快低功耗光存储或光计算^[45]。然而，目前已知的有序相变的例子仍然很少，这限制了有序相变的应用，如何开发更多的材料体系是当前面临的主要问题之一。实验试错法缺乏方向性，会导致探索耗时偏长，且具有很大的不确定性。因此，解决该问题的一个可行办法是理论结合实验研究，即首先通过理论分析找到超快有序相变发生的原理，例如对锗碲的激发将势能面从双能谷转变为单谷，导致出现沿[001]方向的驱动力。利用理论原理，结合高通量分析方法对数据库中的材料进行筛选，例如选取具有派尔斯扭曲的材料，最后通过基于含时密度泛函理论的分子动力学模拟方法进

行检验,再对成功的例子进行实验检验。相关研究已在进行中。

3 结 论

回顾了近年来超快激光诱导材料非热相变的实验进展和理论机理研究进展,所研究的实验现象包括非热熔化、固态-固态非晶化和有序-有序相变。理论方法包括经典电磁理论、唯象理论、紧束缚理论、量子的密度泛函理论以及先进的含时密度泛函理论。特别地,从晶态到晶态的有序-有序相变不同于之前的无序化相变,这时可以认为光与物质相互作用的控制力达到了原子尺度。最后讨论了非热机理对超快激光控制材料相变的参考意义。激发量是相变程度的直接影响因素,对材料的加工改性需要激发量达到一定阈值,而能量注入的数量决定了相变是否能够发生以及发生的剧烈程度,例如是熔化还是烧蚀;激光脉宽决定了能量注入材料的效率以及电声耦合效率,一般认为长脉冲(纳秒尺度及更长时间)的主要效果是热效应,只有短脉冲(例如飞秒、皮秒激光)才可能实现非热效应;激光波长不仅可以决定光吸收的效率,还可以影响激发态的电子和空穴在能带中的分布情况,利用能量空间与实空间的关联可以操控原子在实空间的运动。激光偏振也会影响材料对光的吸收以及激发态电子和空穴的分布,这是一个值得深入探索的控制因素。激光与物质相互作用不仅取决于激光,还取决于材料本身的特性,例如可根据激发受力的元素选择性和晶格对称性依赖规律为特定材料选择特定的激发条件或为实现某种加工改性效果而选择、设计特定的材料体系。

参 考 文 献

- [1] Li Z Z, Wang L, Fan H, et al. O-FIB: far-field-induced near-field breakdown for direct nanowriting in an atmospheric environment [J]. *Light, Science & Applications*, 2020, 9: 41.
- [2] Wang L, Chen Q D, Cao X W, et al. Plasmonic nano-printing: large-area nanoscale energy deposition for efficient surface texturing [J]. *Light: Science & Applications*, 2017, 6(12): e17112.
- [3] Yin D, Jiang N R, Liu Y F, et al. Mechanically robust stretchable organic optoelectronic devices built using a simple and universal stencil-pattern transferring technology [J]. *Light, Science & Applications*, 2018, 7: 35.
- [4] Zhao J H, Li X B, Chen Q D, et al. Ultrafast laser-induced black silicon, from micro-nanostructuring, infrared absorption mechanism, to high performance detecting devices [J]. *Materials Today Nano*, 2020, 11: 100078.
- [5] Wu X F, Yin H L, Li Q. Femtosecond laser processing of carbon nanotubes film [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(9): 0902002.
吴雪峰,尹海亮,李强.飞秒激光加工碳纳米管薄膜试验研究[J].*中国激光*, 2019, 46(9): 0902002.
- [6] Zhu S J, Zhang Z Y, Chu S L, et al. Research and application of massive micropores water-assisted picosecond laser processing technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(3): 0302002.
朱帅杰,张朝阳,储松林,等.海量微孔水辅助法皮秒激光加工技术的研究及应用[J].*中国激光*, 2020, 47(3): 0302002.
- [7] Dong J, Li Y F, Shu L, et al. Study of photo-induced phase transition of VO₂ films with high modulation by time-domain spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(1): 0111001.
董杰,栗岩锋,束李,等.高调制激光致相变特性氧化钒薄膜太赫兹时域频谱研究[J].*中国激光*, 2014, 41(1): 0111001.
- [8] Sun H B, Wang L, Wang H Y. Ultrafast time-resolved spectroscopy and its applications in micro-nano photonics [J]. *Physics*, 2015, 44(6): 349-355.
孙洪波,王雷,王海宇.微纳光子学中超快光谱的若干应用[J].*物理*, 2015, 44(6): 349-355.
- [9] Feldmann J, Youngblood N, Wright C D, et al. All-optical spiking neurosynaptic networks with self-learning capabilities [J]. *Nature*, 2019, 569(7755): 208-214.
- [10] Rios C, Stegmaier M, Hosseini P, et al. Integrated all-photon non-volatile multi-level memory [J]. *Nature Photonics*, 2015, 9(11): 725-732.
- [11] Wright C D, Liu Y W, Kohary K I, et al. Arithmetic and biologically-inspired computing using phase-change materials [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(30): 3408-3413.
- [12] Ren Z H, Wu M P, Cui C, et al. Effects of temperature field and CeO₂/TiO₂ on material phase transition in laser cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(8): 0802006.
任仲贺,武美萍,崔宸,等.激光熔覆温度场和CeO₂、TiO₂对材料相变的影响[J].*中国激光*, 2019, 46(8): 0802006.
- [13] Sugioka K, Cheng Y. Ultrafast lasers: reliable tools for advanced materials processing [J]. *Light: Science & Applications*, 2014, 3(4): e149.
- [14] Sundaram S K, Mazur E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses [J]. *Nature Materials*,

- 2002, 1(4): 217-224.
- [15] Chen G Y, Zhu Z C, Yin J, et al. Experiment on ablation threshold of single crystal diamond produced by femtosecond laser processing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(4): 0402001.
陈根余, 朱智超, 殷超, 等. 单晶金刚石飞秒激光加工的烧蚀阈值实验[J]. 中国激光, 2019, 46(4): 0402001.
- [16] Schmidt V, Husinsky W, Betz G. Ultrashort laser ablation of metals: pump-probe experiments, the role of ballistic electrons and the two-temperature model [J]. Applied Surface Science, 2002, 197/198: 145-155.
- [17] van Vechten J A, Tsu R, Saris F W. Nonthermal pulsed laser annealing of Si; plasma annealing [J]. Physics Letters A, 1979, 74(6): 422-426.
- [18] Stampfli P, Bennemann K H. Theory for the instability of the diamond structure of Si, Ge, and C induced by a dense electron-hole plasma[J]. Physical Review B, 1990, 42(11): 7163-7173.
- [19] Rousse A, Rischel C, Fourmaux S, et al. Non-thermal melting in semiconductors measured at femtosecond resolution [J]. Nature, 2001, 410(6824): 65-68.
- [20] Gamaly E G. The physics of ultra-short laser interaction with solids at non-relativistic intensities [J]. Physics Reports, 2011, 508(4/5): 91-243.
- [21] Li X B, Chen N K, Wang X P, et al. Phase-change superlattice materials toward low power consumption and high density data storage: microscopic picture, working principles, and optimization [J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(44): 1803380.
- [22] Wuttig M, Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage[J]. Nature Materials, 2007, 6(11): 824-832.
- [23] Li X B, Liu X Q, Han X D, et al. Role of electronic excitation in phase-change memory materials: a brief review[J]. Physica Status Solidi B, 2012, 249(10): 1861-1866.
- [24] Li X B, Liu X Q, Liu X, et al. Role of electronic excitation in the amorphization of Ge-Sb-Te alloys [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(1): 015501.
- [25] Fons P, Osawa H, Kolobov A V, et al. Photoassisted amorphization of the phase-change memory alloy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [J]. Physical Review B, 2010, 82(4): 041203.
- [26] Konishi M, Santo H, Hongo Y, et al. Ultrafast amorphization in $\text{Ge}_{10}\text{Sb}_2\text{Te}_{13}$ thin film induced by single femtosecond laser pulse [J]. Applied Optics, 2010, 49(18): 3470-3473.
- [27] Siegel J, Gawelda W, Puerto D, et al. Amorphization dynamics of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films upon nano- and femtosecond laser pulse irradiation [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103(2): 023516.
- [28] Chen N K, Han D, Li X B, et al. Giant lattice expansion by quantum stress and universal atomic forces in semiconductors under instant ultrafast laser excitation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2017, 19(36): 24735-24741.
- [29] Mitrofanov K V, Fons P, Makino K, et al. Sub-nanometre resolution of atomic motion during electronic excitation in phase-change materials [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 20633.
- [30] Fons P, Rodenbach P, Mitrofanov K V, et al. Picosecond strain dynamics in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ monitored by time-resolved X-ray diffraction [J]. Physical Review B, 2014, 90(9): 094305.
- [31] Waldecker L, Miller T A, Rudé M, et al. Time-domain separation of optical properties from structural transitions in resonantly bonded materials [J]. Nature Materials, 2015, 14(10): 991-995.
- [32] Tanimura H, Watanabe S, Ichitsubo T. Nonthermal dynamics of dielectric functions in a resonantly bonded photoexcited material [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(31): 2002821.
- [33] Hu J B, Vanacore G M, Yang Z, et al. Transient structures and possible limits of data recording in phase-change materials[J]. ACS Nano, 2015, 9(7): 6728-6737.
- [34] Matsubara E, Okada S, Ichitsubo T, et al. Initial atomic motion immediately following femtosecond-laser excitation in phase-change materials [J]. Physical Review Letters, 2016, 117(13): 135501.
- [35] Kolobov A V, Fons P, Tominaga J, et al. Excitation-assisted disordering of GeTe and related solids with resonant bonding [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(19): 10248-10253.
- [36] Ivanov D S, Zhigilei L V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films[J]. Physical Review B, 2003, 68(6): 064114.
- [37] Meng S, Kaxiras E. Real-time, local basis-set implementation of time-dependent density functional theory for excited state dynamics simulations [J]. The Journal of Chemical Physics, 2008, 129(5): 054110.
- [38] Runge E, Gross E K U. Density-functional theory for time-dependent systems[J]. Physical Review Letters, 1984, 52(12): 997-1000.
- [39] Ma W, Jiao Y, Ding Z J, et al. Surface electronic dynamics at nanoscale[J]. Modern Physics, 2012, 24(1): 39-43.

- 马薇, 焦扬, 丁子敬, 等. 纳米尺度上的表面电子动力学[J]. 现代物理知识, 2012, 24(1): 39-43.
- [40] Bang J, Sun Y, Liu X Q, et al. Carrier-multiplication-induced structural change during ultrafast carrier relaxation and nonthermal phase transition in semiconductors [J]. *Physical Review Letters*, 2016, 117(12): 126402.
- [41] Wang X P, Li X B, Chen N K, et al. Time-dependent density-functional theory molecular-dynamics study on amorphization of Sc-Sb-Te alloy under optical excitation [J]. *npj Computational Materials*, 2020, 6: 31.
- [42] Lian C, Guan M X, Hu S Q, et al. Photoexcitation insolids: first-principles quantum simulations by real-time TDDFT[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2018, 1(8): 1800055.
- [43] Ma W, Zhang J, Yan L, et al. Recent progresses in real-time local-basis implementation of time dependent density functional theory for electron-nucleus dynamics [J]. *Computational Materials Science*, 2016, 112: 478-486.
- [44] Chen N K, Li X B, Bang J, et al. Directional forces by momentumless excitation and order-to-order transition in Peierls-distorted solids: the case of GeTe [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120 (18): 185701.
- [45] Chen N K, Li X B. Unconventional phase transition of phase-change-memory materials for optical data storage[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28 (10): 104202.

Recent Progress on Ultrafast Laser-Induced Solid Nonthermal Phase Transitions and Atomic Mechanisms

Chen Nianke¹, Huang Yuting¹, Li Xianbin^{1*}, Sun Hongbo^{1,2}

¹ *State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;*

² *State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

Abstract

Significance Light-induced phase transition is a key process in material processing and property modification using an ultrafast laser. Phase transitions driven by thermal effects, such as melting and evaporation, disorder a material. As such, control of an atomic structure using a laser is still not good enough and limits the processing precision of the laser. In contrast, nonthermal effects of an ultrafast laser show great potential in the high-precision control of phase transitions. However, owing to the complex light-matter interaction processes, the mechanisms behind the transitions still need to be clarified.

In recent years, many experimental studies of ultrafast laser-induced nonthermal phase transitions and their related mechanisms are reported. Several mechanisms, especially the atomic mechanisms, conflict with each other, which hinders the control and application of nonthermal phase transitions. Therefore, it is necessary to summarize the previous results to extract the key points and guide the development of ultrafast laser-induced nonthermal phase transitions.

Progress Ultrafast laser-induced nonthermal melting of Si had been proposed as early as the 1970s. A plasma annealing model in which the chemical bonding was softened by electronic excitation from bonding states to antibonding states was proposed to explain the abovementioned phenomenon. Then, the model was further improved using a tight-bonding model to quantitatively calculate the excitation induced instability. However, limited by the detection technology, nonthermal melting was not experimentally confirmed until 2001, when Rouse et al. demonstrated the ultrafast amorphization of InSb by time-resolved X-ray diffraction. In recent years, ultrafast laser-induced phase transitions in the phase-change memory (PCM) technology have attracted considerable attention owing to their interesting physics and promising applications in memory and computing technologies. For a long time, the mechanism of the ultrafast laser-induced amorphization of PCM materials was attributed to the thermal melting effect. In 2011, first-principles calculations proposed by Li et al. suggested that the electronic excitation in the PCM material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ could induce solid-to-solid amorphization without thermal melting (Fig. 3). Then, Chen et al. further explored the key factors and rules of the electronic-excitation-induced amorphization, including global stress

and local atomic forces. With the development of experimental technologies, more evidences of ultrafast laser-induced nonthermal phase transitions have been found. For example, Mitrofanov et al. had demonstrated the ultrafast laser-induced instability of the long-range order in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ by time-resolved X-ray diffraction and X-ray absorption fine structure spectroscopy. Fons et al. observed the ultrafast laser-induced unexpected large expansion of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ by time-resolved X-ray diffraction, which cannot be explained using thermal effects. Recently, Tanimura et al. demonstrated that thermal equilibrium in femtosecond laser irradiated PbTe can only be established after 12 ps.

Although ultrafast laser can induce non-thermal phase transitions, the final results of the phase transitions are disordered materials, which are similar to the results of thermal melting, and the results limit new applications of non-thermal phase transitions. In 2015, Hu et al. reported the femtosecond laser-induced rhombohedral-to-cubic (order-to-order) phase transition of GeTe by time-resolved electron diffraction. In 2016, Matsubara et al. reported the transition by time-resolved X-ray diffraction. They attributed the phenomenon to the rattling motion of Ge atoms rather than the real rhombohedral-to-cubic phase transition. In addition, Kolobov et al. proposed that the excitation can lead to the random distribution of long and short bonds in GeTe, where the average effect leads to the symmetry of the cubic phase. These conflicting mechanisms are debated because a real-time atomic picture of the phase transition is lacking. In 2018, Chen et al. confirmed the real rhombohedral-to-cubic phase transition of GeTe using the time-dependent density functional theory (Fig. 5). The atomic mechanism is due to the directional driving forces induced by the change of potential energy surface upon excitation. One problem is how to distinguish thermal and nonthermal phase transitions. Since the time for thermal equilibrium is of the order of picoseconds, a possible distinguishing factor is the time of phase transition. It is reasonable to believe that sub-picosecond phase transition should be nonthermal. Another problem is how to find more materials that can have order-to-order phase transitions. According to the mechanism proposed by Chen et al., the special change of potential energy surface upon excitation is the key factor for such transitions. Therefore, theoretical prediction using first-principles calculations and high-throughput screening should be a good choice in solving the abovementioned problems.

Conclusion and Prospect Compared with thermally induced phase transitions (such as melting), nonthermal phase transitions have several advantages, such as speed, energy consumption, and controllability. Especially for order-to-order phase transitions, structures of materials can be controlled at the atomic scale. Therefore, the understanding of the atomic mechanism of nonthermal phase transitions is important in the micro-nano fabrication of materials using an ultrafast laser. Nonthermal phase transitions are also applicable in memory/computing technologies with ultrafast speed and ultralow power consumption. However, further investigations are still needed to understand the atomic mechanisms of transitions under different conditions to better control them and design systems, therefore realizing specific phase transitions.

Key words ultrafast optics; light-matter interaction; nonthermal phase transition; physical mechanism; first-principles calculation

OCIS codes 320.7090; 320.7130; 350.3390; 140.3430