

Прямое наблюдение генерации когерентных оптических фононов в тонких пленках сурьмы методом фемтосекундной электронной дифракции

Б. Н. Миронов⁺, В. О. Компанец⁺, С. А. Асеев⁺¹⁾, А. А. Ищенко*, О. В. Мисочко[×], С. В. Чекалин⁺,
Е. А. Рябов⁺

⁺ Институт спектроскопии РАН, 108840 Троицк, Россия

* Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий, 119571 Москва, Россия

[×] Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 23 марта 2016 г.

Методом фемтосекундной электронной дифракции осуществлено прямое наблюдение генерации когерентных оптических фононов в пленке сурьмы. Образец возбуждался импульсом фемтосекундного лазера ($\lambda = 800$ нм) и зондировался импульсным фотоэлектронным пучком. В полученных дифракционных картинах наблюдались осцилляции интенсивности, соответствующие частотам колебаний оптических фононов, возбужденных лазерным излучением: полносимметричной (A_{1g}) и дважды вырожденной (E_{2g}) фононных мод сурьмы и их комбинациям.

DOI: 10.7868/S0370274X16080075

Определение закономерностей структурной динамики вещества с высоким пространственно-временным разрешением является необходимым предметом физики твердого тела, молекулярной физики, химии, биологии, науки о материалах (см. обзоры [1–4]). Предложенный в работе [5] метод дифракции электронов с временным разрешением (*time resolved electron diffraction*, TRED) открыл возможность изучения когерентной структурной динамики вещества. Экспериментальным прорывом в развитии TRED стало использование фемтосекундных лазерных импульсов для возбуждения образца и синхронизированных с ними ультракоротких фотоэлектронных сгустков для зондирования. Это открыло возможность наблюдения когерентной динамики ядерной подсистемы исследуемого образца [1–8].

Временное разрешение метода TRED, определяемое длительностью электронных импульсов, является ключевым параметром экспериментальных установок, используемых для изучения когерентной структурной динамики вещества [9]. Известно, что в непосредственной близости от фотокатода длительность фотоэлектронного импульса равна длительности возбуждающего лазерного импульса [10]. Однако при транспортировке ультракоротких электрон-

ных сгустков от фотокатода до образца кулоновское расталкивание, а также различие в скоростях фотоэлектронов приводят к расплыванию таких сгустков в области зондируемой мишени. Последнее обстоятельство обуславливает размытие зондирующего электронного импульса на величину времяпролетной хроматической абберации [11]:

$$\Delta\tau_{eF} \approx \frac{\sqrt{2m_e\Delta E_e}}{eF},$$

где m_e , e – масса и заряд электрона, ΔE_e – разброс в начальной кинетической энергии электронов, F – напряженность ускоряющего электрического поля. Кулоновское расталкивание фотоэлектронов в сгустке является еще одним фактором, ограничивающим временное разрешение метода [12]. Уменьшение траектории фотоэлектронов при использовании фемтосекундного электронографа позволяет достичь субпикосекундного временного разрешения за счет существенного увеличения F и сокращения роли кулоновского расталкивания [13]. При параметрах $\Delta E_e \approx 0.4$ эВ [8] и $F \approx 6.7 \cdot 10^6$ В/м, близких к используемым в нашем приборе, оцениваемое значение $\Delta\tau_{eF}$ составляет ≈ 300 фс.

В настоящей работе методом TRED с фемтосекундным временным разрешением впервые наблюдалась генерация когерентных оптических фононов. Отметим, что когерентные оптические фононы, возникающие при воздействии мощного ультракоротко-

¹⁾ e-mail: isanfemto@yandex.ru

го лазерного импульса на твердое тело, достаточно давно исследуются методами оптической спектроскопии и рентгеновской дифракции, особенно в полуметаллах, где эффективность их генерации сравнительно велика (см., например, [14–17] и ссылки в этих работах). Недостатком оптических методов является то, что длина волны зондирующего излучения (~ 1 мкм) много больше характерных размеров, на которых происходят изменения кристаллической решетки (~ 10 пм). Поэтому они не позволяют определять абсолютную величину атомных смещений, хотя, согласно результатам сравнения экспериментальных данных оптических и рентгеновских измерений, проведенного в работе [14], адекватно передают динамику согласованных колебаний атомов в кристаллической решетке. Ускоренные электроны (как и рентгеновское излучение) в отличие от света позволяют получить информацию о динамике функции распределения межъядерных расстояний, являющейся фурье-образом дифракционной интенсивности [1–8], непосредственно из наблюдаемой зависящей от времени интенсивности рассеяния дифракционной картины. Регистрация временного поведения амплитуды и формы дифракционных максимумов, возникающих при электронном зондировании, позволяет определить характер движения атомов в пределах элементарной ячейки при воздействии на образец интенсивным лазерным излучением.

Отметим также, что еще одно преимущество электронного зондирования определяется тем, что сечение рассеяния быстрых электронов примерно в 10^4 – 10^5 раз превышает сечение рассеяния рентгеновского излучения [1, 2]. Поэтому зондирование электронами, имеющими на много порядков меньшую длину свободного пробега, чем рентгеновские кванты, можно использовать для исследования тонких образцов, в частности, возбужденного оптическим импульсом скин-слоя (~ 15 нм) пленки сурьмы, изучаемой в настоящей работе.

Пространственная решетка сурьмы относится к ромбоэдрической системе с двумя атомами в ячейке A7 [18]. Структура полного представления колебательных мод структурного типа A7 имеет вид

$$\Gamma = A_{1g} + A_{1u} + E_g + E_u,$$

где A_{1g} и E_g являются оптическими модами, активными в спектрах комбинационного рассеяния, а A_{1u} и E_u – акустическими модами. В данной работе мы сообщаем о первом прямом наблюдении генерации когерентных оптических фононов в тонких пленках сурьмы методом TRED. Ранее, насколько нам известно, сообщалось о наблюдении этим мето-

дом только низкочастотных когерентных акустических фононов в пленках висмута [19, 20].

Метод TRED использует хорошо известный в спектроскопии принцип оптического “возбуждения–зондирования” (*pump–probe*), когда первый импульс осуществляет возбуждение образца, а второй, посылаемый с регулируемой задержкой, – его зондирование. Схема экспериментальной установки, использованной в наших экспериментах и реализующей метод TRED, приведена на рис. 1.

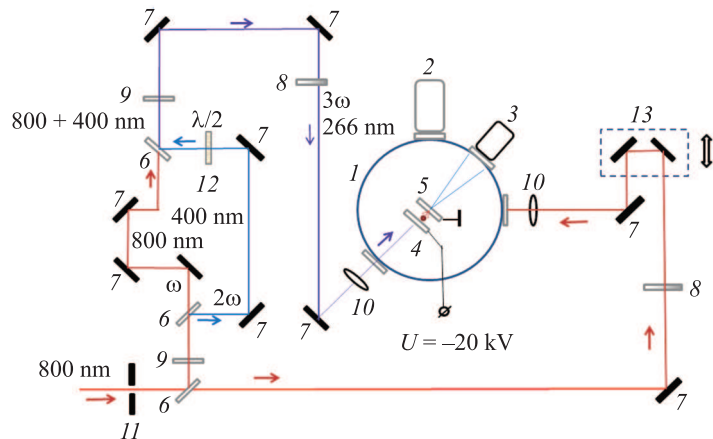


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальная схема: 1 – вакуумная камера, 2 – турбомолекулярный насос, 3 – усилитель электронного тока на основе МКП и CCD-камеры, 4 – серебряный фотокатод, 5 – анод + мишень, 6 – делитель пучка, 7 – зеркала, 8 – ослабитель излучения, 9 – преобразователи во вторую и третью гармоники, 10 – линзы, 11 – диафрагма, 12 – вращатель поляризации, 13 – линия задержки

В качестве накачки использовалась основная частота фемтосекундного Ti:Sa лазера ($\lambda_1 = 800$ нм), а в качестве зондирующего пучка – фотоэлектронный пучок, формируемый при облучении полупрозрачного фотокатода третьей гармоникой Ti:Sa лазера ($\lambda_2 = 266$ нм). Таким способом осуществлялась жесткая синхронизация оптического и фотоэлектронного импульсов. Длительность импульса лазерного излучения составляла 50 фс. Частота повторения импульсов 1 кГц. Материалом фотокатода служил слой серебра толщиной ~ 30 нм, напыленный на тонкую кварцевую пластину. Исследуемым образцом являлась пленка сурьмы толщиной около 30 нм, полученная термическим напылением в вакууме на стандартную углеродную подложку толщиной 20–30 нм, используемую в просвечивающих электронных микроскопах. Лазерное излучение накачки падало на образец под углом 45° . Плотность энергии в лазерном пучке на поверхности образца составля-

ла 1.5 мДж/см^2 . Такая плотность энергии излучения позволяла проводить достаточно долгие измерения без заметной деградации образца. Кинетическая энергия зондирующих фотоэлектронов 20 кэВ . Диаметр электронного пучка в области образца $\sim 0.1 \text{ мм}$. В качестве фокусирующей системы служила линза на основе постоянного магнита, адаптированная под данную энергию электронного пучка, что позволило минимизировать времяпролетный промежуток электронов. Дифрагированный образцом электронный пучок, усиленный на детекторе с помощью микроканальных пластин, попадал на люминофор и регистрировался ССД-камерой.

На рис. 2 приведена типичная электронограмма исследуемой пленки сурьмы, полученная в отсут-

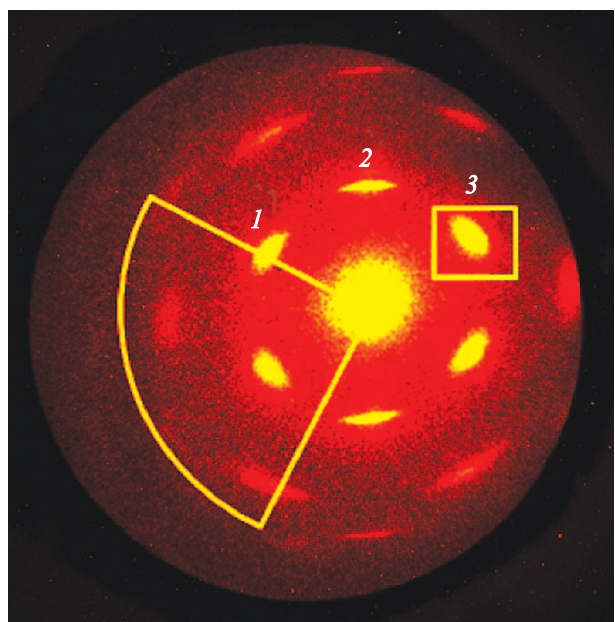


Рис. 2. (Цветной онлайн) Электронограмма пленки сурьмы, полученная с помощью дифракции фотоэлектронных импульсов. Первые рефлексы соответствуют плоскости (110); вторые – (300); третья группа – (220). Прямоугольником и сектором показаны анализируемые области дифракционной картины

ствии оптического возбуждения. Наличие ярких рефлексов однозначно свидетельствует о кристаллической (возможно, поликристаллической) природе исследуемого образца.

В эксперименте исследовалось изменение интенсивности дифракционной картины, вызванной оптическим возбуждением образца, в зависимости от времени задержки между возбуждающим и зондирующим фотоэлектронными импульсами. Измерялись как интенсивности отдельных рефлексов 1, 2 и 3,

так и интегральный сигнал в секторе, показанном на рис. 2. Сканирование во времени зондирующего фотоэлектронного импульса относительно возбуждающего фемтосекундного лазерного импульса осуществлялось с помощью линии задержки с шагом 60 фс . Время накопления сигнала при каждом шаге составляло 1 с . Измеренные таким образом значения интенсивности нормировались на величину интенсивности соответствующих рефлексов в отсутствие оптического возбуждения. Полученные результаты приведены на рис. 3.

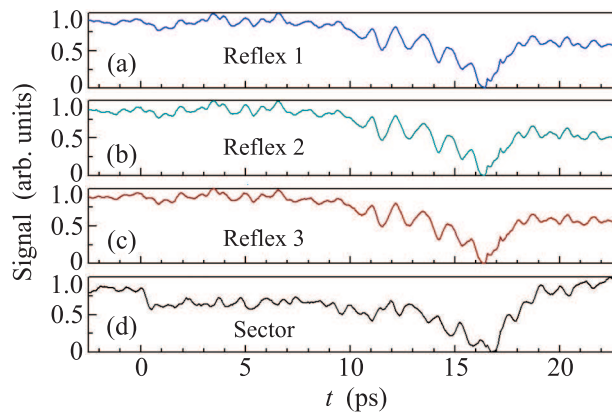


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости нормированной относительной интенсивности рефлексов электронной дифракции в пленке сурьмы от задержки между возбуждающим оптическим и зондирующим фотоэлектронными импульсами. Кривые a, b, c соответствуют рефлексам 1, 2, 3 на рис. 2, кривая d – секторальный сигнал

Видно, что наблюдаемая на рис. 3 динамика хорошо воспроизводится при регистрации во всех исследованных областях дифракционной картины для положительных временных задержек, соответствующих прибытию зондирующего импульса после возбуждающего. В момент возбуждения наблюдается резкий спад дифракционного сигнала, который особенно отчетливо проявляется на рис. 3d. Характерное время этого спада составляет около 300 фс . Подобный спад наблюдался в экспериментах по сверхбыстрой электронной дифракции в пленках висмута в некогерентном отклике, связанном с эффектом Дебая–Уоллера, обусловленным ростом среднеквадратичного стохастического смещения атомов после возбуждения образца [21, 22]. Однако в отличие от указанных работ наряду с довольно сложной последующей динамикой можно выделить явно выраженную осциллирующую компоненту с периодом порядка пикосекунды, достигающую максимальных значений и затем релаксирующую за несколько пикосекунд. Фурье-анализ (рис. 4) обнаружил, что наблю-

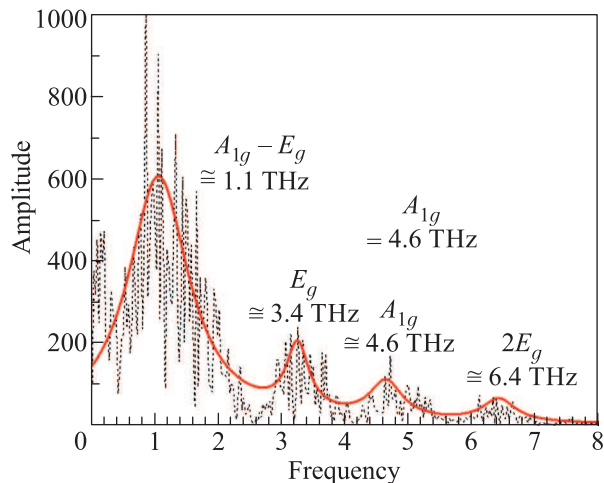


Рис. 4. (Цветной онлайн) Фурье-спектр лазерно-индуцированных осцилляций дифракционного сигнала в пленке сурьмы, представленного на рис. 3. Штриховая линия – эксперимент, сплошная – подгонка пиков функцией Лоренца. Приведены также частоты и отношение соответствующих пиков

даемая модуляция сигнала обусловлена присутствием четырех мод с частотами 1.1, 3.4, 4.6 и 6.4 ТГц, три из которых наблюдались в [16, 17] в экспериментах по *оптическому зондированию* после воздействия на образец сурьмы импульса лазерного излучения с плотностью энергии ~ 1 мДж/см². Следуя отнесению мод, проведенному в этих работах, можно связать частоты 4.6 и 3.4 ТГц с полносимметричным (A_{1g}) и дважды вырожденным (E_g) оптическими фононами сурьмы, а 1.1 ТГц – с разностным оптическим колебанием $A_{1g} - E_g$. Частота 6.4 ТГц для сурьмы во временной области ранее не наблюдалась. Она может быть связана со второй гармоникой E_g . Отметим, что за генерацию когерентных осцилляций в нашем эксперименте ответственен лазерный импульс накачки длительностью 50 фс, спектр которого позволяет создавать когерентные фононы с частотами до 7–8 ТГц.

Надежная регистрация осцилляций на разностной частоте с периодом порядка одной пикосекунды (рис. 3) позволяет утверждать, что временное разрешение проведенного эксперимента, определяемое длительностью электронного импульса, близко к расчетному. Более того, использование малого шага (60 фс) при временном сканировании фотоэлектронного импульса длительностью ≈ 300 фс позволило зарегистрировать частоту фононных колебаний ≈ 6.4 ТГц. Соотношение когерентных амплитуд основных фононных мод и их обертонов и/или комбинаций в нашем эксперименте отличается от дан-

ных оптического исследования когерентной динамики решетки, что может быть обусловлено как спецификой взаимодействия быстрых электронов с ядрами решетки, так и временным разрешением нашего эксперимента. Следует отметить также, что форма сигнала когерентных фононов на рис. 3 заметно отличается от наблюдавшейся ранее в экспериментах с оптическим зондированием [14–17] довольно значительной задержкой их “раскачки” по отношению к некогерентному отклику. Данный эффект можно объяснить теми же причинами, что и наблюдавшиеся в [22] задержку появления и большую амплитуду некогерентного сигнала колебательных мод с поверхности по сравнению с объемом в тонких пленках висмута. Вместе с тем этот вопрос требует дальнейших исследований.

Таким образом, в настоящей работе методом сверхбыстрой электронной дифракции впервые осуществлено прямое наблюдение генерации когерентных оптических фононов в тонкой пленке сурьмы. Выполненные исследования когерентной динамики решетки сурьмы свидетельствуют о том, что достигнутое нами временное разрешение находится в субпикосекундном диапазоне. Об этом говорят как теоретические оценки, так и прямое наблюдение когерентных оптических фононных мод сурьмы с частотами, варьирувавшимися от 1 до 5–7 ТГц.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект # 14-22-02035 офи_м).

1. A. H. Zewail and J. M. Thomas, *4D Electron microscopy: Imaging in Space and Time*, Imperial College Press, London (2010), 346 p.
2. A. A. Ischenko and S. A. Aseyev, *Time Resolved Electron Diffraction: For Chemistry, Biology and Material Science*, Elsevier, N.Y. (2014), 310 p.
3. J. S. Baskin and A. H. Zewail, *C. R. Physique* **15**, 176 (2014).
4. А. А. Ищенко, С. А. Асеев, В. Н. Баграташвили, В. Я. Панченко, Е. А. Рябов, *УФН* **184**, 681 (2014).
5. A. A. Ischenko, V. N. Bagratashvili, V. V. Golubkov, V. P. Spiridonov, A. V. Zgurtskiy, and A. S. Akhmanov, *Appl. Phys. B* **32**, 161 (1983).
6. R. J. D. Miller, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 583 (2014).
7. R. J. D. Miller, *Science* **343**, 1108 (2014).
8. M. P. Minitti, J. M. Budarz, A. Kirrander, J. Robinson, T. J. Lane, D. Ratner, K. Saita, T. Northey, B. Stankus, V. Cofer-Shabica, J. Hastings, and P. M. Weber, *Faraday Discuss.* **71**, 81 (2014).
9. A. Gliserin, M. Walbran, F. Krausz, and P. Baum, *Nat. Commun.* **6**, 8723 (2015).
10. Б. Н. Миронов, С. А. Асеев, В. Г. Миногин, С. В. Чекалин, *ЖЭТФ* **133**(6), 1155 (2008).

11. M. Y. Schelev, M. C. Richardson, and A. J. Alcock, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 354 (1971).
12. R. Srinivasan, V. A. Lobastov, Ch.-Y. Ruan, and A. H. Zewail, *Helv. Chim. Acta* **86**, 1763 (2003).
13. G. Sciaini and R. J. D. Miller, *Rep. Prog. Phys.* **74**, 096101 (2011).
14. А. А. Мельников, О. В. Мисочко, С. В. Чекалин, *Письма в ЖЭТФ* **89**(3), 147 (2009).
15. O. V. Misochko, K. Ishioka, M. Hase, and M. Kitajima, *J. Phys.: Cond. Mat.* **18**(47), 10571 (2006).
16. K. Ishioka, M. Kitajima, and O. V. Misochko, *J. Appl. Phys.* **103**, 123505 (2008).
17. S. V. Chekalin, A. A. Melnikov, and O. V. Misochko, *Laser Phys.* **24**, 094004 (2014).
18. *Semiconductors: Physics of Non-tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I in Landolt-Boernstein*, ed. by O. Madelung, New Series, Group III: *Crystal and Solid State Physics*, v. 17, *Semiconductors*, Part A, Springer, Berlin (1983).
19. A. Bugayev, A. Esmail, M. Abdel-Fattah, and H. E. Elsayed-Ali, *AIP Advances* **1**, 012117 (2011).
20. G. Moriena, M. Hada, G. Sciaini, J. Matsuo, and R. J. D. Miller, *J. Appl. Phys.* **111**, 0043504 (2012).
21. K. Sokolowski-Tinten, R. K. Li, A. H. Reid, S. P. Weathersby, F. Quirin, T. Chase, R. Coffee, J. Corbett, A. Fry, N. Hartmann, C. Hast, R. Hettel, M. H. von Hoegen, D. Janoschka, J. R. Lewandowski, M. Ligges, F. M. zu Heringdorf, X. Shen, T. Vecchione, C. Witt, J. Wu, H. A. Dürr, and X. J. Wang, *New J. Phys.* **17**, 113047 (2015).
22. C. Streubühr, A. Kalus, P. Zhou, M. Ligges, A. Hanisch-Blicharski, M. Kammler, U. Bovensiepen, M. Horn-von Hoegen, and D. von der Linde, *Appl. Phys. Lett.* **104**, 161611 (2014).