

# Детектирование когерентных оптических фононов в тонкой плёнке висмута методом сверхбыстрой электронной дифракции

Б.Н.Миронов, С.А.Асеев, А.А.Ищенко, И.В.Кочиков, С.В.Чекалин, Е.А.Рябов

*Когерентная динамика осциллирующей решётки в плёнке толщиной  $\sim 20$  нм, полученной термическим распылением висмута, исследовалась с помощью ультракоротких электронных сгустков, синхронизированных с облучающими образец фемтосекундными лазерными импульсами. Из фурье-анализа данных сверхбыстрой электронной дифракции (СЭД) следует, что наблюдаемая модуляция сигнала обусловлена ансамблем мод, отвечающих оптическим фононам с частотами приблизительно 3, 6 и 9 ТГц. Сделан вывод, что эти пики соответствуют проявлению моды  $A_{1g}$  висмута (трёх-терагерцевый пик), а также её первого и второго обертонов, что, вероятно, обусловлено квантовым конфайнментом в 20-нанометровой наноструктуре  $Bi$ . Проанализирована возможность детального исследования квантово-размерного эффекта в висмуте с помощью просвечивающей СЭД.*

**Ключевые слова:** сверхбыстрая электронная дифракция, фемтосекундное лазерное излучение, оптические фононы, тонкая плёнка висмута.

## 1. Введение

Сверхбыстрая электронная дифракция (СЭД) является мощным инструментом исследования быстропротекающих процессов и структурно-фазовых лазерно-стимулированных переходов в физике, химии и биологии на их естественных пространственно-временных масштабах [1–6]. В отличие от чисто оптических методов возбуждения–зондирования, использование ультракоротких электронных импульсов для зондирования позволяет получить прямую информацию о структурной динамике непосредственно из зависящей от времени дифракционной картины. Ранее методом СЭД нами проведено детектирование когерентных оптических фононов в тонкой плёнке сурьмы [7, 8], где эффективность их генерации под действием фемтосекундного лазерного излучения достаточно высока. Отметим, что  $Sb$  кристаллизуется в ромбоэдрической структуре  $A7$  с двумя атомами в элементарной ячейке, «решётке типа висмута». Кристаллическая структура висмута подробно описана в работе [9].

Висмут, как и сурьма, являются модельными объектами для исследований в реальном времени различных стадий колебательного движения решётки твёрдого тела, индуцированного ультракороткими лазерными импульсами [10]. В рамках этого направления выполнен цикл работ по наблюдению методом лазерного возбуждения – зондирования релаксационной динамики кристаллической ре-

шётки  $Bi$  при раскачке оптической фононной моды  $A_{1g}$  [11–17] (см. также ссылки в работе [17]). Использование СЭД позволило визуализировать нетепловое плавление [18], а также когерентные низкочастотные акустические фононы в тонкой плёнке висмута [19], что продемонстрировало способность данного метода напрямую регистрировать сверхбыструю релаксационную динамику кристаллической структуры  $Bi$  на её естественных временных масштабах. При работе с плёнками важно учитывать, что для этого материала квантовый конфайнмент и сопутствующие изменения в электронной структуре (от полупроводника в тонких плёнках толщиной  $\sim 30$ – $40$  нм и менее до полуметалла в объёмных образцах [20, 21]) могут оказывать заметное влияние на лазерно-индуцированный отклик [16].

В настоящей работе неравновесное возбуждённое состояние решётки в тонкой плёнке висмута создавалось мощным фемтосекундным лазерным излучением. Импульсный нагрев решётки за счёт электрон-фононного взаимодействия сопровождался формированием высокочастотных оптических фононов. В эксперименте эти осцилляции регистрировались методом СЭД.

## 2. Эксперимент

Схема фемтосекундного электронографа [6–8] представлена на рис. 1. Для зондирования сверхбыстрых процессов в твердотельном образце использовались фотоэлектронные импульсы, формируемые при облучении катода фемтосекундным лазерным излучением. В качестве катода взят полупрозрачный (толщиной  $\sim 30$  нм) слой золота на кварцевой пластине, облучаемый третьей гармоникой титан–сапфирового лазера с длиной волны  $\lambda = 266$  нм, а для возбуждения образца использовалась основная гармоника с  $\lambda = 800$  нм и длительностью импульса 50 фс. Прецизионная синхронизация оптических и фотоэлектронных импульсов обеспечивалась применением общего фемтосекундного титан–сапфирового лазера для каналов возбуждения и зондирования.

**Б.Н.Миронов, С.А.Асеев, С.В.Чекалин, Е.А.Рябов.** Институт спектроскопии РАН, Россия, 108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5; e-mail: isanfemto@yandex.ru, ryabov@isan.troitsk.ru

**А.А.Ищенко.** Российский технологический университет (МИРЭА), Институт тонких химических технологий им.М.В.Ломоносова, Россия, 119571 Москва, просп. Вернадского, 86

**И.В.Кочиков.** Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119234 Москва, Воробьёвы горы

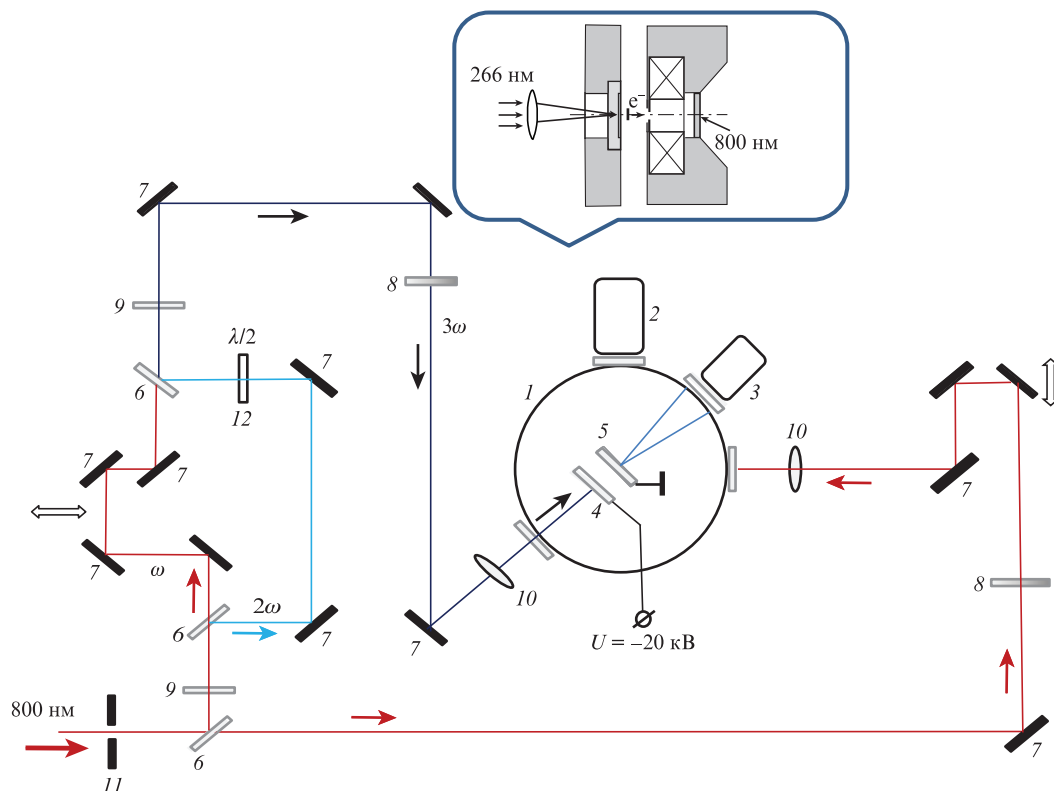


Рис.1. Схема фемтосекундного электронографа для экспериментов с тонкими плёнками и наночастицами: 1 – вакуумная камера; 2 – турбомолекулярный насос; 3 – детектор электронов на основе МКП, люминофора и ПЗС-камеры; 4 – золотой фотокатод; 5 – анод + мишень; 6 – делители лазерного излучения; 7 – зеркала; 8 – ослабитель излучения; 9 – преобразователи лазерного излучения во вторую и третью гармоники; 10 – линзы; 11 – диафрагма; 12 – вращатель плоскости поляризации лазерного излучения. На вставке показаны основные элементы прибора.

Электронный пучок с энергией 20 кэВ и диаметром 100 мкм был сформирован линзой на основе постоянного магнита. Используемая схема позволила минимизировать расплывание электронных сгустков за счёт малого (12 мм) расстояния от фотокатода до образца, что важно для достижения высокого временного разрешения СЭД. Для регистрации электронов и получения двумерного изображения сигнала служила сборка на основе микроканальной пластины (МКП) и люминофорного экрана. Далее данные считывались ПЗС-камерой и передавались в компьютер для обработки.

В качестве образца использовалась плёнка толщиной ~20 нм, которая наносилась термическим распылением висмута на углеродную подложку, применяемую в просвечивающей электронной микроскопии, а затем переносилась в камеру электронографа. Наличие явно выражен-

ных колец на дифракционной картине, зарегистрированной с помощью импульсного фотоэлектронного пучка в отсутствие оптического возбуждения, обусловлено поликристаллической природой образца (рис.2,а). На рис.2,б представлен радиальный профиль сечения полученной электронограммы в зависимости от параметра рассеяния  $s = (4\pi/\lambda_{дв})\sin(\theta/2)$ , где  $\lambda_{дв}$  – длина волны электронов,  $\theta$  – угол рассеяния. В наших условиях, когда расстояние от образца до детектора составляет примерно 208 мм, радиус детектора – 20 мм и  $\lambda_{дв} \approx 0.0859 \text{ \AA}$ , диапазон регистрируемого параметра рассеяния лежит в интервале  $1.5 \text{ \AA}^{-1} < s < 7 \text{ \AA}^{-1}$ . Ограничение снизу обусловлено размером металлического экрана, препятствующего попаданию прямого, не испытавшего дифракцию, фотоэлектронного пучка на детектор. Дифракционные пики (1, -1, 0), (1, 1, -2) и (2, -2, 0) наблюдаются на фоне гладкого диффузного рас-

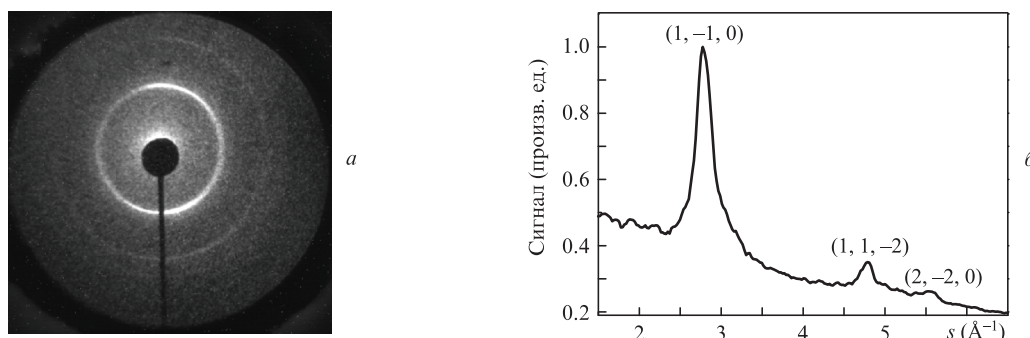


Рис.2. Дифрактограмма тонкой плёнки висмута, полученная с помощью импульсного фотоэлектронного пучка (а), и радиальный профиль интенсивности для сечения дифрактограммы (б). Обозначения дифракционных максимумов даны в ромбоэдрической системе.

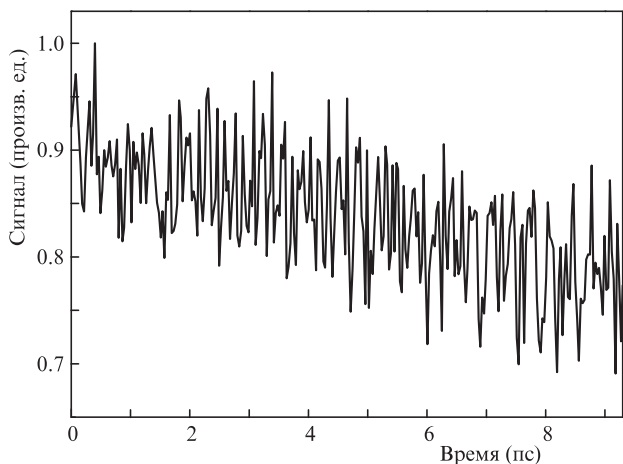


Рис.3. Зависимость сигнала, отвечающего наиболее яркому кольцу электронограммы  $\text{Vi}$ , от времени задержки между возбуждающим оптическим и зондирующим фотоэлектронным импульсами.

сеяния, обусловленного преимущественно тепловыми колебаниями атомов  $\text{Vi}$ , усредняемыми в условиях эксперимента. Кристаллы висмута в плёнке ориентированы вдоль оси (111) ромбоэдрической системы.

Для создания неравновесного состояния решётки образца облучался мощным фемтосекундным лазерным излучением с плотностью энергии в импульсе около  $2 \text{ мДж/см}^2$  и частотой следования  $1 \text{ кГц}$ . Характерная глубина проникновения лазерного излучения на длине волны  $0.8 \text{ мкм}$  в образец висмута составляет около  $16 \text{ нм}$  [16], что практически совпадало с толщиной нашего образца. Латеральный размер области возбуждения ( $\sim 1 \text{ мм}$ ) был больше области зондирования ( $\sim 100 \text{ мкм}$ ), что позволило свести к минимуму влияние неоднородности лазерного возбуждения. В эксперименте регистрировалась картина электронной дифракции как функция времени задержки между импульсом накачки и импульсом зондирования с шагом  $30 \text{ фс}$  и временем накопления  $2 \text{ с}$ . При этом максимальная временная задержка составляла около  $10 \text{ пс}$ . Полученная временная зависимость сигнала, отвечающего интегральной интенсивности сектора с раствором угла около  $90^\circ$  для наиболее яркого кольца на рис.2, характеризовалась набором осциллирующих компонент с характерными периодами на субпикосекундной шкале (рис.3).

### 3. Анализ полученных результатов

Из фурье-спектра экспериментальных данных следует, что модуляция сигнала обусловлена наличием ансамбля мод с явно выраженными частотами около  $3, 6$  и  $9 \text{ ТГц}$  (рис.4). Фононы на частоте  $3 \text{ ТГц}$  регистрировались ранее методом чисто оптического возбуждения – зондирования [11–16], с помощью которого было показано, что данная мода отвечает полностью симметричным  $A_{1g}$  оптическим решёточным колебаниям атомов висмута. Наблюдаемые моды с более высокими частотами представляют особый интерес, т.к. они указывают на нелинейные процессы при возбуждении оптических фононов в висмуте. Действительно, в наших условиях, когда для раскачки решёточных осцилляций используется интенсивное фемтосекундное лазерное излучение, можно предполагать, что колебания решётки на частотах около  $6$  и  $9 \text{ ТГц}$  являются проявлениями первого и второго обертонов трёхтерагерцевой пика. В связи с этим отметим, что при исследова-

ниях висмута чисто оптическими методами возбуждения – зондирования ранее уже детектировались гармоники оптических фононов, в том числе вторая гармоника моды  $A_{1g}$ , при возбуждении образца лазерными импульсами с большой энергией [11, 15]. Насколько нам известно, частота колебаний в районе  $9 \text{ ТГц}$  для кристаллитов  $\text{Vi}$  прежде не наблюдалась и может быть связана с третьей гармоникой фононной моды  $A_{1g}$ .

На рис.4 наблюдается несколько более высокая интенсивность второго пика, отвечающего положению второй гармоники моды  $A_{1g}$ , по сравнению с первым пиком. Одной из возможных причин такого поведения может служить наличие тонкой оксидной плёнки на поверхности образца. Так, ранее методом рамановской спектроскопии наблюдались оптические фононы на частоте  $6 \text{ ТГц}$  для  $\alpha$ - и  $\beta$ -полиморфов оксида висмута  $\text{Vi}_2\text{O}_3$  [22].

Детектирование быстро осциллирующих когерентных оптических фононов с помощью СЭД требует достаточно высокого временного разрешения, зависящего преимущественно от канала зондирования [1–6]. Длительность фотоэлектронных импульсов определяется двумя основными механизмами. Во-первых, ускорение фотоэлектронов в статическом электрическом поле вблизи катода вызывает удлинение электронного сгустка на величину времяпролётной хроматической aberrации  $\tau_F$  [4, 23], которая связана с начальным разбросом кинетической энергии электронов, но не зависит от кулоновского взаимодействия зарядов в пучке:

$$\tau_F = \frac{\sqrt{2m_e \delta E}}{eF}, \quad (1)$$

где  $m_e$  и  $e$  – масса и заряд электрона;  $\delta E$  – ширина распределения начальной кинетической энергии фотоэлектронов;  $F$  – напряжённость электрического поля в ускоряющем промежутке. В наших условиях при  $\delta E \approx 0.4 \text{ эВ}$  и  $F = 6.7 \times 10^6 \text{ В/м}$  времяпролётная хроматическая aberrация составляет  $\sim 320 \text{ фс}$ .

Второй механизм, приводящий к уширению электронного импульса, обусловлен кулоновским расталкиванием зарядов, которое зависит от времени распространения электронного пучка. Для расчёта воспользуемся формулами (19) и (22) из работы [24], описывающими кулоновское уширение электронного импульса в ускоряющем промежутке прибора ( $\tau_{C1}$ ) и при дрейфе ускоренного до  $20 \text{ кэВ}$  электронного импульса от анода до образца ( $\tau_{C2}$ ):

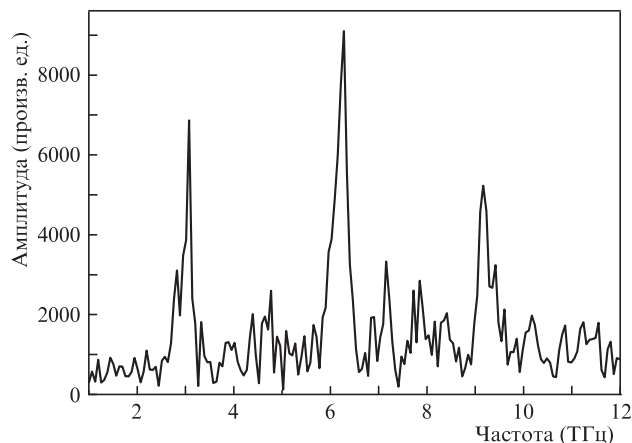


Рис.4. Фурье-спектр лазерно-индуцированных осцилляций дифракционного сигнала в  $\text{Vi}$ -содержащей плёнке.

$$\tau_{C1} = \frac{4l^2 N \sqrt{em_0}}{\pi \sqrt{2U^3} \varepsilon_0 d^2}, \quad (2)$$

$$\tau_{C2} = \frac{L^2 N \sqrt{em_0}}{\pi \sqrt{2U^3} \varepsilon_0 d^2}, \quad (3)$$

где  $l$  – длина ускоряющего промежутка;  $L$  – длина пути, пройденного пучком от анода до образца;  $N$  – число электронов в импульсе;  $U$  – напряжение на ускоряющем промежутке;  $d$  – диаметр пучка;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная. Для оценок примем следующие параметры компактного прибора:  $l = 3$  мм,  $L = 9$  мм,  $U \approx 2 \times 10^4$  В,  $N \approx 1000 \pm 300$  (количество электронов в ступке флукутирует во времени в зависимости от энергии в лазерном импульсе, облучающем фотокатод),  $d = 100$  мкм. В результате имеем  $\tau_{C1} \approx 12 \pm 4$  фс и  $\tau_{C2} \approx 28 \pm 9$  фс. Суммируя вклады, описываемые формулами (1) – (3), получаем  $\tau_p \approx 360 \pm 12$  фс, из чего следует, что длительность зондирующих импульсов в процессе эксперимента остаётся практически неизменной.

Таким образом, когерентные осцилляции решётки в тонкой плёнке инициировались фемтосекундным лазерным излучением, что позволило получить когерентные фононы с частотами примерно до 10 ТГц, определяемыми шириной спектра лазерного импульса длительностью 50 фс. Использование стабильных по длительности и строго синхронизированных во времени коротких электронных импульсов обеспечило высокую степень детализации эксперимента при достаточно малом (на уровне нескольких десятков фемтосекунд) шаге сканирования, что подтверждено полученными данными.

#### 4. Заключение

Детектирование согласованных колебаний атомов, обладающих высокой степенью пространственно-временной когерентности, является мощным инструментом изучения вещества в нестационарных условиях. Метод СЭД способен визуализировать поведение конденсированных сред в реальном времени на различных стадиях колебательного движения, что существенно расширяет возможности изучения кристаллической решётки, позволяя анализировать передачу энергии, взаимодействие колебательных мод и другие процессы, исследование которых в рамках традиционной спектроскопии оказывается проблематичным.

Известно, что с помощью классической электронной дифракции можно визуализировать положения ядер в кристаллической решётке с высокой точностью, достигающей  $\sim 10^{-2}$  Å. Использование фемтосекундного лазера для импульсного возбуждения материи и генерации лазерно-индуцированных атомно-молекулярных перемещений в самом образце, а также для формирования ультракоротких зондирующих электронных ступков позволяет обеспечить временное разрешение  $\sim 100$  фс. Такая совокупность пространственно-временных характеристик является основой для наблюдения атомно-молекулярного кино в веществе, а данное исследование является важным шагом в этом направлении.

В нашем эксперименте, выполненном на компактном сверхбыстром электронографе, зарегистрированы опти-

ческие фононы с рекордными для метода СЭД частотами (до  $\sim 9$  ТГц), что может служить демонстрацией нелинейной фононики в тонкой плёнке Вi под действием мощного фемтосекундного лазерного излучения. Отметим, что, насколько нам известно, третья гармоника моды  $A_{1g}$  в висмуте ранее не наблюдалась. Отсутствие литературных данных по генерации третьей гармоники моды  $A_{1g}$  в этом материале позволяет предположить, что полученные нами результаты, вероятно, обусловлены квантовым конфайнментом в 20-нанометровой наноструктуре Вi.

В работе [16] проведено сравнительное исследование объёмных и тонкоплёночных (с толщинами в диапазоне 25–40 нм) образцов висмута методом фемтосекундной лазерной спектроскопии в режиме отражения. При работе с плёнками близость характерного поперечного размера наноструктуры к глубине проникновения света затрудняла наблюдение квантового конфайнмента в этом материале вследствие отражения зондирующего лазерного пучка от задней поверхности плёнки [16].

Использование зондирующего электронного пучка на просвет позволяет избежать этого ограничения. Отметим, что характерная длина пробега электронов в твёрдом теле растёт с увеличением кинетической энергии электронного пучка и, например, в релятивистском случае достигает  $\sim 100$  нм. Это открывает возможность детального исследования квантово-размерного эффекта [20, 21] в тонких плёнках Вi в широком диапазоне толщин методом СЭД.

Работа поддержана РФФИ (грант № 20-02-00146 А), выполнена на УНУ «Многоцелевой фемтосекундный лазерно-диагностический спектрометрический комплекс» Института спектроскопии РАН.

- Zewail A.H., Thomas J.M. *4D Electron Microscopy. Imaging in Space and Time* (London: Imperial College Press, 2010).
- Ищенко А.А., Гиричев Г.В., Тарасов Ю.И. *Дифракция электронов: Структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества* (М.: Физматлит, 2013).
- Ischenko A.A., Aseyev S.A. *Time Resolved Electron Diffraction: for Chemistry, Biology and Materials Science* (USA, San Diego: Elsevier, 2014).
- Ищенко А.А., Асеев С.А. и др. *УФН*, **184**, 681 (2014).
- Ischenko A.A., Weber P.M., Miller R.J.D. *Chem. Rev.*, **117**, 11066 (2017)
- Асеев С.А., Рябов Е.А. *УФН*, **189**, 306 (2019).
- Миронов Б.Н., Компанец В.О. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **103**, 597 (2016).
- Миронов Б.Н., Компанец В.О. и др. *ЖЭТФ*, **151** (3), 494 (2017).
- Hofmann Ph. *Progress in Surface Science*, **81**, 191 (2006).
- Ishioka K., Misochko O.V., in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science V*. Eds K.Yamanouchi, A.Giullietti, K.Ledingham (Berlin, Springer Series in Chem. Phys., 2010, pp 23–64).
- Мисочко О.В., Хасе М., Китаджима М. *Письма в ЖЭТФ*, **78**, 85 (2003).
- Мельников А.А., Мисочко О.В., Чекалин С.В. *Письма в ЖЭТФ*, **89**, 147 (2009).
- Misochko O.V., Ishioka K., et al. *Phys.: Condens. Matter*, **18**, 10571 (2006).
- Chekalin S.V., Melnikov A.A., Misochko O.V. *Laser Phys.*, **24**, 094004 (2014).
- Мисочко О.В. *ЖЭТФ*, **145**, 262 (2014).
- Shin T., Wolfson J.W., et al. *Phys. Rev. B*, **92**, 184302 (2015).
- Shin T. *Current Appl. Phys.*, **19**, 256 (2019).
- Sciaini G., Harb M., Kruglik S.G., et al. *Nature*, **458**, 56 (2009).
- Bugayev A., Elsayed-Ali H.E. *J. Phys. Chem. Solids*, **129**, 312 (2019).
- Rogacheva E.I., Grigorov S.N., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2628 (2003).
- Rogacheva E.I., Lyubchenko S.G., Dresselhaus M.S. *Thin Solid Films*, **516**, 3411 (2008).
- Steele J.A., Lewis R.A. *Opt. Mater. Express*, **4** (10), 2133 (2014).
- Асеев С.А., Садков А.С. и др. *ЖЭТФ*, **155** (3), 440 (2019).
- Qian B-L., Elsayed-Ali H.E. *J. Appl. Phys.*, **91**, 462 (2002).