

02

Исследование твердотельной структурной динамики с помощью сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии

© Б.Н. Миронов¹, С.А. Асеев¹, С.В. Чекалин¹, А.А. Ищенко², В.О. Компанец¹, Е.А. Рябов¹

¹ Институт спектроскопии РАН,
108840 Троицк, Москва, Россия

² Российский технологический университет — МИРЭА,
119454 Москва, Россия

e-mail: mironov@isan.troitsk.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

В окончательной редакции 25.02.2019 г.

Принята к публикации 15.03.2019 г.

Продемонстрированы прямые методы отображения возбуждённого фемтосекундным лазером вещества в пространственно-временном континууме, основанные на зондировании образца ультракороткими электронными пучками, строго синхронизованными с фемтосекундными лазерными импульсами. Представлен ряд экспериментов в области сверхбыстрой электронной микроскопии и дифракции, выполненных в Институте спектроскопии РАН.

Ключевые слова: ультракороткие электронные пучки, фемтосекундные лазерные импульсы, сверхбыстрая микроскопия, дифракция.

DOI: 10.21883/OS.2019.07.47926.44-19

Введение

Исследование лазерно-индуцированных явлений с помощью пико-фемтосекундных электронных пучков, синхронизованных с лазерными импульсами, открывает возможность наблюдения когерентной структурной динамики материи с высоким пространственно-временным разрешением в целях контроля далеких от равновесия процессов, а также проверки новых теоретических подходов к описанию вещества в связке триады „структура–динамика–функция“ [1–6]. В отличие от чисто оптических методов возбуждения–зондирования использование ультракоротких фотоэлектронных (либо рентгеновских) импульсов позволяет напрямую детектировать сверхмалые атомно-молекулярные перемещения в исследуемом образце, индуцированные мощным лазерным излучением, и тем самым получить прямую информацию о структурной динамике непосредственно из зависящей от времени дифракционной картины. Важным достоинством метода сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии является возможность использования настольной экспериментальной установки, существенно более доступной, если сравнивать её с синхротронами и лазерами на свободных электронах. Однако для изучения когерентной динамики в твёрдом теле методом просвечивающей электронной микроскопии и дифракции необходимы образцы высокого качества с характерной толщиной ~ 10 – 100 nm. Методы, использующие ультракороткие электронные и рентгеновские импульсы для прецизионной диагностики лазерно-возмущённой материи, обладают своими уникальными характеристиками; их подробное сравнение представлено в [7]. Здесь в

качестве примера заметим, что сечение упругого рассеяния электронов с энергией 100 keV для алюминия в $\sim 10^5$ раз превышает сечение рассеяния электромагнитного излучения на длине волны 1.24 Å, а зондирование вещества импульсным электронным пучком оказывается менее разрушительным для образца [8]. Вместе с тем кулоновское расталкивание нерелятивистских электронов (с энергией менее 300 keV) препятствует формированию плотных электронных импульсов сверхкороткой длительности, что создаёт серьёзные трудности при достижении временного разрешения < 100 fs [9–11].

Сверхбыстрая электронная дифракция и микроскопия открывают уникальные возможности исследования сверхбыстрых фазовых переходов, состояний вещества, далёких от равновесия, включая экстремальные состояния, прямого наблюдения лазерно-индуцированных фононов в различных структурах, а также атомно-молекулярных перемещений в белках и т.д. на сравнительно компактных экспериментальных установках [1–6]. В Институте спектроскопии РАН развиваются экспериментальные подходы, нацеленные на изучение лазерно-индуцированной структурной динамики в веществе с помощью ультракоротких электронных импульсов, позволяющих проследить состояние материи в пространственно-временном континууме с высокой степенью детализации. На созданном нами фемтосекундном твердотельном электронографе и реконструированном сверхбыстром просвечивающем электронном микроскопе проведен ряд исследований, которые изложены в настоящей работе.

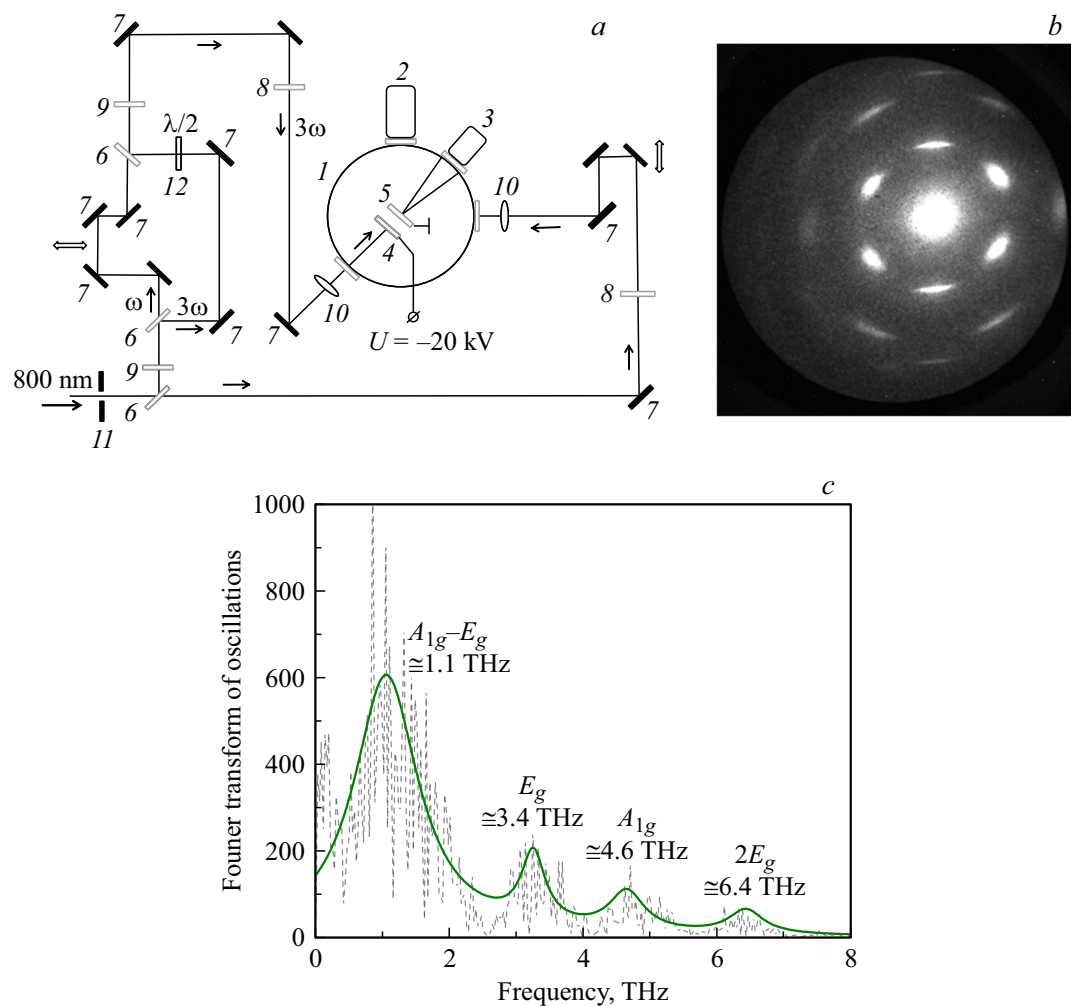


Рис. 1. (а) Принципиальная схема сверхбыстрого твёрдотельного электронографа: 1 — вакуумная камера, 2 — турбомолекулярный насос, 3 — детектор электронов на основе МКП и ПЗС-камеры, 4 — серебряный фотокатод, 5 — анод + мишень, 6 — делители лазерного излучения, 7 — зеркала, 8 — ослабитель излучения, 9 — преобразователи лазерного излучения во вторую и третью гармоники, 10 — линзы, 11 — диафрагма, 12 — вращатель плоскости поляризации лазерного излучения. (б) Дифрактограмма тонкой плёнки сурьмы, полученная с помощью фотоэлектронных импульсов с энергией 20 keV. (в) Фурье-спектр лазерно-индуцированных осцилляций дифракционного сигнала в плёнке Sb (пунктирная линия — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных функциями Лоренца).

Исследования лазерно-индуцированных процессов в сурьме и кобальтите лантана на фемтосекундном электронографе

Принципиальная схема настольного фемтосекундного электронографа [12,13] показана на рис. 1, а. В отличие от фемтосекундной лазерной спектроскопии здесь использован несколько иной подход: в методе сверхбыстрой электронной дифракции для зондирования лазерно-индуцированных процессов в веществе применены электронные импульсы, формируемые при облучении фотокатода фемтосекундным лазерным излучением и посылаемые на образец в момент времени, определяемый линией задержки.

В собранном приборе источником фотоэлектронов является слой золота (или серебра) ~ 30 nm на кварцевой пластине, облучаемый третьей гармоникой титан-сапфирового лазера с длиной волны 266 nm, а для возбуждения образца использована основная гармоника этого же лазера с длиной волны 800 nm и длительностью импульса около 50 fs. Использование единого задающего фемтосекундного лазера для обоих каналов обеспечивает прецизионную синхронизацию оптических и фотоэлектронных импульсов. Фотоэлектронный пучок с кинетической энергией 20 keV и диаметром 0.1 mm на образце формируется ускоряющим высоким электростатическим полем и специально подобранной линзой на основе постоянного магнита. Это позволяет достичь сверхмалого времяпролетного промежутка 12 mm от катода до образца, минимизировать распыление элек-

тронного облака и тем самым обеспечить высокое временное разрешение ~ 300 fs при $\sim 10^3$ электронов в импульсе. Для детектирования электронов использована позиционно-чувствительная схема на базе пары микроканальных пластин (МКП) и люминофорного экрана, информация с которого считывалась CCD-камерой и передавалась в компьютер.

Для экспериментов в качестве одного из образцов была выбрана сурьма, относящаяся к полуметаллам. Такие материалы характеризуются довольно высокой эффективностью генерации когерентных оптических решётчатых колебаний при импульсном лазерном воздействии на образец, что впервые наблюдалось в чисто лазерных экспериментах. Для исследования этих процессов методом сверхбыстрой электронной дифракции на просвет пленка сурьмы толщиной ~ 30 nm наносилась термическим способом на углеродную подложку, применяемую в просвечивающей электронной микроскопии.

Дифракционная картина от тонкой пленки сурьмы, полученная с помощью импульсного фотоэлектронного пучка в отсутствие оптического возбуждения, характеризуется наличием ярких рефлексов, что однозначно свидетельствует о кристаллической природе этого образца (рис. 1, *b*). При лазерном возбуждении образца (плотностью энергии в лазерном импульсе около 1.5 mJ/cm², частота повторения 1 kHz) значения сигнала в разных областях дифрактограммы нормировались на величину сигнала в отсутствие лазерного возбуждения и анализировались затем в зависимости от времени задержки между возбуждающим лазерным и зондирующим электронным импульсами. Полученная с шагом 60 fs и накоплением, равным 1 s, временная зависимость характеризовалась явно выраженной осциллирующей компонентой с периодом на пикосекундной шкале. Из фурье-анализа экспериментальных данных следует, что такая модуляция вызвана возбуждением ансамбля мод с частотами 1.1, 3.4, 4.6 и 6.4 THz, три из которых наблюдались ранее в чисто оптических экспериментах (рис. 1, *c*) [14,15]. Следуя [14,15], частоты 4.5 и 3.5 THz принадлежат полносимметричным A_{1g} и дважды вырожденным E_g оптическим фононам Sb, а 1.1 THz можно приписать разностным оптическим колебаниям $A_{1g}-E_g$. Для сурьмы частота 6.4 THz, зарегистрированная в данном эксперименте, ранее не наблюдалась, и ее можно приписать второй гармонике фононной моды E_g . В этом эксперименте впервые реализовано прямое наблюдение генерации когерентных оптических фононов в сурьме методом сверхбыстрой электронной дифракции [12,13]. Теоретические и экспериментальные исследования сфазированных оптических колебаний решётки в этом полуметалле мощными фемтосекундными лазерными импульсами были продолжены немецкими коллегами в работах [16,17].

В качестве еще одного образца был выбран кобальтит лантана (LaCoO₃). Это соединение, иногда обозначаемое как LCO, достаточно давно представляет интерес для широкого круга экспериментаторов и теоретиков в

области физики твёрдого тела и материаловедения [18–24]. Установлено, что данный материал обладает аномальными магнитными, электронными и транспортными свойствами; однако остаются не до конца выясненными природа основного состояния LaCoO₃ и изменения его свойств, происходящие по мере роста температуры образца. Специфика „аномальных“ характеристик LCO вызвана совокупностью различных взаимодействий в рассматриваемой системе, обусловленных зарядовыми, спиновыми и орбитальными степенями свободы. Так, для иона кобальта в этом перовските возможны одновременно несколько типов спинового состояния и несколько типов зарядового состояния. Экспериментальные данные указывают на две важные модификации электронной структуры LaCoO₃, происходящие по мере роста температуры системы: диамагнитный–парамагнитный спиновый переход около 100 K и фазовый переход полупроводник–металл между 350 и 650 K. Несмотря на большое количество работ в области физики кобальтита лантана, единое понимание электронных свойств и изменений магнитной конфигурации этой системы продолжает разрабатываться [25,26].

Наночастицы кобальтита лантана со средним размером 65–70 nm были синтезированы на химическом факультете МГУ имени М.В. Ломоносова с использованием „золь–гель“ технологии. Отжиг при температуре 1000 K служил для повышения степени кристаллическости материала. Использование изопропилового спирта и ультразвука позволило достичь оптимального распределения частиц LCO на поверхности углеродной пленки после высыхания раствора. Электронограмма от наночастиц кобальтита лантана представлена на рис. 2, *a*. Заметим, что картина электронной дифракции получена в условиях, когда кристаллографические плоскости в образце ориентированы случайным образом.

В эксперименте регистрировалось изменение во времени дифракционной картины, вызванной возбуждением LCO мощными лазерными импульсами с плотностью энергии ~ 0.5 mJ/cm² (рис. 2, *b*); остальные условия эксперимента были идентичны описанному выше при исследовании тонких плёнок сурьмы. Отметим характерный масштаб сигнала $t^* \approx 11$ ps на рис. 2, *b*. Принимая во внимание, что скорость звука в этом материале $v_s = 5900$ m/s [20], получим оценку на характерный пространственный масштаб $l = t^* v_s \approx 65$ nm, что удовлетворительно совпадает с размером наночастиц LCO, измеренным независимым способом. Фурье-анализ экспериментальных данных обнаружил, что наблюдаемая модуляция сигнала обусловлена присутствием моды с частотой осцилляции ~ 4 THz. Согласно исследованиям в области рамановской спектроскопии LCO [27], это вероятно вызвано колебаниями лантана в гексагональной (001) плоскости. Заметим, что за возбуждение когерентных решётчатых осцилляций ответственен фемтосекундный лазерный импульс накачки, спектр которого в наших условиях позволяет создавать когерентные фононы с частотами до ~ 10 THz и выше. Но, в отличие от

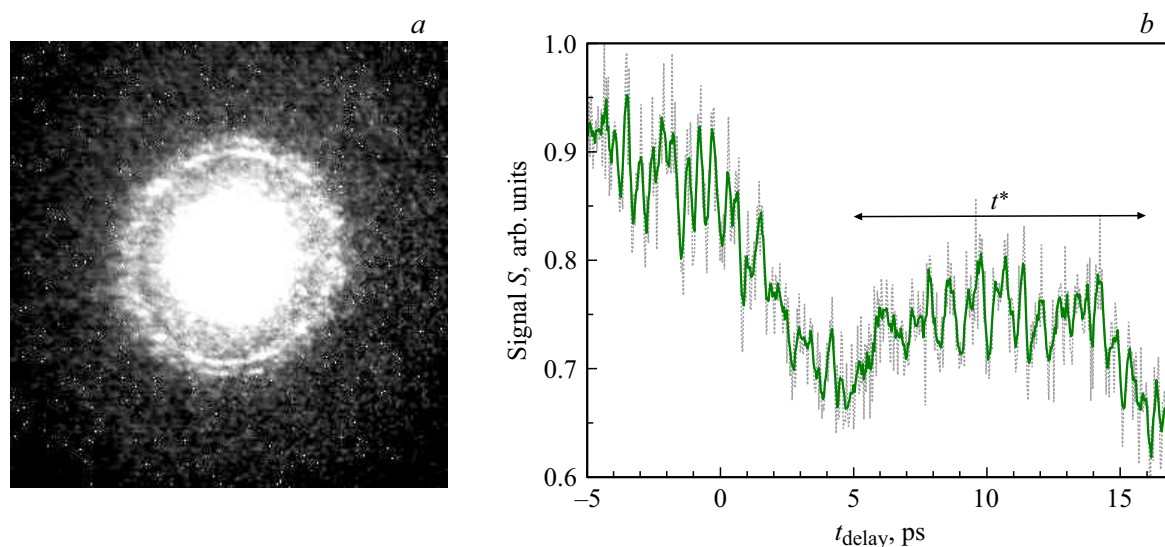


Рис. 2. (а) Картина электронной дифракции от наночастиц LCO, полученная с помощью фотоэлектронных импульсов с энергией 20 keV. (б) Зависимость интенсивности электронной дифракции в LCO от задержки между возбуждающим лазерным и зондирующим фотоэлектронным импульсом (пунктирная линия — эксперимент, сплошная линия — усреднение экспериментальных данных по 5 соседним значениям).

чисто оптических методов возбуждения-зондирования, для их разрешения методом сверхбыстрой электронной дифракции необходимо использовать более короткие электронные пучки (по сравнению с использованными в данном эксперименте).

В экспериментальном аспекте основные трудности работы с LCO обусловлены сравнительно большим размером облучаемых наночастиц: при кинетической энергии 20 keV электронный пучок испытывает сильное поглощение при зондировании микрочастиц диаметром ~ 70 nm. Поэтому для дальнейшей работы предполагается использовать образцы LCO, характеризующиеся малым размером ~ 10 –20 nm.

Реконструкция сверхбыстрого просвечивающего электронного микроскопа

Исследование вещества методом электронной дифракции на этапе извлечения информации о структуре образца из наблюдаемой дифрактограммы требует решения обратной задачи. Электронная микроскопия позволяет определять структурные характеристики образца напрямую. Для реконструкции промышленного просвечивающего электронного микроскопа Hitachi H-300 (рис. 3, а), имеющего пространственное разрешение ~ 5 Å в режиме микроскопии с помощью непрерывного электронного пучка 75 keV, необходимо было осуществить замену термического катода на фотокатод, ввести лазерные пучки внутрь колонны в область фотокатода и образца, а также обеспечить контроль пространственно-временного совмещения электронных и оптических импульсов

непосредственно в области тонкопленочного образца. Эти задачи были успешно реализованы, а также была произведена замена фотографической регистрации электронов на 2D-детектор на базе люминофора и CCD-камеры [28]. На рис. 3, б представлены результаты, полученные в фотоэмиссионном и термоэмиссионном режимах работы. Термоэмиссионный режим является стандартным для Hitachi H-300 и служит удобным репером для оценки функционирования данной установки. В фотоэмиссионной моде для облучения серебряного фотокатода и генерации импульсного фотоэлектронного пучка использовалась вторая гармоника фемтосекундного лазера „Mai-Tai“, работающего с высокой частотой следования импульсов 80 MHz. Сходство экспериментальных данных, показанных на рис. 3, б, является подтверждением работоспособности реконструированного прибора.

Для нахождения „нулевой“ точки использован подход, основанный на трансформации траектории фотоэлектронного пучка 75 keV после его пролёта сквозь достаточно плотное облако медленных электронов вблизи облучённого лазером медного прутка диаметром 0.5 mm. Медный образец закреплён на пересечении пары ортогональных металлических пластин с прорезями шириной 0.1 mm, что облегчало пространственное сведение оптических и электронных пучков. В эксперименте излучение фемтосекундного волоконного лазера „ANTAUS“ на длине волн 1050 nm преобразовывалось во вторую гармонику для облучения образца (плотность энергии ~ 5 mJ/cm²) и четвертую для активации фотокатода. Изменяя задержку между этими оптическими каналами, можно было проследить динамику взаимодействия быстрого электронного пучка с плотным ансамблем

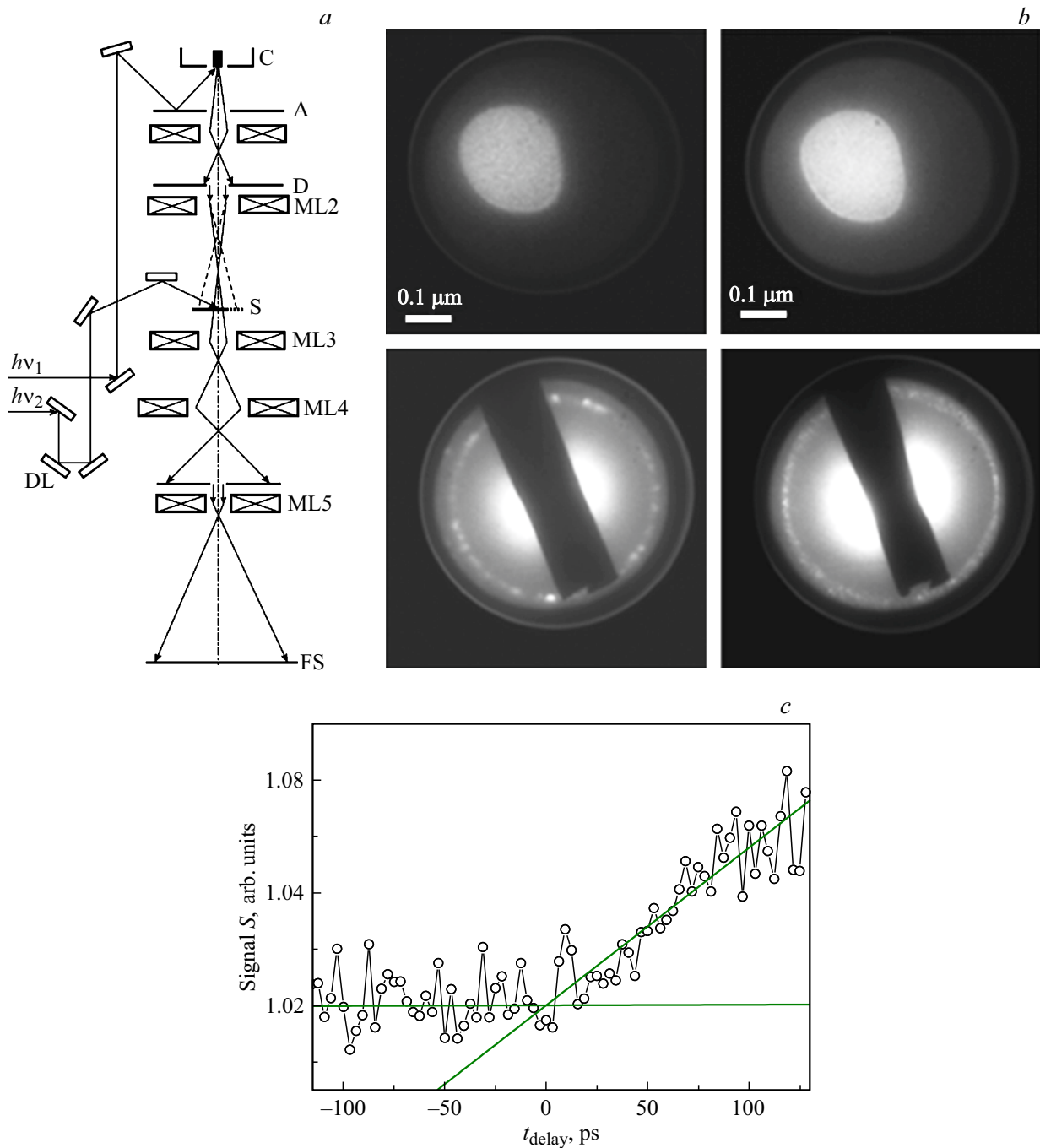


Рис. 3. (а) Принципиальная схема пикосекундного просвечивающего электронного микроскопа: С, А — катод и анод узла эмиссии и ускорения электронов соответственно, ML1, ML2 — магнитные линзы конденсора осветительной системы, D — узел со сменными диафрагмами, S — образец, ML3 — магнитная линза объектива, ML4 — промежуточная линза, ML5 — проектирующая линза, FS — флуоресцентный экран, DL — оптическая линия задержки. (b) Изображения микроотверстия в углеродной плёнке и дифракционные картины от алюминиевых наночастиц, полученные в фотоэмиссионном (слева) и стандартном термоэмиссионном (справа) режимах работы реконструированного прибора. (c) Зависимость сигнала S от задержки t_{delay} между лазерным и фотоэлектронным импульсом: аппроксимация экспериментальных данных дана двумя сплошными линиями в соответствии с методом [29].

медленных электронов [28]. В рамках выполненного эксперимента нулевая точка отсчёта определяется пересечением двух прямых, одна из которых соответствует плато, а другая — переднему фронту изменения сигнала

(рис. 3,с) [29]. Найденное таким образом положение нулевой точки оказалось размытым на величину около 10 ps, что близко к численной оценке длительности электронного импульса, равной 7.5 ps [28].

Таким образом, при реконструкции промышленного просвечивающего электронного микроскопа в режиме использования импульсного фотоэлектронного пучка достигнуто пикосекундное временное разрешение. В сочетании с атомным пространственным разрешением это открывает возможности прямого наблюдения лазерно-индуцированной структурной динамики в белках, ранее проводившихся с субнаносекундным временным разрешением на синхротроне в Гренобле [30].

Заключение

Развитие методов сверхбыстрой электронной дифракции и микроскопии представляет огромный интерес для детального исследования далёких от равновесия быстропротекающих процессов и структурно-фазовых лазерно-индуцированных переходов в физике, химии и биологии на их естественных пространственно-временных масштабах. Для этого в Институте спектроскопии РАН подготовлены две экспериментальные установки, которые в настоящее время являются единственными в нашей стране. На фемтосекундном электронографе впервые выполнены исследования когерентных оптических фононов в сурьме методом сверхбыстрой электронной дифракции и проведена первая серия измерений лазерно-индуцированных процессов в кобальтите лантана. На базе промышленного прибора Hitachi H-300 создан сверхбыстрый просвечивающий электронный микроскоп, который позволяет проводить исследования структурной динамики в сложных органических соединениях для получения информации, выходящей за рамки возможностей чисто оптических измерений.

Благодарности

Эксперименты выполнены на УНУ „Многоцелевой фемтосекундный лазерно-диагностический спектрометрический комплекс“ Института спектроскопии Российской Академии Наук.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] *Zewail A.H., Thomas J.M.* 4D Electron Microscopy. Imaging in Space and Time. London: Imperial College Press, 2010. 360 p.
- [2] *Ищенко А.А., Гиричев Г.В., Тарасов Ю.И.* Дифракция электронов: Структура и динамика свободных молекул и конденсированного состояния вещества. М.: Физматлит, 2013. 614 с.
- [3] *Ischenko A.A., Aseyev S.A.* Time Resolved Electron Diffraction: for Chemistry, Biology and Materials Science. USA, San Diego: Elsevier, 2014. 274 p.
- [4] *Ищенко А.А., Асеев С.А., Баграшвили В.Н., Панченко В.Я., Рябов Е.А.* // УФН. 2014. Т. 184. С. 681. doi 10.3367/UFN.0184.201407a.0681
- [5] *Miller R.J.D.* // Ann. Rev. Phys. Chem. 2014. V. 65. P. 583. doi 10.1146/annurev-physchem-040412-110117
- [6] *Ischenko A.A., Weber P.M., Miller R.J.D.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 11066. doi 10.1021/acs.chemrev.6b00770
- [7] *Chergui M., Zewail A.H.* // Chemphyschem. 2009. V. 10. P. 28. doi 10.1002/cphc.200800667
- [8] *Spence J.C.H.* // Struct. Dynamics. 2017. V. 4. P. 044027. doi 10.1063/1.4984606
- [9] *van Oudheusden T., Pasmans P.L.E.M., van der Geer S.B., de Loos M.J., van der Wiel M.J., Luiten O.J.* // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 264801. doi 10.1103/PhysRevLett.105.264801
- [10] *van Oudheusden T., Pasmans P.L.E.M., van der Geer S.B., de Loos M.J., van der Wiel M.J., Luiten O.J.* // Ultrafast Phenomena XVI. / Ed. by Corkum P., Silvestri S., Nelson K.A., Riedle E., Schoenlein R.W. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. P. 938.
- [11] *Kochikov I.V., Miller R.J.D., Ischenko A.A.* // ЖЭТФ. 2019.
- [12] *Миронов Б.Н., Компанец В.О., Асеев С.А., Ищенко А.А., Мисочко О.В., Чекалин С.В., Рябов Е.А.* // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. С. 597. doi 10.7868/S0370274X16080075
- [13] *Миронов Б.Н., Компанец В.О., Асеев С.А., Ищенко А.А., Кочиков И.В., Мисочко О.В., Чекалин С.В., Рябов Е.А.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. С. 494. doi 10.7868/S0044451017030051
- [14] *Ishioke K., Kitajima M., Misochko O.V.* // J. Appl. Phys. 2008. V. 103. P. 123505. doi 10.1063/1.2940130
- [15] *Chekalin S.V., Melnikov A.A., Misochko O.V.* // Laser Phys. 2014. V. 24. P. 094004. doi 10.1088/1054-660X/24/9/094004
- [16] *Waldecker Lutz, Vasileiadis Thomas, Bertoni Roman, Ernstorfer Ralph, Zier Tobias, Valencia Felipe H., Garcia Martin E., Zijlstra Eeuwe S.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. P. 054302. doi 10.1103/PhysRevB.95.054302
- [17] *Bauerhenne B., Zijlstra E.S., Garcia M.E.* // Appl. Phys. A. 2017. V. 123. P. 608. doi 10.1007/s00339-017-1216-7
- [18] *Royer Sébastien, Duprez Daniel, Can Fabien, Courtois Xavier, Batiot-Dupeyrat Catherine, Laassiri Said, Alamdari Houshang* // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 10292. doi 10.1021/cr500032a
- [19] *Imada M., Fujimori A., Tokura Y.* // Rev. Mod. Phys. 1998. V. 70. P. 1039. doi 10.1103/RevModPhys.70.1039
- [20] *Izquierdo M., Karolak M., Trabant C., Holldack K., Föhlich A., Kummer K., Prabhakaran D., Boothroyd A.T., Spiwek M., Belozero A., Poteryaev A., Lichtenstein A., Molodtsov S.L.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 235128. doi 10.1103/PhysRevB.90.235128
- [21] *Bielecki J., Rata A.D., Börjesson L.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 035129. doi 10.1103/PhysRevB.89.035129
- [22] *Radaelli P.G., Cheong S.-W.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 094408. doi 10.1103/PhysRevB.66.094408
- [23] *Haverkort M.W., Hu Z., Cezar J.C., Burnus T., Hartmann H., Reuther M., Zobel C., Lorenz T., Tanaka A., Brookes N.B., Hsieh H.H., Lin H.-J., Chen C.T., Tjeng L.H.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. P. 176405. doi 10.1103/PhysRevLett.97.176405
- [24] *Klie R.F., Yuan T., Tanase M., Yang G., Ramasse Q.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 082510. doi 10.1063/1.3336010
- [25] *Chakrabarti B., Birol T., Haule Kr.* // Phys. Rev. Materials. 2017. V. 1. P. 064403. doi 10.1103/PhysRevMaterials.1.064403

- [26] *Chakrabarti B., Birol T., Haule Kr.* // arXiv. Role of Entropy and Structural Parameters in the Spin-state Transition of LaCoO₃. Dated: October 15, 2018.
- [27] *Gnezdilov V., Choi K.-Y., Pashkevich Yu., Lemmens P., Shiryayev S., Bychkov G., Barilo S., Fomin V., Yermenko A.V.* // Low Temp. Phys. 2006. V. 32. P. 162. doi 10.1063/1.2171521
- [28] *Андреев С.В., Асеев С.А., Баграташвили В.Н., Воробьев Н.С., Ищенко А.А., Компанец В.О., Малиновский А.Л., Миронов Б.Н., Тимофеев А.А., Чекалин С.В., Шашков Е.В., Рябов Е.А.* // Квант. электрон. 2017. Т. 47. С. 116. doi 10.1070/QEL16276
- [29] *Badali D.S., Gengler R.Y.N., Miller R.J.D.* // Struct. Dyn. 2016. V. 3. P. 034302. doi 10.1063/1.4949538
- [30] *Schotte Friedrich, Lim Manho, Jackson Timothy A., Smirnov Aleksandr V., Soman Jayashree, Olson John S., Phillips Jr. George N., Wulff Michael, Anfinrud Philip A.* // Science. 2003. V. 300. P. 1944. doi 10.1126/science.1078797