# НАБЛЮДЕНИЕ КОГЕРЕНТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ, ВОЗБУЖДЕННЫХ ФЕМТОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ В ПЛЕНКАХ Sb, МЕТОДОМ СВЕРХБЫСТРОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ

Б. Н. Миронов<sup>a</sup>, В. О. Компанец<sup>a</sup>, С. А. Асеев<sup> $a^*$ </sup>, А. А. Ищенко<sup>b</sup>,

И. В. Кочиков<sup>с</sup>, О. В. Мисочко<sup>d</sup>, С. В. Чекалин<sup>a</sup>, Е. А. Рябов<sup>a</sup>

<sup>а</sup> Институт спектроскопии Российской академии наук 108840, Троицк, Москва, Россия

<sup>b</sup> Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий 119571, Москва, Россия

> <sup>с</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова 119991, Москва, Россия

<sup>d</sup> Институт физики твердого тела Российской академии наук 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 сентября 2016 г.

Исследована генерация когерентных оптических фононов в пленке поликристаллического образца сурьмы методом фемтосекундной электронной дифракции. Фононные колебания в образце Sb возбуждались основной гармоникой фемтосекундного Ti:Sa-лазера ( $\lambda = 800$  нм) и зондировались импульсным фотоэлектронным пучком ультракороткой длительности, синхронизированным с лазером накачки. В дифракционных картинах, зарегистрированных в разные моменты времени относительно импульса лазерного возбуждения, наблюдались осцилляции интенсивности дифракции электронов, соответствующие частотам колебаний оптических фононов: полносимметричных ( $A_{1g}$ ) и дважды вырожденных ( $E_g$ ) мод. В эксперименте также наблюдались частоты, соответствующие комбинациям этих фононных мод образца Sb.

DOI: 10.7868/S0044451017030051

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Основные знания человечества к настоящему времени относятся к описанию электронов и атомов в веществе, находящемся в равновесном состоянии, где поведение вещества медленно меняется во времени. В то же время известно, что химические реакции по своей природе динамичны и исследовались с помощью оптических методов в течение многих десятилетий. Зондирование и понимание динамики биологических, химических процессов, а также процессов, происходящих в твердом теле (например, в металлах, их сплавах и полупроводниках), которые отражают функциональные возможности исследуемых материалов, в настоящее время находится на ранних стадиях.

Поэтому развитие методов изучения структурной динамики вещества в состоянии, далеком от равновесия, включая экстремальные его состояния, будет служить основой для проверки новых теоретических подходов к описанию вещества в связке триады «структура–динамика–функция». Наблюдение динамического поведения вещества в пространственно-временном континууме на сверхкоротких временных масштабах является первым необходимым шагом в объяснении и в конечном счете контроле далеких от равновесия процессов, явлений и функциональных возможностей исследуемых систем.

Естественный масштаб времени динамических процессов зависит от представляющей интерес обла-

<sup>&</sup>lt;sup>•</sup> E-mail: isanfemto@yandex.ru

сти исследований. Например, от аттосекунд до фемтосекунд — для электронных переходов; от фемтосекунд до пикосекунд — для атомной и молекулярной динамики, структуры кристаллической решетки; от пикосекунд до наносекунд — для магнитной и сегнетоэлектрической диффузии, поляризационных процессов, зарождения и роста кристаллов. Естественный масштаб длины для динамических процессов находится в диапазоне от атомного и молекулярного масштаба, 0.1–10 нм, до масштаба взаимодействий между биологическими клетками и зернами в металлических сплавах.

Полная характеристика временной последовательности и взаимодействия динамических характеристик требует интеграции информации различных инструментальных методов, основанных на различных физических принципах, прежде всего дифракционных и спектральных методов с временным разрешением, и позволяющих изучать когерентную динамику вещества.

Изучение структурной динамики вещества с высоким пространственно-временным разрешением является одним из ключевых направлений современной науки и представляет несомненный интерес для физики конденсированных сред, молекулярной и химической физики, биофизики, материаловедения [1–4]. Использование лазерных источников ультракороткой длительности для возбуждения и зондирования исследуемого вещества позволяет решить лишь часть этой глобальной задачи, что сводится к наблюдению быстропротекающих процессов изменения энергетических состояний исследуемой системы во времени, без необходимой информации о динамике атомной структуры (когерентной ядерной динамики). Предложенный и экспериментально продемонстрированный в работе [5] метод дифракции электронов с временным разрешением  $(TRED)^{1}$  позволил совместить высокое временное разрешение, обеспечиваемое импульсным лазерным источником, с атомным пространственным разрешением, присущим электронографии. Успехи в развитии импульсной лазерной техники предопределили дальнейший прорыв в области TRED. В результате этого использование фемтосекундных лазерных импульсов как для возбуждения образца, так и в целях формирования синхронизованных с оптическими импульсами ультракоротких (в пределе — фемтосекундных) фотоэлектронных сгустков для зондирования вещества, открыло возможность наблюдения когерентной динамики ядерной подсистемы исследуемых образцов на необходимых пространственно-временных масштабах [1–8].

В кратком сообщении [9] методом фемтосекундной электронной дифракции нами впервые наблюдалась генерация когерентных оптических фононов в тонких пленках сурьмы. Цель этой статьи — представить более детальное описание проведенного нами исследования, включая методику измерений и интерпретации полученных данных метода TRED.

Заметим, что когерентные оптические фононы, возникающие в конденсированной среде (например, в полуметаллах, где эффективность их генерации сравнительно высока) при воздействии на нее мощного импульсного лазерного излучения, изучаются уже много лет преимущественно методами оптической спектроскопии, а также с помощью рентгеновской дифракции (см. [10-13] и ссылки в этих работах). Недостатком оптических методов, в частности, метода на основе фемтосекундного лазерного возбуждения-зондирования, является то, что длина волны зондирующего электромагнитного излучения много больше характерных размеров, на которых происходят изменения кристаллической решетки. Поэтому чисто оптические методы не позволяют определять величину атомных смещений, хотя согласно результатам сравнения экспериментальных данных оптических и рентгеновских измерений адекватно передают динамику согласованных колебаний атомов в кристаллической решетке [10].

В отличие от оптических методов, методы, основанные на дифракции электронов или рентгеновского излучения, позволяют получить прямую информацию о динамике структуры вещества с высоким пространственным разрешением непосредственно из наблюдаемой, зависящей от времени дифракционной картины. Регистрация временно́го поведения интенсивности рассеяния электронов или рентгеновского излучения обеспечивает возможность наблюдения когерентной динамики атомов в пределах элементарной ячейки при воздействии на образец мощным лазерным импульсом.

При сравнении электронного и рентгеновского зондирования следует обратить внимание на то, что сечение рассеяния быстрых электронов примерно в  $10^{4}-10^{5}$  раз превышает сечение рассеяния коротковолнового электромагнитного излучения [1, 2]. Поэтому метод электронной дифракции, в отличие от рентгеновской, можно использовать для исследования тонкопленочных образцов, в частности, возбуж-

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup> В англоязычной литературе используются следующие обозначения: 4D Electron Microscopy, Time-Resolved Electron Diffraction (TRED), Dynamic Transmission Electron Microscopy (DTEM).

денного оптическим импульсом скин-слоя (~ 15 нм) пленки Sb, изучаемой в данном эксперименте.

Напомним, что пространственная решетка Sb относится к ромбоэдрической системе A7 с двумя атомами в элементарной ячейке [14]. Такую кристаллическую решетку часто называют кратко «решетка типа висмута». Структура полного представления колебательных мод типа A7 имеет следующий вид:

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

где  $A_{1g}$  и  $E_g$  являются оптическими фононными модами, активными в спектрах комбинационного рассеяния, а  $A_{1u}$  и  $E_u$  — акустическими фононными модами. Как показано в настоящей работе, когерентные оптические колебания решетки в полуметалле можно изучать методом сверхбыстрой электронной дифракции. Насколько нам известно, ранее этот подход использован для наблюдения только низкочастотных когерентных акустических фононов в тонкопленочных образцах Bi [15,16] и Al [17].

### 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сверхбыстрая электронная дифракция основана на хорошо известном в лазерной спектроскопии принципе оптического «возбуждения-зондирования», когда первый, обычно более мощный, импульс осуществляет возбуждение образца, а второй, посылаемый с регулируемой временной задержкой, осуществляет его зондирование, что позволяет проследить когерентную динамику лазерно-индуцированных процессов в веществе.

Схема экспериментальной установки, использованной в наших исследованиях, показана на рис. 1.

В качестве накачки использована основная частота фемтосекундного Ti:Sa-лазера с длиной волны  $\lambda_1 = 800$  нм. В качестве зондирующего пучка — фотоэлектронный пучок, формируемый при облучении полупрозрачного фотокатода — тонкой пленки серебра — третьей гармоникой от этого же задающего лазера с длиной волны  $\lambda_2 = 266$  нм. Использование единого задающего лазера позволило реализовать синхронизацию оптического и фотоэлектронного импульсов. Длительность импульса лазерного излучения с длиной волны  $\lambda_1 = 800$  нм составляла приблизительно 50 фс, а частота повторения этих импульсов — 1 кГц. Материалом фотокатода служил слой серебра толщиной 30 нм, напыленный на кварцевую пластину оптического качества.

Основным исследуемым образцом являлась пленка особо чистой сурьмы толщиной около ЖЭТФ, том **151**, вып. 3, 2017



Рис. 1. Схема установки для исследования методом TRED с фемтосекундным разрешением: 1 — вакуумная камера, 2 — турбомолекулярный насос, 3 — усилитель электронного тока на основе МКП и ССD-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. На вставке показаны основные детали установки. Длина пробега электронов от катода до образца равна 12 мм

30 нм, приготовленная термическим напылением в вакууме на углеродную подложку, применяемую в просвечивающей электронной микроскопии. Однако для сопутствующих измерений использована медная, мелкоячеистая сетка, покрытая тонким слоем золота, с размером ячейки 60 мкм. Сетка получена из углеродной подложки после механического устранения углеродного слоя с ее поверхности.

Кинетическая энергия фотоэлектронов определялась ускоряющим электростатическим потенциалом и могла варьироваться. При энергии 20 кэВ диаметр фотоэлектронного пучка в области исследуемого образца составлял примерно 100 мкм. В качестве фокусирующей системы использовалась линза на основе постоянного магнита, адаптированная под используемую энергию электронного пучка. Применение такой линзы позволяет минимизировать время пролета электронов от катода до образца, но несколько сужает область использования прибора, так как магнитная линза формирует плоскопараллельный пучок фотоэлектронов в области образца только для определенной кинетической энергии электронов. Прошедший сквозь исследуемое вещество электронный пучок регистрировался позиционно-чувствительной схемой на основе сдво-



**Рис. 2.** Зависимость фотоэлектронного тока от мощности лазерного излучения ( $\lambda = 266$  нм), облучающего фотокатод. Точки — данные эксперимента. Сплошная прямая — линейная аппроксимация



Рис. 3. Изображения золотой сетки (размер ячейки — 60 мкм), полученные в режиме динамической просвечивающей фотоэлектронной микроскопии (DTEM), при энергии фотоэлектронов 4 кэВ (*a*) и 6 кэВ (*б*). При энергии электронных сгустков 20 кэВ изображение золотой сетки трансформируется в «точку» с характерным диаметром 100 мкм

енной многоканальной пластины (МКП), люминофора и ССD-камеры.

Работа выхода для поликристаллического серебра приблизительно равна 4.3 эВ, что несколько меньше энергии кванта (4.5 эВ), соответствующего третьей гармонике Ti:Sa-лазера. Это приводит к линейному фотоэффекту, что подтверждается полученными нами результатами, приведенными на рис. 2.

Как уже отмечалось выше, для энергии электронов, отличающейся от 20 кэВ, электронный пучок перестает быть плоскопараллельным, поэтому при соответствующем выборе энергии электронов прибор можно перевести в режим просвечиваю-



Рис. 4. Сигнал от импульсного пучка фотоэлектронов, пролетающих сквозь лазерно-индуцированную плазму, в зависимости от задержки во времени между мощным лазерным импульсом, создающим плазму, и электронным сгустком, формируемым на фотокатоде в результате одноквантового фотоэффекта. Кривая 1 — экспериментальные значения яркости фотоэлектронного сигнала на детекторе после прохождения импульсного электронного пучка через золотую сетку. (Сканирование во времени фотоэлектронного сгустка относительно облучающего сетку фемтосекундного лазерного импульса осуществлялось с помощью линии задержки с шагом  $\sim 0.5$  пс.) Кривая 2 получена усреднением экспериментальных значений по пяти соседним точкам

щей электронной микроскопии, но с невысоким пространственным разрешением. Реализация такого режима продемонстрирована на рис. 3, где приведены изображения мелкоячеистой сетки с золотым напылением для кинетической энергии электронов 4 кэВ и 6 кэВ.

Для экспериментов в области сверхбыстрой электронной микроскопии и дифракции необходимо изначально обеспечить пространственно-временное перекрытие лазерного импульса накачки и фотоэлектронного зондирующего импульса в области исследуемого образца. Для решения этой задачи можно использовать следующий подход, основанный на так называемом импульсном плазменном «ключе». Он заключается в рассеивании фотоэлектронного пучка, пролетающего через облако лазерно-индуцированной плазмы. В этой части нашего эксперимента плазма создавалась в результате облучения золотой сетки мощным сфокусированным фемтосекундным лазерным импульсом с длиной волны 800 нм и плотностью энергии около 4 мДж/см<sup>2</sup>. Использован пучок фотоэлектронов с энергией 20 кэВ. Выполненные измерения (рис. 4) позволили установить начальную точку отсчета, соответствующую нулевой временной задержке. Точность ее определения при использовании такого подхода составляет несколько пикосекунд и определяется временным расплыванием плазменного облака. Отметим, что временное разрешение метода определяется длительностью зондирующего фотоэлектронного импульса и для нашей установки с достаточно малой длиной пробега электронов от катода до образца составляет величину около 300 фс [9].

После нахождения нулевой «точки» времени прихода возбуждающего лазерного импульса и сгустка электронов и определения области сканирования фотоэлектронных импульсов относительно оптических лазерных импульсов во времени золотую сетку заменили на образец тонкой пленки особо чистой Sb. Для генерации фононных колебаний лазерное излучение основной гармоники падало на исследуемый образец под углом 45°. В эксперименте использовалось Р-поляризованное излучение накачки. Плотность энергии в лазерном пучке на поверхности образца составляла 1.5 мДж/см<sup>2</sup>  $(\sim 1 \text{ эB/Å}^2)$ , что позволяло проводить достаточно длительные измерения (на протяжении десятка минут), без заметной деградации образца. Измерения проводились при энергии фотоэлектронного пучка 20 кэВ.

На рис. 5 показана электронограмма исследуемой пленки Sb, полученная с помощью нашего прибора. Наличие ярких рефлексов однозначно свидетельствует о поликристаллической природе используемого материала.

Симметрия рефлексов на электронограмме (рис. 5) показывает, что ось С<sub>3</sub> кристалла направлена вдоль зондирующего луча (и перпендикулярно поверхности пленки). Сравнение результатов расчета и эксперимента представлено на рис. 6. При выбранных параметрах съемки (расстояние от образца до детектора ~ 200 мм, радиус детектора  $\sim 20$  мм, длина волны электронов  $\lambda_{dB} = 0.0859$  Å) диапазон регистрируемых параметров рассеяния  $s = (4\pi/\lambda_{dB})\sin(\theta/2)$ , где  $\theta$  — угол рассеяния, находится в интервале 0 < s < 6 Å<sup>-1</sup>. В этот диапазон попадает рассеяние от трех систем плоскостей (110), (300) и (220) (в гексагональной системе), для которых рассчитанные значения максимумов интенсивности лежат соответственно при s = 2.982, 5.165, $5.964 \,\text{\AA}^{-1}$ , а отношение интенсивностей составляет 5.2:1.5:1.



Рис. 5. Дифракционная картина пленки сурьмы ( $\sim 30$  нм), зарегистрированная методом TRED с временным разрешением  $\sim 300$  фс. Прямоугольником и сектором показаны анализируемые области дифракционной картины (см. текст)

Эллиптичность электронограмм составляет 1.075 и определяется наклоном кристалла и плоскости детектора к направлению зондирующего луча.

Рефлексы на электронограмме вытянуты в азимутальном направлении, что свидетельствует о наличии микрокристаллов, отличающихся ориентацией в пределах  $\pm 5^{\circ}$ . Одно из возможных объяснений видимого эффекта — то, что пленка представляет собой изогнутую в горизонтальной плоскости структуру («кривую сетку»), в которой соседние микрокристаллы имеют ориентацию, отличающуюся на доли градуса, но на масштабах электронного пятна (0.1 мм) эта ориентация изменяется уже на несколько градусов.

Дифракционные максимумы наблюдаются на фоне гладкого диффузного рассеяния, вызванного в основном тепловыми колебаниями атомов кристалла, усредняемыми в условиях эксперимента. На рис. 7 приведены радиальные профили интенсивности для сечения, проходящего через рефлекс, и для сечения, где наблюдается только диффузное рассеяние. Эти данные получены непосредственно из эксперимента. Гладкая кривая на рисунке рассчитана по теории Дебая – Уоллера. Наблюдается хорошее согласие эксперимента с расчетом (кривые 2 и 3 на рис. 7).



**Рис. 6.** Рассчитанные (*a*) и наблюдаемые (*б*) положения рефлексов (обозначения рефлексов приведены в гексагональной системе; координаты даны в единицах Å<sup>-1</sup>)



Рис. 7. (В цвете онлайн) Соотношение дифракционного и теплового диффузного рассеяния. Представлены радиальные профили интенсивности для сечения, проходящего через рефлекс (1, красная линия), и для сечения, где наблюдается только диффузное рассеяние (2, синяя линия). Гладкая кривая (3, черная линия) рассчитана по теории Дебая – Уоллера

В эксперименте исследовалось изменение интенсивности дифракционной картины, вызванной оптическим возбуждением образца, в зависимости от времени задержки между возбуждающим и зондирующим фотоэлектронным импульсами. Измерялась интенсивность как отдельных рефлексов 1, 2 и 3, так и интегральный сигнал в секторе, показанном на рис. 5. Сканирование во времени зондирующего фотоэлектронного импульса относительно возбуждающего фемтосекундного лазерного импульса осуществлялось с помощью линии задержки с шагом 60 фс. При каждом шаге время накопления сигнала составляло 1 с. Измеренные таким образом значения интенсивности нормировались на величину интенсивности соответствующих рефлексов в отсутствие оптического возбуждения. Полученные результаты приведены на рис. 8.

#### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наблюдаемая на рис. 8 динамика хорошо воспроизводится при регистрации во всех исследованных областях дифракционной картины для положительных временных задержек, соответствующих прибытию зондирующего электронного импульса после возбуждающего оптического. Отметим, что в момент лазерного возбуждения наблюдается резкое уменьшение дифракционного сигнала, которое особенно отчетливо проявляется на рис. 8*г.* Характерное время уменьшения сигнала — приблизительно 300 фс. Подобное явление наблюдалось в экспери-



Рис. 8. Зависимости нормированной интенсивности рефлексов электронной дифракции в пленке сурьмы от времени задержки между возбуждающим оптическим и зондирующим фотоэлектронным импульсами. Кривые *a*, *б*, *в* соответствуют рефлексам 1, 2, 3 на рис. 5, кривая *е* — секторальный сигнал (см. рис. 5)

ментах по сверхбыстрой электронной дифракции в пленках висмута в некогерентном отклике, связанном с эффектом Дебая-Уоллера, обусловленным ростом среднеквадратичного стохастического смещения атомов после возбуждения образца [18, 19]. 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. 9) обнаружил, что наблюдаемая модуляция сигнала обусловлена присутствием четырех мод с частотами 1.1, 3.4, 4.6 и 6.4 ТГц, три из которых наблюдались ранее в экспериментах по оптическому зондированию после воздействия на образец сурьмы импульса лазерного излучения с плотностью энергии примерно 1 мДж/см<sup>2</sup> [12,13]. Следуя отнесению мод, проведенному в этих работах, можно связать частоты 4.6 ТГц и 3.4 ТГц с полносимметричным  $A_{1g}$  и дважды вырожденным  $E_g$  оптическими фононами образца сурьмы, а 1.1 <br/>  $\mathrm{T}\Gamma\mathrm{I}-\mathrm{c}$ разностным оптическим колебанием  $A_{1q}$ - $E_q$ . Частота 6.4 ТГц для кристаллитов сурьмы ранее не наблюдалась и может быть связана со второй гармоникой моды  $E_a$ . Отметим, что за генерацию когерентных осцилляций в нашем эксперименте ответствен фемтосекундный лазерный импульс накачки, спектр которого, в принципе, позволяет создавать когерентные фононы с частотами до 10 ТГц. Но в отличие от чис-



Рис. 9. Фурье-спектр лазерно-индуцированных осцилляций дифракционного сигнала в пленке Sb, представленного на рис. 8. Штриховая линия — данные эксперимента, сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных функцией Лоренца

то оптических методов, для их разрешения методом TRED необходимо использовать достаточно короткие электронные сгустки.

Для большинства экспериментальных установок, предназначенных для работ в области сверхбыстрой электронной микроскопии и дифракции, временное разрешение определяется длительностью зондирующих фотоэлектронных импульсов [1,2,20]. Известно, что в непосредственной близости от фотокатода длительность фотоэлектронного импульса практически совпадает с длительностью облучающего лазерного импульса [21] и, в принципе, может составлять величину около 5 фс, если использовать современный фемтосекундный лазер, генерирующий световые импульсы длительностью примерно в 1.5-2 колебаний электромагнитного поля. Однако при распространении ультракоротких электронных сгустков в вакууме от катода до образца происходит их расплывание.

В большинстве установок для исследований методами TRED и DTEM используются электронные пучки с кинетической энергией от десятков до сотен кэВ, что достигается путем полевого ускорения эмитированных из катода электронов. В связи с этим следует обратить внимание на то, что в процессе ускорения электронных сгустков при действии электростатического поля происходит их удлинение, что ограничивает возможности TRED. Размытие зондирующего электронного импульса на величину времяпролетной хроматической аберрации [22] определяется следующим выражением:

$$\Delta \tau \approx \frac{\sqrt{2m\Delta E}}{eF_{acc}},$$

где m, e — масса и заряд электрона,  $\Delta E$  — ширина распределения начальной кинетической энергии электронов,  $F_{acc}$  — напряженность ускоряющего электрического поля. Следует отметить, что этот механизм не связан с кулоновским расталкиванием электронов и он будет проявляться даже при работе с импульсами одиночных электронов, например, когда используется задающий лазер с мегагерцевой частотой повторения, но затем осуществляется усреднение дифракционных данных по многим лазерным импульсам.

Кулоновское расталкивание фотоэлектронов в сгустке является еще одним фактором, ограничивающим временное разрешение метода [23]. Уменьшение длины траектории фотоэлектронов при использовании фемтосекундного электронографа позволяет достичь субпикосекундного временного разрешения за счет существенного увеличения  $F_{acc}$  и сокращения роли кулоновского расталкивания [24]. При параметрах  $\Delta E \approx 0.4$  эВ [8] и  $F_{acc} \approx 7 \cdot 10^6$  В/м, близких к используемым в нашем приборе, оцениваемое значение  $\Delta \tau \approx 300$  фс.

Надежная регистрация осцилляций на разностной частоте с периодом порядка одной пикосекунды (рис. 9) позволяет утверждать, что достигнуто высокое временное разрешение. Более того, использование достаточно малого шага при временном сканировании фотоэлектронного импульса длительностью несколько сот фемтосекунд позволило зарегистрировать высокочастотные фононные осцилляции. Соотношение когерентных амплитуд основных фононных мод и их обертонов и/или их комбинаций в нашем эксперименте отличается от данных 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 (рис. 9) заметно отличается от наблюдавшейся ранее в экспериментах с оптическим зондированием [10-13] довольно значительной задержкой их «раскачки» по отношению к некогерентному отклику. Можно объяснить этот эффект теми же причинами, что и наблюдавшуюся в работе [19] задержку появления и довольно большую амплитуду некогерентного сигнала колебательных мод с поверхности по сравнению с сигналом из объема в тонкопленочном Ві. Для решения этого вопроса требуется проведение дальнейших экспериментов.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом сверхбыстрой электронной дифракции впервые осуществлено прямое наблюдение генерации когерентных оптических фононов в тонкой пленке Sb. Выполненные исследования когерентной динамики кристаллической решетки сурьмы методом TRED свидетельствуют, что достигнутое нами временное разрешение метода составляет приблизительно 300 фс. Об этом свидетельствуют как теоретические оценки, так и прямое наблюдение когерентных оптических фононных мод сурьмы с высокими частотами. В дифракционных картинах, зарегистрированных в разные моменты времени относительно импульсного лазерного возбуждения, наблюдались осцилляции интенсивности дифракции электронов, соответствующие частотам колебаний оптических фононов: полносимметричных  $(A_{1q})$ и дважды вырожденных (Е<sub>g</sub>) мод. Также в эксперименте наблюдались частоты, соответствующие комбинациям этих фононных мод образца Sb.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-22-02035 офи\_м) и в части обработки экспериментальных данных при поддержке РФФИ (грант № 16-29-11679 офи\_м).

## ЛИТЕРАТУРА

- A. H. Zewail and J. M. Thomas, 4D Electron Microscopy: Imaging in Space and Time, Imperial College Press, London (2010).
- A. A. Ischenko and S. A. Aseyev, Time Resolved Electron Diffraction: For Chemistry, Biology and Material Science, Elsevier, New York (2014).
- А. А. Ищенко, С. А. Асеев, В. Н. Баграташвили, В. Я. Панченко, Е. А. Рябов, УФН 184, 681 (2014).
- 4. J. S. Baskin and A. H. Zewail, C. R. Physique 15, 176 (2014).
- A. A. Ischenko, V. N. Bagratashvili, V. V. Golubkov, V. P. Spiridonov, A. V. Zgurskiy, and A. S. Akhmanov, Appl. Phys. B **32**, 161 (1983).
- 6. R. J. D. Miller, Science 343, 1108 (2014).
- R. J. D. Miller, Ann. Rev. Phys. Chem. 65, 583 (2014).
- 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. Б. Н. Миронов, В. О. Компанец, С. А. Асеев, А. А. Ищенко, О. В. Мисочко, С. В. Чекалин, Е. А. Рябов, Письма в ЖЭТФ 103, 597 (2016).
- **10**. А. А. Мельников, О. В. Мисочко, С. В. Чекалин, Письма в ЖЭТФ **89**, 147 (2009).
- O. V. Misochko, K. Ishioka, M. Hase, and M. Kitajima, J. Phys.: Condens. Matter 18, 10571 (2006).
- 12. K. Ishioka, M. Kitajima, and O. V. Misochko, J. Appl. Phys. 103, 123505 (2008).
- 13. S. V. Chekalin, A. A. Melnikov, and O. V. Misochko, Laser Phys. 24, 094004 (2014).
- 14. O. Madelung, ed., Semiconductors: Physics of Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds, in Landolt–Börnstein, New Series, Group III: Crystal and Solid State Physics, Vol. 17, Semiconductors, Part A, Springer, Berlin (1983).
- 15. A. Bugayev, A. Esmail, M. Abdel-Fattah, and H. E. Elsayed-Ali, AIP Adv. 1, 012117 (2011).
- 16. G. Moriena, M. Hada, G. Sciaini, J. Matsuo, and R. J. D. Miller, J. Appl. Phys. 111, 0043504 (2012).

- 17. Sh. Nie, X. Wang, X. Park, R. Clinite, and J. Cao, Phys. Rev. Lett. 96, 025901 (2006).
- 18. K. Sokolowski-Tinten, R. K. Li, A. H. Reid et al., New J. Phys. 17, 113047 (2015).
- 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).
- A. Gliserin, M. Walbran, F. Krausz, and P. Baum, Nature Commun. 6, 8723 (2015).
- Б. Н. Миронов, С. А. Асеев, В. Г. Миногин, С. В. Чекалин, ЖЭТФ 133, 1155 (2008).
- 22. M. Y. Schelev, M. C. Richardson, and A. J. Alcock, Appl. Phys. Lett. 18, 354 (1971).
- 23. R. Srinivasan, V. A. Lobastov, Ch.-Y. Ruan, and A. H. Zewail, Helv. Chim. Acta 86, 1763 (2003).
- 24. G. Sciaini and R. J. D. Miller, Rep. Prog. Phys. 74, 096101 (2011).