

УДК 548.0; 539.27

УЛЬТРАБЫСТРАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ – ИНСТРУМЕНТ XXI ВЕКА

© 2021 г. С. А. Асеев¹, Б. Н. Миронов¹, Е. А. Рябов¹, А. С. Авилов²,
Г. В. Гиричев³, А. А. Ищенко^{4,*}

¹ Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

³ Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

⁴ РТУ МИРЭА, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: aischenko@yasenevo.ru

Поступила в редакцию 09.06.2020 г.

После доработки 09.06.2020 г.

Принята к публикации 06.07.2020 г.

Ультрабыстрая электронная микроскопия (УЭМ) открыла возможность исследования лазерно-индуцированных нестационарных процессов в веществе с высоким пространственно-временным разрешением в режиме визуализации. Этот метод основан на возбуждении (накачке) образца импульсным лазерным излучением и его зондировании синхронизованными во времени фотоэлектронными сгустками в колонне просвечивающего электронного микроскопа. Использование цифрового 2D-детектора в экспериментальном комплексе позволяет регистрировать “молекулярное кино” в виде последовательности изображений, отвечающих поведению исследуемого вещества в пространственно-временном континууме. Высокое временное разрешение представляет особый интерес для решения задач, связанных с детальным исследованием разнообразных лазерно-индуцированных быстропротекающих процессов в тонких пленках, наблюдением отклика адсорбированных молекул на неравновесные структурные изменения поверхности, поверхностной и объемной динамики в полупроводниках, генерации когерентных акустических и оптических фононов, поверхностного плавления наночастиц, неравновесной структурной динамики фазовых превращений. В обзоре представлено современное состояние метода УЭМ при использовании зондирующих импульсов пикосекундной, фемтосекундной и субфемтосекундной длительности для детектирования структурной динамики вещества в конденсированном состоянии.

DOI: 10.31857/S0023476121040044

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Развитие метода электронной микроскопии от классических 3D-измерений к 4D-детектированию

1.1. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия

1.2. Четырехмерная (4D) ультрабо́страя электронная микроскопия

1.2.1. Фемтосекундная электронная дифракция и УЭМ

1.2.2. Примеры конструкций приборов

2. Применение электронной микроскопии с временным разрешением

2.1. Нетепловое плавление твердого тела при облучении фемтосекундным лазером

2.2. Лазерно-индуцированные фазовые переходы

2.3. Лазерно-индуцированная кристаллизация

2.4. Музыкальные инструменты в наномасштабе: от барабана – к арфе и пианино

3. Электронная 4D-томография

4. Плазмоника, нанофотоника и топологическая фаза вещества

5. Детектирование структуры изолированных молекул

6. Будущее направление – электронная 5D-микроскопия

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

“Научные открытия редко делаются сразу, обыкновенно первые провозвестники не успевают убедить в истине найденного, время вызывает действительного творца, обладающего всеми средствами для проведения истины во всеобщее

сознание, однако не должно забывать, что он может являться только благодаря труду многих и накопившейся сумме данных”.

Д.И. Менделеев

Открытие электронной дифракции (Дж.П. Томсон, Дж. Дэвиссон, 1926 г.) и изобретение электронного микроскопа (Р. Руденберг, 1931 г., М. Кнолль, Э. Руска, 1932 г.) заложили основу исключительно мощного метода исследования структуры вещества с помощью электронных пучков [1]. В результате появились два замечательных прибора: электронограф и электронный микроскоп. Оба прибора позволили наблюдать дифракцию электронов на образце и при решении обратной структурной задачи определять межъядерные расстояния, параметры кристаллической решетки и средние амплитуды тепловых колебаний атомов.

Электронный микроскоп в отличие от электронографа позволяет проводить измерения, не связанные с электронной дифракцией, и в этом режиме его пространственное разрешение достигает субнанометрового диапазона даже в случае сравнительно недорогих моделей, применяемых сейчас для решения биофизических задач. Аберрации магнитных линз существенно ограничивают возможности такой техники. В связи с этим напомним, что блестящая идея голографии, высказанная выдающимся ученым Габором, была связана с попыткой улучшить пространственное разрешение в электронной микроскопии, но, как известно, изначально получила свое развитие в оптике. Использование компенсатора сферической аберрации в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) позволило вплотную подойти к пространственному разрешению $\sim 1 \text{ \AA}$, а в некоторых случаях преодолеть и этот предел, т.е. исследовать вещество на уровне разрешения отдельных атомов и молекул без наблюдения электронной дифракции [2].

Однако для изучения движения атомов и молекул необходимы средства их зондирования, в которых кроме высокого пространственного разрешения осуществляется временное разрешение для регистрации структурной динамики вещества [3–8]. Исследование образцов с высоким пространственно-временным разрешением представляет большой интерес в области физики твердого тела, молекулярной физики, химии, биологии, науке о материалах. В природе существует много примеров фазовых переходов в конденсированных средах и множество различных процессов в свободных молекулах, которые характеризуются нано-, пико- и фемтосекундными временными масштабами. В качестве иллюстрации укажем наблюдение сверхбыстрого, субпикосекундного плавления кристаллического висмута под действием

фемтосекундного лазерного излучения, которое вызвало широкое обсуждение в научных кругах [9].

Изначально в электронной дифракции и микроскопии использовались, а в большинстве случаев и сейчас применяются, непрерывные пучки электронов. Однако в такой технике эксперимента практически невозможно исследовать динамические процессы, происходящие на коротких временных интервалах. Для того чтобы проводить подобные наблюдения, нужны временная модуляция электронного пучка и синхронизация импульсов электронов с процессами, протекающими в образце [7]. К сожалению, очевидный способ деления непрерывного электронного пучка на короткие электронные сгустки методами импульсной электроники оказался недостаточно эффективным для этих задач. Экспериментальным прорывом стало использование ультракоротких лазерных импульсов как для возбуждения образца, так и для активации фотокатода¹.

В [3–5] предложена новая парадигма метода дифракции электронов и проведены первые успешные эксперименты. В этой схеме один из синхронизированных друг с другом импульсных лазерных пучков направляется на катод для создания фотоэлектронных сгустков за счет процесса фотоэмиссии, а другой фокусируется в область образца для его возбуждения. Временную задержку Δt между лазерными импульсами экспериментально можно изменять контролируемым образом с помощью оптической линии задержки [5].

Концепция использования фемтосекундной лазерной техники в сочетании с электронной оптикой создала важные предпосылки для достижения в будущем временного разрешения на уровне нескольких десятков фемтосекунд, что сопоставимо с характерным периодом колебаний атомов в молекулах. Преодоление этого рубежа делает реалистичным создание “молекулярного кино” – наблюдения динамики атомно-молекулярных структур в пространственно-временном континууме, что помимо фундаментального интереса имеет огромное практическое значение.

Временное разрешение, определяемое прежде всего длительностью электронных импульсов, является ключевым параметром абсолютно всех экспериментальных установок по наблюдению быстропротекающих процессов методами сверхбыстрой электронографии и электронной 4D-микроскопии [7, 10]. При этом основные экспериментальные трудности заключаются как в формировании и последующей транспортировке ультракоротких электронных сгустков, так и в на-

¹ В экспериментах, выполненных в 80-х годах XX века в России и США [3, 4], была поставлена важная веха в развитии время-разрешенной электронной дифракции, фотоэлектронные импульсы стали применяться для зондирования структурной динамики вещества.

дежном измерении их длительности. Напомним, что кулоновское расталкивание, а также различие в скоростях ускоренных электронов в электронном сгустке серьезно затрудняют формирование электронных импульсов фемтосекундной длительности. Без применения дополнительных компрессирующих устройств эти обстоятельства ограничивают возможности обсуждаемой методики для нерелятивистских электронов, в лучшем случае, уровнем сотен фемтосекунд. Для преодоления барьера 100 фс разрабатываются системы компрессии на основе радиочастотного поля [11]. Также для этого может быть использована ускорительная техника, позволяющая кардинально уменьшить время пролета электронов до образца [12].

В настоящее время методы, основанные на ультрабыстрой электронной дифракции (УЭД), интенсивно развиваются. Последние достижения в формировании сверхкоротких импульсов электронов позволяют использовать разрешение в аттосекундном диапазоне и подойти к наблюдению когерентной динамики электронов в молекулах.

В обзоре представлено современное состояние метода ультрабыстрой электронной микроскопии (УЭМ) при использовании электронных сгустков пикосекундной, фемтосекундной и субфемтосекундной длительности для исследования структурной динамики вещества в конденсированном состоянии.

1. РАЗВИТИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ОТ КЛАССИЧЕСКИХ 3D-ИЗМЕРЕНИЙ К 4D-ДЕТЕКТИРОВАНИЮ

1.1. Просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия

В электронной микроскопии для формирования изображений используют не световые пучки, как в оптической, а сфокусированные электронные пучки. В классической микроскопии используются два основных метода получения изображений:

– “на просвет” – образец просвечивается зондирующим пучком, и с помощью набора специфических линз прошедший пучок формирует изображение образца на детекторе²;

– “на отражение” – регистрируется либо отраженный от образца пучок, либо генерированные этим пучком в образце частицы (или фотоны), и формируется изображение поверхности образца и его тонкой приповерхностной области [13].

² В просвечивающей электронной микроскопии можно получать изображения только очень тонких срезов, приготовленных с помощью ультрамикротомов, или пленок толщиной гораздо меньше 1 мкм (обычно толщина исследуемых пленок порядка нескольких десятков нанометров) [14].

Существуют два способа регистрации изображений: “все сразу” – т.е. образец облучается световым или электронным пучком, и на позиционно-чувствительном детекторе³ регистрируется сразу весь прошедший или отраженный пучок либо образец сканируется пучком, сфокусированным в пятно малого диаметра, и получается картина (изображение) “точка за точкой” – это так называемая сканирующая или растровая микроскопия.

В ПЭМ электроны с помощью электростатических и магнитных линз формируют изображение тонкого образца на детекторе [15–17]. В 1931 г. первый такой прибор продемонстрировали М. Кноль и Э. Руска [18]. Они получили изображение металлической сетки в проходящем электронном пучке с помощью специфической “бронированной” магнитной осесимметричной линзы (катушка с током в ферромагнитном экране с узким кольцевым зазором и резким “всплеском” магнитного поля на оси). Первый промышленный ПЭМ разработан и выпущен фирмой “Сименс” в 1939 г. под руководством Э. Руска, получившего в 1986 г. за изобретение электронного микроскопа Нобелевскую премию по физике.

ПЭМ, как правило, работает при ускоряющих напряжениях до 200 кВ [19]. Его оптическая система аналогична оптической системе обычного светового микроскопа, создающего изображение прозрачного образца в проходящем сквозь него световом пучке. Основные узлы оптического просвечивающего и растрового (сканирующего) электронных микроскопов указаны на рис. 1.

ПЭМ состоит из электронной пушки и системы электромагнитных линз. На рис. 1б показан ход лучей в микроскопе с двухлинзовым конденсором и одной ступенью увеличения. В режиме получения изображения плоскость образца сопрягается с экраном детектора в предположении, что толщина исследуемого материала мала по сравнению с фокусным расстоянием формирующей изображение объективной линзы. В режиме микродифракции с образцом сопряжена задняя фокальная плоскость объективной линзы, где распределение амплитуд соответствует картине дифракции Фраунгофера, т.е. электронной дифракционной картине на бесконечно удаленном экране. Расшифровывая полученную электронограмму, можно определить структуру и фазовый состав образца [20].

Термин “микродифракция” означает, что дифракционную картину регистрируют с малого участка образца, выбор которого осуществляют либо специальной селекторной диафрагмой в

³ В качестве такого детектора может выступать фотографическая пленка, изображающие пластины или ПЗС-камера.

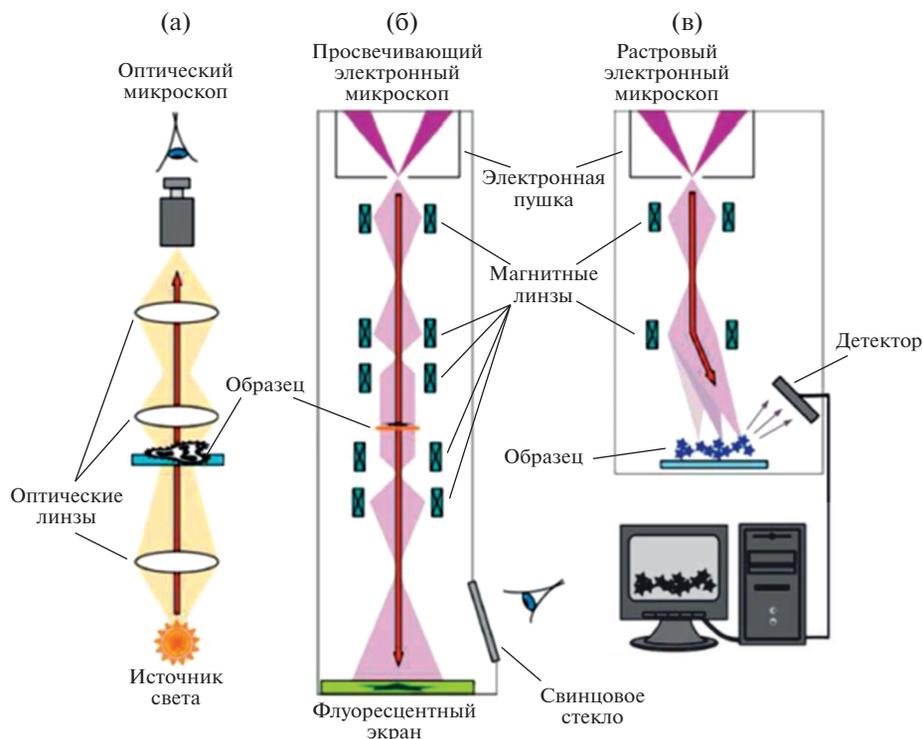


Рис. 1. Схемы оптического (а), просвечивающего (б) и растрового (в) электронных микроскопов [21].

плоскости первого промежуточного изображения (рис. 1б), либо использованием сфокусированного до диаметра ~ 1 мкм электронного пучка. В режиме получения изображения для ограничения апертуры электронного пучка и, соответственно, подавления сферической аберрации в фокальной плоскости объектива устанавливается апертурная диафрагма.

Современные микроскопы обычно снабжены двухлинзовым конденсором, которого бывает достаточно для достижения высокой интенсивности облучения объекта на небольшой площади с характерным размером 1–5 мкм. Тем самым исключают рост пленок углеводородных загрязнений из-за полимеризации паров масла при электронной бомбардировке ненаблюдаемых участков образца в случае откачки колонны микроскопа паромасляными диффузионными насосами.

“Стандартных” просвечивающих микроскопов с ускоряющими напряжениями до $U = 80\text{--}100$ кВ изготовлено десятки тысяч. Для исследования более толстых объектов толщиной до 10 мкм выпущено несколько сот приборов с U от 200 до 500 кВ и несколько десятков установок с напряжениями от 1 до 3.5 МВ.

Для стандартного ПЭМ при $U = 100$ кВ длина волны де Бройля $\lambda_{dB} \approx 3.7$ пм, что существенно меньше эффективного диаметра атома водорода, равного 100 пм. Если бы в этом случае по анало-

гии со световым микроскопом разрешение определялось соответствующей длиной волны, то наблюдение атомов не представляло бы проблемы. В действительности детектирование отдельных атомов является чрезвычайно сложной задачей, так как аберрации линз, обеспечивающих формирование электронных пучков, практически на 2 порядка превышают аберрации соответствующих оптических элементов [17, 22].

При кинетической энергии электронов 100 эВ $\lambda_{dB} \approx 100$ пм, что фактически совпадает с размером атома водорода. Такие электроны испытывают дифракцию на кристаллической решетке, что является основой метода *дифракции медленных электронов* для изучения структуры и состава поверхностных и приповерхностных слоев, так как глубина проникновения электронов с такой энергией весьма мала [17, 22].

1.2. Четырехмерная (4D) ультрабыстрая электронная микроскопия

В настоящее время развитие методов создания фильмов о движении атомов в молекулах, быстрых динамических процессах в биологических системах или изменениях геометрических структур в наносистемах представляет огромный научный интерес. Чтобы оценить величины характерных временных масштабов, удобно экстраполировать наблюдения макроскопических объектов,

используя в качестве характерной скорости скорость звука. Таким образом, если требуется разрешение 1 мкс для “заморозки” движения образца размером ~ 1 мм, то в системе с характерным наномасштабом длины подходящим является пикосекундное (10^{-12} с) временное разрешение. Для разрешения движений отдельных атомов и функциональных групп в молекулярных системах требуется временное разрешение в фемтосекундном (10^{-15} с) диапазоне, а для электронов в атоме или молекуле — аттосекундное (10^{-18} с). Отметим, что в настоящем обзоре 4D означает четырехмерное пространство: x , y , z и t . Данный термин применительно к электронной микроскопии введен Нобелевским лауреатом в области химии (1999 г.) Ahmed H. Zewail.

1.2.1. Фемтосекундная электронная дифракция и УЭМ

Начиная с 80-х годов XX века предпринимаются интенсивные попытки снять атомное кино — движение атомов в молекулах и быстропротекающие динамические процессы в биологических тканях и клетках, а также изменение во времени структур твердого тела в нанобъеме. Ультразбыстрый электронный микроскоп, построенный в Калифорнийском технологическом институте [10], был предназначен для решения именно такого класса задач.

Для иллюстрации основных компонентов сверхбыстрого электронного микроскопа на рис. 2 показана схема такого прибора. Работу микроскопа удобно условно разбить на три основных блока:

- формирование субпикосекундного электронного пучка;
- блок возбуждения образца лазерными импульсами и зондированием пространственно-временной структуры электронными сгустками;
- позиционно-чувствительная 2D-регистрация электронов.

Использование электронных пучков субпикосекундной длительности накладывает достаточно жесткие требования на систему регистрации, так как в этом случае электронный сгусток не может содержать большое количество электронов, т.е. регистрируемый сигнал будет очень слабым. Поэтому эффективность детектирования электронов в таком приборе должна быть максимально возможной, что особенно важно для визуализации биологических образцов.

Ультракороткий электронный сгусток является “изюминкой” электронного 4D-микроскопа. Продолжительность фотоэмиссии электронов с поверхности твердотельного катода и, соответственно, начальная длительность фотоэлектронного сгустка определяются, как правило, дли-

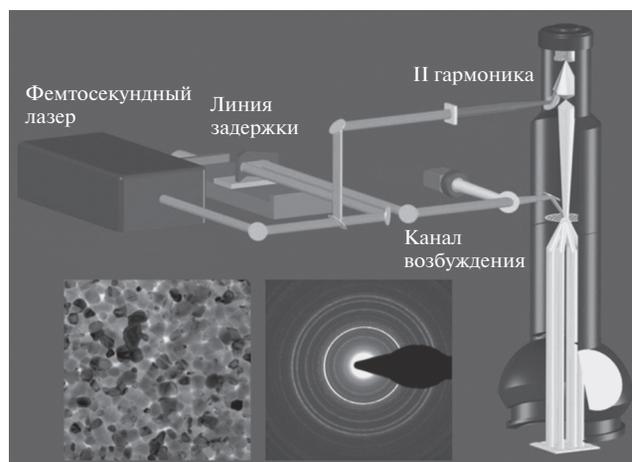


Рис. 2. Схема сверхбыстрого электронного микроскопа [23]. Коммерчески-доступный просвечивающий электронный микроскоп, работающий в непрерывном режиме, может быть взят за основу для создания такого устройства. Чтобы адаптировать его к УЭМ, требуется задающий фемтосекундный лазер для импульсного возбуждения образца (канал возбуждения), а также для генерации импульсного фотоэлектронного пучка сверхкороткой длительности (II гармоника).

тельностью самого лазерного импульса. Но при распространении от фотокатода к мишени-образцу электронный пучок удлиняется во времени. Рассмотрим три основных фактора, приводящих к размытию электронного сгустка [24].

Во-первых, ускорение фотоэлектронов в статическом электрическом поле вблизи катода вызывает полевое удлинение фотоэлектронного импульса на величину времяпролетной хроматической aberrации:

$$\Delta\tau_{EF} = [\ddot{O}(2m_e\Delta E_e)]/(eF), \quad (1)$$

где m_e , e — масса и заряд электрона, ΔE_e — разброс в кинетической энергии электрона, F — напряженность электрического поля в ускоряющем промежутке. При $\Delta E_e = 0.3$ эВ и $F \approx 10^8$ В/м, что приблизительно соответствует максимально допустимой величине поля без вакуумного пробоя для промежутка с электродами, прошедшими тщательную механическую, а также электронно-ионную обработки, $\Delta\tau_{EF} \approx 60$ фс.

Во-вторых, движение электронов, обладающих различными кинетическими энергиями, сопровождается времяпролетным удлинением, равным

$$\Delta\tau_{TOF} \approx t_{TOF}\Delta E_e/(2K), \quad (2)$$

где t_{TOF} — время движения до мишени ускоренных до кинетической энергии K фотоэлектронов. При $K = 30$ кэВ, $\Delta E_e = 0.3$ эВ и $t_{TOF} \approx 0.1$ нс, что соответствует длине пролета 10 мм, получаем $\Delta\tau_{TOF} \approx 0.5$ фс.

В-третьих, это – кулоновское расталкивание. Для оценки влияния этого механизма на распыление электронного импульса рассмотрим простую модель, когда сгусток, состоящий из N электронов, распространяется в бесполовой области. Его полная энергия сохраняется:

$$V + W = \left\{ \sum [e^2 / (4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)] + \sum m_e v_i^2 \right\} / 2 = \text{const.} \quad (3)$$

Характерную величину разброса в скоростях электронов δv можно оценить из выражения

$$m_e \delta v^2 / 2 \approx e^2 N / (16\pi\epsilon_0 \delta r), \quad (4)$$

где δr – начальный размер фотоэлектронного облака. В данной модели разброс по скоростям обуславливает удлинение электронного импульса по порядку величины, равное $\Delta\tau_c \approx t_{TOF} \delta v / v_e$, где v_e – скорость распространения пучка. Последнее выражение можно переписать в виде

$$\Delta\tau_c \approx (t_{TOF} / v_e) \sqrt{[e^2 N / (8\pi\epsilon_0 \delta r m_e)]}. \quad (5)$$

При $v_e \approx 10^8$ м/с, $N \approx 10^4$ и $\delta r \approx 10$ мкм, что по порядку величины совпадает с размером фокального пятна остросфокусированного лазерного пучка, данный вклад приблизительно равен $\Delta\tau_c \approx 140$ фс. Следовательно, кулоновское расталкивание в сгустке нерелятивистских электронов является основным фактором, ограничивающим возможности сверхбыстрой электронной дифракции. Естественно, что использование более высокого ускоряющего напряжения, например 200–300 кВ вместо 30 кВ, позволяет уменьшить размывание электронного сгустка из-за кулоновского расталкивания, но может привести к разрушению образца [25, 26]. Использование очень быстрых электронов в диапазоне мегаэлектронвольт позволяет фактически устранить влияние кулоновского отталкивания, что связано с релятивистскими эффектами сжатия пространственного заряда [12, 25, 26].

Прямая визуализация перемещений атомов в молекулярных и конденсированных средах требует разрешения пикометрических смещений на 10 фс по временной шкале. Решение этой важной проблемы зависит от возможности использования зондирующих сгустков, содержащих в среднем по одному электрону, что после усреднения большого количества таких импульсов позволяет детектировать обратимые лазерно-индуцированные процессы. В [27] продемонстрировано сжатие 25 кэВ одноэлектронных импульсов до 28 фс, полученное при усреднении большого числа импульсов, что существенно меньше характерных периодов фонных осцилляций и нормальных мод колебаний молекул.

Важной задачей в области УЭМ остается реализация возможности изучать сверхбыстрые не-

обратимые процессы, для чего необходимы короткие зондирующие сгустки, содержащие большое число электронов. Для электронных импульсов наносекундной длительности это было достигнуто с использованием обычных ускоряющих напряжений [28]. Расширение таких возможностей на пико- и фемтосекундный временной масштаб представляет собой проблему. Определенный успех был достигнут при сотрудничестве ученых из Университета Брауна и Стенфордского университета (США) на установке SLAC (Stanford Linear Accelerator Center), где одиночные ультракороткие импульсы электронов с энергией 5.4 МэВ были использованы для регистрации дифракционных картин от пленок алюминия толщиной 160 нм [12, 29]. Эти работы показали, что электроны с энергией несколько мегаэлектронвольт позволяют достигать временного разрешения ~ 100 фс. Впоследствии физики Японии, применяя магнитный сектор для сжатия электронных сгустков, смогли получить дифракционные картины тонких пленок золота от одиночных электронных сгустков субпикосекундной длительности на настольном электронографе [30]. В связи с этим отметим, что для компрессии электронных сгустков разрабатывается система на основе времяпролетного рефлектрона [31]. В настоящее время для этой цели используется радиочастотное сжатие.

1.2.2. Примеры конструкций приборов

Электронная микроскопия высокого разрешения возникла благодаря двум из трех основных свойств электрона: малой длине волны электрона и наличию электрического заряда, позволяющему легко управлять его движением с помощью электрических и магнитных полей [13]. Около 60 лет назад начали эффективно использовать третье свойство – малую массу электрона, благодаря чему возникла так называемая *стробоскопическая электронная микроскопия* для исследования периодических процессов в образцах [32]. Суть метода довольно проста: образец с периодически меняющимися во времени свойствами (*частота изменений фиксирована*) нужно облучать короткими электронными импульсами с той же частотой и фиксированной фазой – тогда полученное изображение “замрет” и будет фиксировать состояние образца в моменты прихода электронных импульсов.

В начале 60-х годов в СССР [33, 34] и в других странах стробоскопические методики были разработаны для всех основных типов электронных микроскопов: просвечивающих, растровых, эмиссионных, зеркальных. Эти методики позволили исследовать различные динамические процессы в тонких пленках (с помощью просвечивающих микроскопов) и в приповерхностных слоях твер-

дых тел (с помощью растровых, эмиссионных и зеркальных микроскопов). В частности, удалось изучить переполяризацию разных сегнетоэлектриков, особенности доменной структуры при перемагничивании тонких магнитных пленок и неоднородности переменных полей магнитных головок, локальные дефекты $p-n$ -переходов при быстром переключении их в запертое или открытое состояние [35].

Первые работы методом стробоскопической электронной микроскопии были выполнены с микро- и наносекундным разрешением, затем в нескольких лабораториях были изучены периодические процессы с пикосекундным временным разрешением (обычно на растровых стробоскопических электронных микроскопах).

Основные трудности возникали при стробировании (прерывании, модуляции) электронного пучка. Обычно используют один из двух методов: либо меняют интенсивность пучка (запирают или отпирают его), когда непосредственно в электронной пушке микроскопа подают соответствующие импульсы напряжения на катод или модулятор, либо сформированный электронный пучок отклоняют электрическим или магнитным полем мимо пропускающей (отсекающей) диафрагмы малого диаметра. Нужно хорошо синхронизировать *бланкирующие* (запирающие или отпирающие) импульсы с частотой прихода электронных сгустков на образец и жестко фиксировать фазу этих импульсов — избегать джиттера (дрожания).

Очевидно, что чем больше скважность *бланкирующих* импульсов (отношение периода к длительности открывающего импульса), тем лучше временное разрешение стробоскопического микроскопа, но тем меньше яркость изображения. Поэтому нужно подбирать оптимальный режим в каждом конкретном случае. К тому же при очень коротких открывающих импульсах ухудшается разрешение микроскопа из-за неидеальности фронтов этих импульсов, появления хроматической аберрации (в просвечивающих микроскопах) и проявления эффекта Бёрша [36] (перехода части продольной составляющей скорости электронов в поперечную компоненту из-за кулоновского отталкивания).

Возможности стробоскопической электронной микроскопии далеко не исчерпаны. Например, теоретически возможно исследование микроструктуры растворов (гелей) в периодических реакциях типа реакции Белоусова–Жаботинского, исследование (при малых энергиях электронов — менее 100 эВ) периодических процессов сорбции–десорбции, процессов катализа [35].

Заметим, что стробоскопический подход на основе УЭМ применим исключительно для визуализации обратимых процессов в исследуемом ве-

ществе. При этом он способен обеспечить достаточно высокое временное разрешение. Другой метод, называемый динамической просвечивающей электронной микроскопией (ДПЭМ), является более универсальным, не ограниченным регистрацией только обратимых процессов, но обладает умеренным временным разрешением из-за кулоновского расталкивания зондирующего импульса, содержащего большое число электронов.

В обзоре [37] и монографии [10] описывается разработка методов УЭМ и ДПЭМ. Важным требованием к прибору ДПЭМ является минимизация пространственно-зарядовых взаимодействий при необходимости иметь в достаточном количестве электроны для получения изображения без необходимости накапливать сигнал и усреднять его по многим зондирующим импульсам. Обычно это достигается за счет работы микроскопа с однократными наносекундными электронными сгустками, содержащими порядка 10^8 электронов. Еще один важный аспект связан с регистрацией сигнала, которая должна обеспечивать высокую скорость считывания. Для решения этой проблемы целесообразно использовать отклоняющую систему для переброски изображений на разные части детектора, так что для получения нескольких снимков можно использовать ПЗС-камеру в режиме прямого детектирования. Как показано ниже, метод ДПЭМ может быть использован для широкого класса явлений в материаловедении, например таких как распространение фронтов плавления при импульсном локальном нагреве. Привлекательность метода заключается в возможности регистрации последовательности кадров, отвечающих различным стадиям необратимых процессов на наносекундной временной шкале.

Пикосекундное временное разрешение представляет несомненный интерес для решения задач, связанных с исследованием разнообразных лазерно-индуцированных быстропротекающих процессов в тонких пленках. В качестве примера можно обозначить изучение сверхбыстрой поверхностной и объемной динамики в полупроводниках, генерацию когерентных акустических фононов, поверхностное плавление наночастиц, неравновесную структурную динамику фазовых превращений и наблюдение отклика адсорбированных молекул на неравновесные структурные изменения поверхности.

Наблюдение сверхбыстрой электронной дифракции может быть реализовано с помощью лабораторного экспериментального инструментария, например компактного фемтосекундного электронографа с одиночной магнитной линзой для формирования в области образца плоскопараллельного фотоэлектронного пучка. Заметим, что в [38] для этих целей был разработан компакт-

ный прибор с временным разрешением ~ 300 фс, не содержащий систему радиочастотного сжатия электронного пучка. Использование компактного электронографа ограничено возможностью детектирования структурной динамики в обратном пространстве. В [39] для проведения прямых измерений в режиме изображения создан сверхбыстрый ПЭМ.

Для реконструкции ПЭМ Hitachi H-300 (рис. 3а), изначально рассчитанного на работу с непрерывным электронным пучком с энергией до 75 кэВ и обеспечивающего пространственное разрешение 5.4 Å в режиме микроскопии, необходимо было решить ряд важных задач. Прежде всего это ввод лазерного излучения внутрь микроскопа, что в значительной степени затруднено конструкцией серийного прибора. Кроме того, в условиях ограниченного свободного пространства необходимо обеспечить контроль пространственно-временного совмещения фотоэлектронных и лазерных импульсов на поверхности образца в вакууме и найти так называемую нулевую точку отсчета, т.е. решить “ $t = 0$ problem” [40]. Отметим, что ультракороткие оптические/электронные импульсы, с одной стороны, обеспечивают высокое временное разрешение, но с другой — создают трудности при нахождении нулевой точки отсчета, особенно при отсутствии прямого визуального доступа к образцу.

В рамках реконструкции прибора осуществлено успешное решение перечисленных выше задач, включая замену фотографической регистрации электронов на позиционно-чувствительный детектор на основе люминофора и ПЗС-камеры [39]. На рис. 3б представлены изображения и дифрактограммы, полученные в фотоэмиссионном и термоэмиссионном режимах работы. Для активации фотокатода использовалось УФ-излучение II гармоники фемтосекундного лазера “Mai-Tai” с $f_{laser} = 80$ МГц. Отметим, что экспериментальные данные, полученные в обоих режимах, оказались фактически идентичными друг другу (за исключением уровня сигнала), что послужило подтверждением работоспособности реконструированного микроскопа. Из численного анализа распространения фотоэлектронного пучка в колонне прибора следовало, что при ~ 300 электронах в сгустке длительность электронного импульса в районе образца составила $\tau_e \approx 7$ пс; это позволило проводить измерения с пикосекундным временным разрешением [39].

Методом “накачка—зондирование” (“pump—probe”) осуществлена визуализация сверхбыстро взаимодействия 75 кэВ фотоэлектронного пучка с плотным ансамблем медленных электронов. В качестве образца-источника медленных электронов использован медный цилиндр диаметром 0.5 мм и длиной 3 мм, закрепленный на пересече-

нии двух ортогональных медных пластин с прорезями шириной 0.1 мм (рис. 3в). Излучение волоконного лазера (ANTAUS, Авеста-Проект, $f_{laser} = 250$ Гц–500 кГц) на длине волны 1050 нм с энергией в импульсе до ~ 1.6 мкДж и длительностью импульса ~ 300 фс преобразовывалось во II и IV гармоники. После их разделения УФ-излучение активировало Ag-фотокатод, а II гармоника облучала образец. Изменяя задержку между II и IV гармониками, удалось проследить за динамикой пролета сквозь электронное облако 75 кэВ электронного пучка, формирующегося в результате фотоэффекта под действием мощных (~ 5 мДж/см²) лазерных импульсов (рис. 3г).

В рамках анализа экспериментальных данных ширину контура сигнала целесообразно связать с характерным временем пролета медленными электронами области взаимодействия с 75 кэВ фотоэлектронным пучком. Найденная из этих соображений величина ~ 39 мкм близка к измеренному диаметру 75 кэВ пучка электронов [39]. С другой стороны, согласно популярному подходу в УЭД нулевая точка отсчета ($t = 0$) определяется пересечением двух прямых, одна из которых соответствует плато, а другая — фронту изменения сигнала, полученному при импульсном воздействии на электроны [41] (две сплошные линии на рис. 3г). Найденное таким образом положение “ $t = 0$ ” размыто на величину $\Delta t_0 \approx 10.5$ пс, что оказалось близким к численной оценке τ_e [39].

Таким образом, при реконструкции прибора Hitachi H-300 достигнуто ~ 10 пс временное разрешение. В сочетании с высоким пространственным разрешением электронной микроскопии это открывает возможности исследования лазерно-стимулированной структурной динамики в сложных органических системах методами УЭД/УЭМ.

2. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ С ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

2.1. Нетепловое плавление твердого тела при облучении фемтосекундным лазером

Исследование ультрабыстрых фазовых переходов в конденсированных средах является одним из интереснейших направлений электронной 4D-микроскопии, ультрабыстрой электронной кристаллографии и нанокристаллографии [42]. Напомним, что для осуществления ультрабыстрого фазового перехода в твердом теле и его плавления необходимо вложить в решетку достаточно много энергии за малый промежуток времени для того, чтобы как можно быстрее достичь критической температуры. Наиболее подходящим для этого является фемтосекундное лазерное излучение.

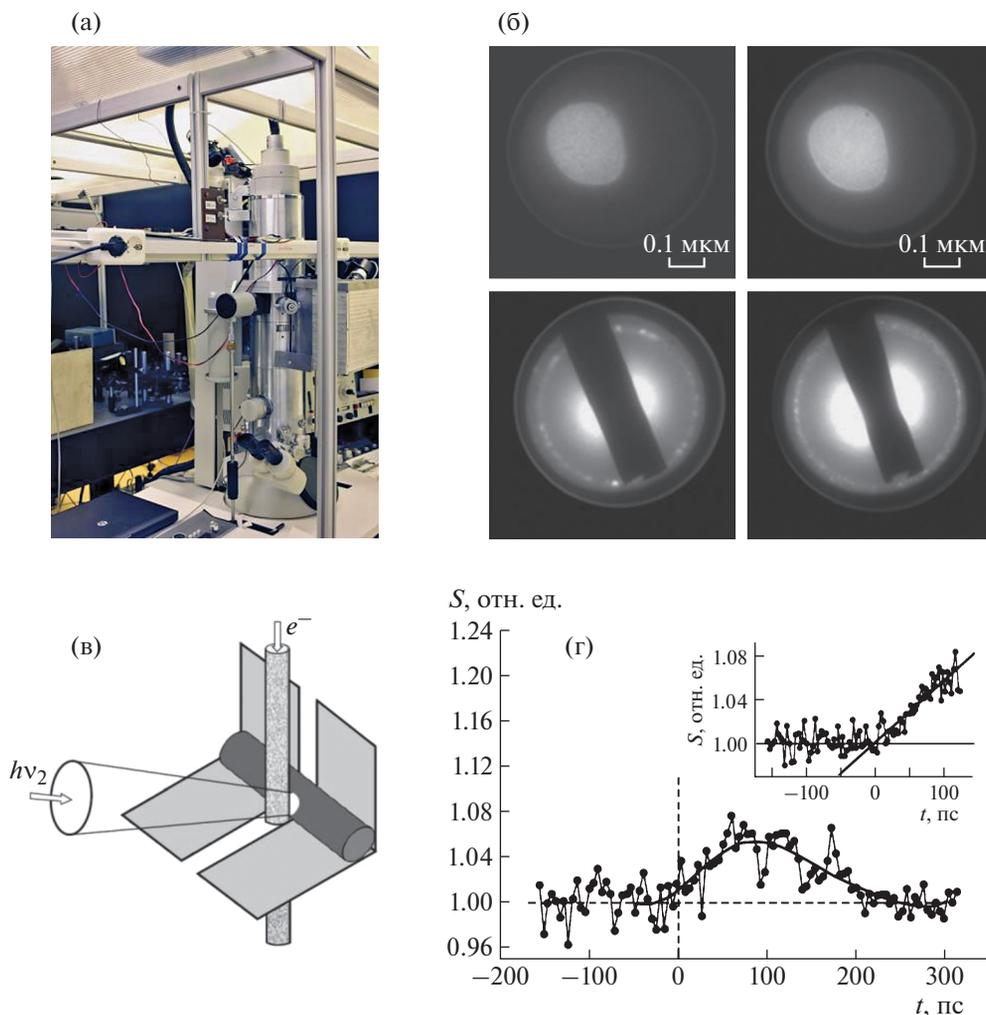


Рис. 3. Пикосекундный просвечивающий электронный микроскоп (Москва, Троицк, ИСАН) (а). Изображения отверстия в углеродной пленке и дифракционные картины от Al-микрочастиц на углеродной подложке, полученные в фотоэмиссионном (левая панель) и термоэмиссионном (правая панель) режиме работы прибора (б). Конструкция узла, использованного для сведения электронных и оптических импульсов, а также нахождения нулевой точки отсчета $t = 0$ (в). Зависимость электронного сигнала S от задержки t между оптическим и электронным импульсами (на врезке зависимость S на начальной стадии эволюции): аппроксимация экспериментальных данных показана сплошной линией (г).

В металлах и полупроводниках лазерное излучение возбуждает электроны (и дырки) в высоколежащие электронные состояния, в результате чего происходит изменение зарядовой плотности. Первоначально поглощенная энергия аккумулируется в электронных степенях свободы. По мере уменьшения электронной плотности между атомами связи в системе ослабевают, и при некоторой степени возбуждения решетка перестает быть связанной. Такие дезинтегрирующие процессы могут привести к нетепловому плавлению твердого тела при условии, что они происходят быстрее, чем релаксация электронной энергии в колебания решетки (фононы). Предварительное исследование алюминия методом фемтосекундного лазерного возбуждения—зондирования по-

казало, что для этого материала фазовый переход от твердого состояния к жидкой фазе мог бы происходить в течение 500 фс, т.е. быстрее, чем процесс передачи энергии от возбужденных электронов к фононам, что стимулировало дальнейшее изучение этого металла.

Прямое наблюдение процесса плавления Al с субпикосекундным временным разрешением осуществлено методом сверхбыстрой электронной дифракции [41]. Объектом исследования послужила пленка толщиной 20 нм поликристаллического алюминия. Результаты исследования показаны на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что решетка нагревается и остается в твердой фазе (видна отчетливая дифракционная картина) на временном масштабе

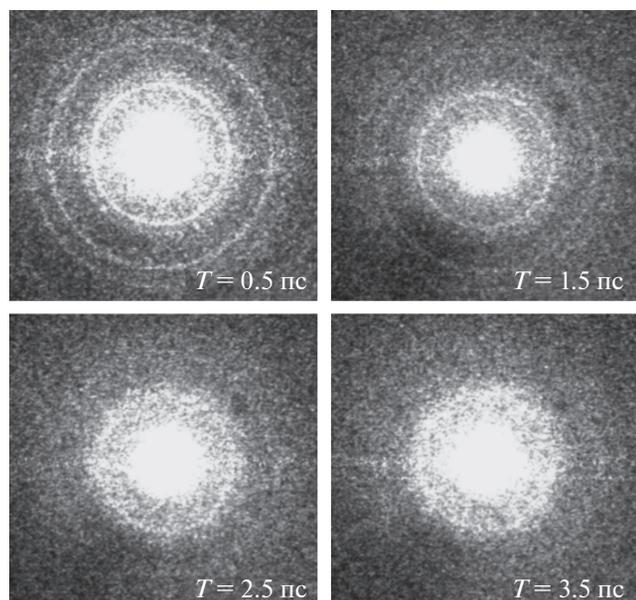


Рис. 4. Электронные дифрактограммы от пленки поликристаллического Al, зарегистрированные в разные моменты времени после воздействия возбуждающего фемтосекундного лазерного импульса с плотностью энергии 70 мДж/см² [41].

1.5–2.5 пс после возбуждающего лазерного импульса, что вполне согласуется с тепловым характером плавления. В настоящее время продолжают исследования в этом направлении.

2.2. Лазерно-индуцированные фазовые переходы

Диоксид ванадия, VO₂, испытывает фазовый переход первого рода из низкотемпературной моноклинной фазы (M) в высокотемпературную тетрагональную фазу рутила (R) при ~67°C. С момента своего открытия (почти полвека назад) этот фазовый переход был предметом интенсивных исследований. В [23] впервые получены результаты с использованием метода УЭМ в режиме одиночных электронов. В этом случае отсутствует эффект удлинения импульса электронов вследствие их кулоновского (пространственного) отталкивания. Показана возможность получения последовательности снимков (“кино”) в атомном масштабе пространственного разрешения с ультракоротким временным разрешением. В частности, показано, что можно исследовать сверхбыстрые фазовые переходы “металл–диэлектрик” в VO₂. В дифракционных картинах (атомный масштаб) и прямых изображениях (наномасштаб) проявляется структурный фазовый переход в наночастицах VO₂ с характерным гистерезисом при временном разрешении ~100 фс (рис. 5).

В настоящей работе было зарегистрировано движение атомов при облучении образца фемто-

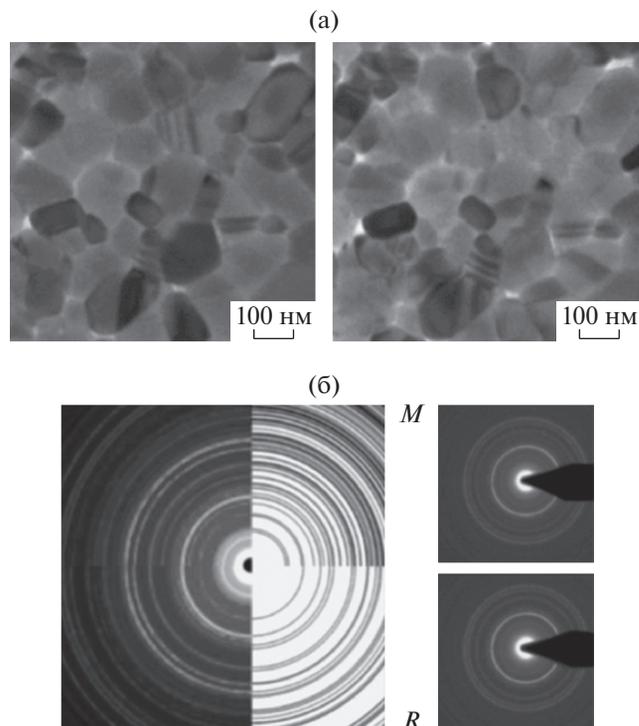


Рис. 5. Изображения, полученные методом УЭМ до фазового перехода в пленках VO₂ (слева) и после фазового перехода (справа). Увеличение ×42 000. Эти изображения не будут наблюдаться, если генерация фемтосекундных импульсов фотоэлектронов заблокирована (а). Электронограммы VO₂ в образце до фазового перехода (справа) и после него (слева). Дифракционные картины двух фаз (моноклинной (M) и высокотемпературной тетрагональной фазы рутила (R)), наблюдаемые экспериментально (слева) и построенные в результате расчета (справа) (б). Анализ описан в [23].

секундным лазерным излучением. С помощью УЭМ осуществлено наблюдение фазового перехода в пространственно-временном континууме.

Подобные материалы перспективны в плане создания на их основе устройств хранения данных с высокой скоростью записи. Важным фундаментальным вопросом является определение их возможной производительности, связанной с предельной скоростью преобразования между различными структурами. В [43] сообщается о наблюдении с атомно-масштабным разрешением переходных структур нанопленок кристаллического теллурида германия с использованием УЭМ. Было обнаружено, что нетепловое преобразование из начальной ромбоэдрической фазы в кубическую структуру происходит примерно в течение 12 пс. На более длинном временном масштабе (сотни пикосекунд) достигается равновесный нагрев образца, приводящий систему к аморфизации. Таким образом, можно визуализировать

элементарные этапы, определяющие структурный путь в кристалло-аморфных фазовых переходах.

2.3. Лазерно-индуцированная кристаллизация

Съемка фильмов о структурной динамике нанообъектов, подвергающихся необратимым динамическим процессам, является одной из важнейших задач электронной микроскопии с временным разрешением. Динамический ПЭМ позволяет записывать последовательности мгновенных изображений, которые могут быть затем собраны в фильм. В [28] описано наблюдение необратимых фазовых переходов, возникающих в результате быстрого нагрева образца коротким лазерным импульсом. В частности, сообщалось о наблюдении кристаллизации в GeTe (рис. 6). Последовательность изображений охватывает временной интервал до ~2.5 мкс после облучения образца. За это время лазерный импульс нагревает образец до температуры, превышающей 800 К (в центре профиля лазерного луча), что сопровождается фазовым переходом с образованием кристаллизованного GeTe на микросекундном масштабе времени. Поскольку эта временная шкала намного длиннее длительности каждого электронного импульса (~17.5 нс), каждая экспозиция “замораживает” движения во времени, что позволяет получить изображения с хорошим пространственным разрешением [28].

Недавний прогресс в развитии технологии сверхбыстрых и ультраярких источников электронов и рентгеновских лучей позволяет расширить кристаллографию до фемтосекундной временной области, чтобы буквально осветить атомные движения, связанные с первичными процессами структурных переходов [44]. Достижения в этой области позволяют исследовать структурную динамику с атомным разрешением все более сложных систем. Определенные усилия исследователей фокусируются на достижении достаточной яркости источников в экспериментах типа “накачка—зондирование” для разрешения далеких от равновесия состояний системы и их структурной динамики, направляющей химические процессы, что сопровождается необратимыми изменениями в образцах.

2.4. Музыкальные инструменты в наномасштабе: от барабана — к арфе и пианино

Сверхтонкие пластины графита, золота или другого материала, подвергнутые импульсному лазерному нагреву, испытывают ультрабыстрые деформации (изгибы), обусловленные расширением атомной структуры. Как оказалось, сопутствующие этим деформациям колебания могут быть интересны с совершенно неожиданной стороны.

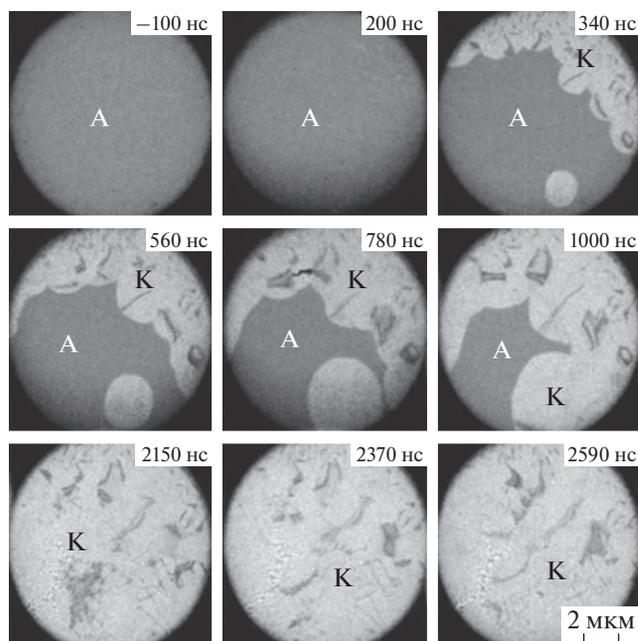


Рис. 6. Трансформация аморфного GeTe (A) в кристаллические структуры (K) после воздействия лазерных импульсов с энергией 4.7 мДж при разных временных задержках. Временная кристаллизация образца наблюдалась в [28] с использованием электронных импульсов длительностью 17.5 нс.

В [45] с помощью фотоэлектронных 200 кэВ ступков были визуализированы механические колебания нанолита графита толщиной всего 75 нм в субмиллисекундном интервале времени после воздействия на него импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм и частотой импульсов 5 кГц. Плотность энергии в сфокусированном лазерном импульсе достигала ~7 мДж/см².

Первоначально сразу после импульсного лазерного нагрева отдельные группы атомов углерода в мембране (соответствующие моды) вибрировали хаотически. Но по истечении нескольких десятков микросекунд моды этой графитовой мембраны начали синхронизироваться (рис. 7), что в результате превратилось в “бой барабанов” с частотой в области 1 МГц.

При обработке полученных изображений (рис. 7) использована кросскорреляционная функция, которая определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} \gamma(t'; t) &= \\ &= [\sum_{x,y} C_{x,y}(t) C_{x,y}(t')] / \sqrt{[\sum_{x,y} C_{x,y}(t)^2 \sum_{x,y} C_{x,y}(t')^2]}, \end{aligned} \quad (6)$$

где контраст

$$C_{x,y}(t) = [N_{x,y}(t) - \langle N(t) \rangle] / \langle N(t) \rangle, \quad (7)$$

$N_{x,y}(t)$ — количество отсчетов, соответствующее элементу изображения (пикселю) с координата-

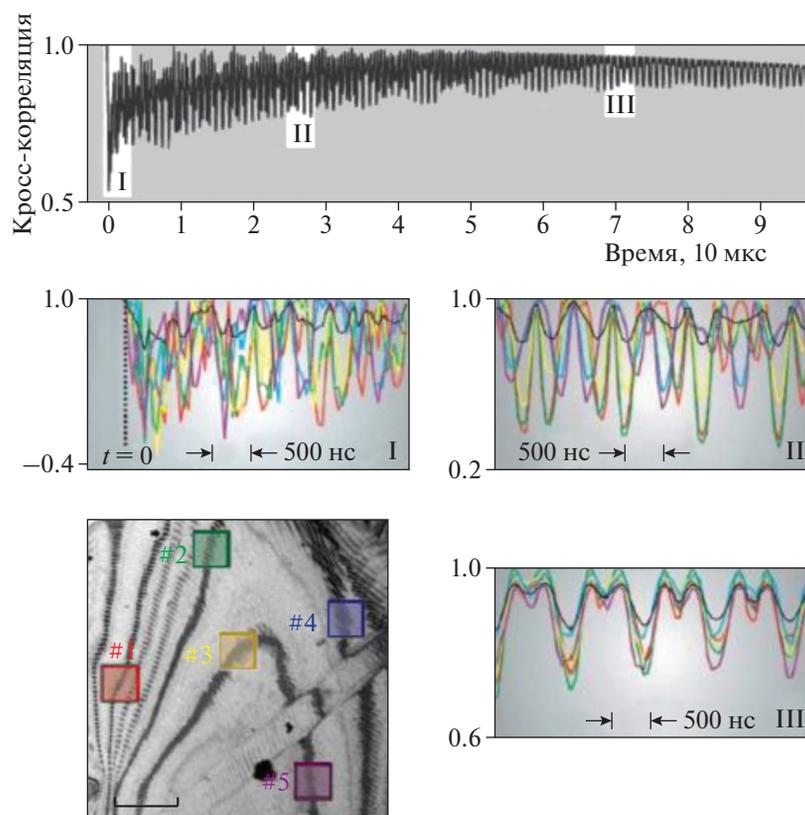


Рис. 7. Временная зависимость кросскорреляционной функции. Выделены пять областей с различной начальной динамикой. Переход от хаотического поведения к резонансному “битью барабанов” продемонстрирован в панелях I, II, III. Они соответствуют различным временным интервалам, указанным сверху рисунка [45].

ми (x, y) , а $\langle N(t) \rangle$ – усредненное количество отсчетов. Для подготовки данных, приведенных на рис. 7, использовано 2000 изображений, полученных с интервалом 50 нс. Микрофотограмма графитовой мембраны представлена в левом нижнем углу рисунка.

Успех с графитовым нанолитом вдохновил исследователей на поиск других музыкальных на-

ноинструментов. Так, арфа и пианино, исполненные в наномасштабе, представляли собой массивы кантилеверов (рис. 8). Они были приготовлены путем микроструктурирования многослойной заготовки Ni/Ti/Si₃N₄ с помощью остросфокусированного ионного пучка [45]. Сама заготовка состояла из 30 слоев никеля и титана (толщина каждого слоя 1 нм), попеременно нанесенных на пленку Si₃N₄ толщиной 15 нм. Для пианино кантилеверы имели практически одинаковую длину, приблизительно равную 4.6 мкм, а их ширина изменялась от ~400 нм до 2.3 мкм. Для арфы длины и ширины отдельных элементов варьировались в диапазонах 1.2–9.1 мкм и ~300–600 нм соответственно.

В эксперименте образец (арфа либо пианино) нагревался наносекундными 519 нм (или 532 нм) импульсами Nd : YAG-лазера с частотой повторения 1 кГц. Плотность энергии в импульсе достигала 2 мДж/см². В результате нагревания образца, состоящего из слоев с разным коэффициентом теплового расширения, происходила механическая деформация кантилевера, что запускало его колебания. Зондирование механического перемещения осуществлялось фотоэлектронными

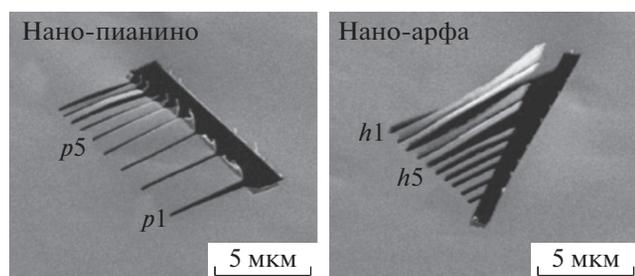


Рис. 8. Наномызыкальные инструменты, кадры получены с помощью сканирующего электронного микроскопа. Два самых тонких кантилевера $p7$ и $p8$ на изображении слева и две пары кантилеверов $h1/h2$ и $h3/h4$ на изображении справа частично расплавлены в центральной части в результате микроструктурирования материалов сфокусированным ионным пучком [45].

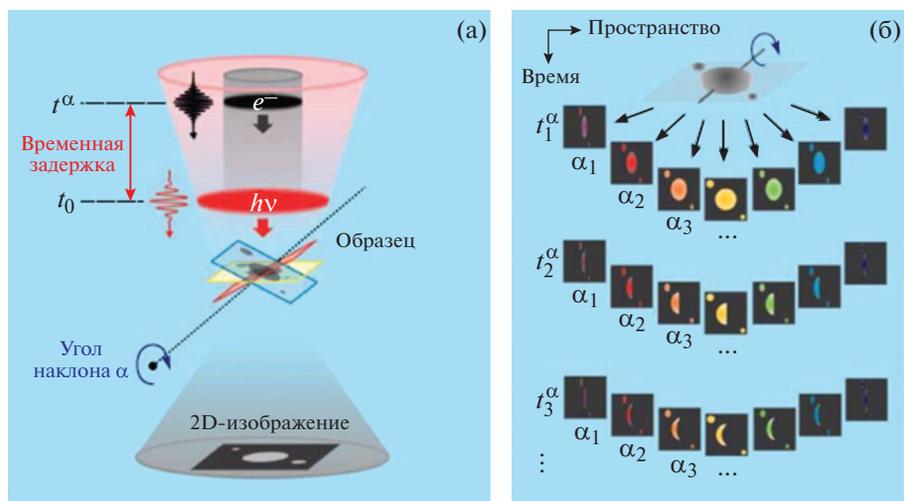


Рис. 9. Принципиальная схема электронной 4D-томографии (а). Серия двумерных электронных изображений, полученных при различных углах α и временных задержках. В [47] угол наклона изменялся в диапазоне от -58° до $+58^\circ$ с шагом в 1° . Общее число проекций достигало 4000 (б).

сгустками, полученными при облучении фотока-тода IV гармоникой Nd : YAG-лазера.

В следующей серии экспериментов применение фемтосекундного лазерного излучения с мегагерцовой частотой импульсов позволило “играть на инструменте”. Для этого был использован волоконный лазерный генератор с частотой импульсов ~ 25 МГц. Плотность энергии в импульсе составляла $\sim 20\text{--}30$ мкДж/см².

Помимо академического интереса рассмотренные музыкальные наносистемы могут иметь вполне конкретные приложения. Например, в [45] отмечено, что подобные слоистые наноструктуры могут быть использованы для прецизионного измерения температуры с пространственным разрешением на уровне 10 мкм и микросекундным временным разрешением.

3. ЭЛЕКТРОННАЯ 4D-ТОМОГРАФИЯ

Электронная томография начала развиваться с 60-х годов прошлого века [46]. Прогресс в этом направлении в основном определялся развитием электронно-вычислительной базы (компьютеров), так как необходимо было обрабатывать большое количество двумерных электронограмм и сводить их в единую картину. Использование современной лазерной техники позволило встроить в электронную томографию четвертое измерение — время, и тем самым создать совершенно уникальный прибор (рис. 9).

В [47] методом 4D-томографии исследовалось нестационарное поведение углеродной нанотрубки. Образец был скручен в виде браслета. Измеренная длина нанотрубки составляла величину $L \approx 4.4$ мкм. Снимки, представленные на рис. 10 и 11,

были получены с помощью электронных импульсов 200 кэВ. Возбуждение фемтосекундным лазером приводило к нагреву нанотрубки, что вызвало последующие структурные изменения, которые начинались на пикосекундной временной шкале.

Особый интерес у достаточно широкой аудитории вызывает возможность создать видеоролик, а в перспективе и настоящее атомное кино, используя результаты электронной 4D-томографии. *Подчеркнем, что демонстрационный эксперимент [47] не вносил необратимых изменений в структуру нанотрубки.* Суммарная доза, которую получал углеродный образец за время эксперимента, была на ~ 2 порядка меньше значения, при котором могла произойти его необратимая деформация. Во многом это является заслугой предельно высокой эффективности детектирования, достигнутой в УЭМ.

4. ПЛАЗМОНИКА, НАНОФОТОНИКА И ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ ФАЗА ВЕЩЕСТВА

Понимание взаимодействия света с веществом на атомном масштабе как в пространстве, так и во времени имеет решающее значение для различных применений, включая плазмонику и нанофотонику. Хорошо известно, что быстро меняющиеся электромагнитные поля являются основой работы практически любого фотонного или электронного устройства. Эти области обещают продвижение как в направлении увеличения скорости компьютеров, так и в разработке способов создания нового поколения сверхчувствительных молекулярных биосенсоров.

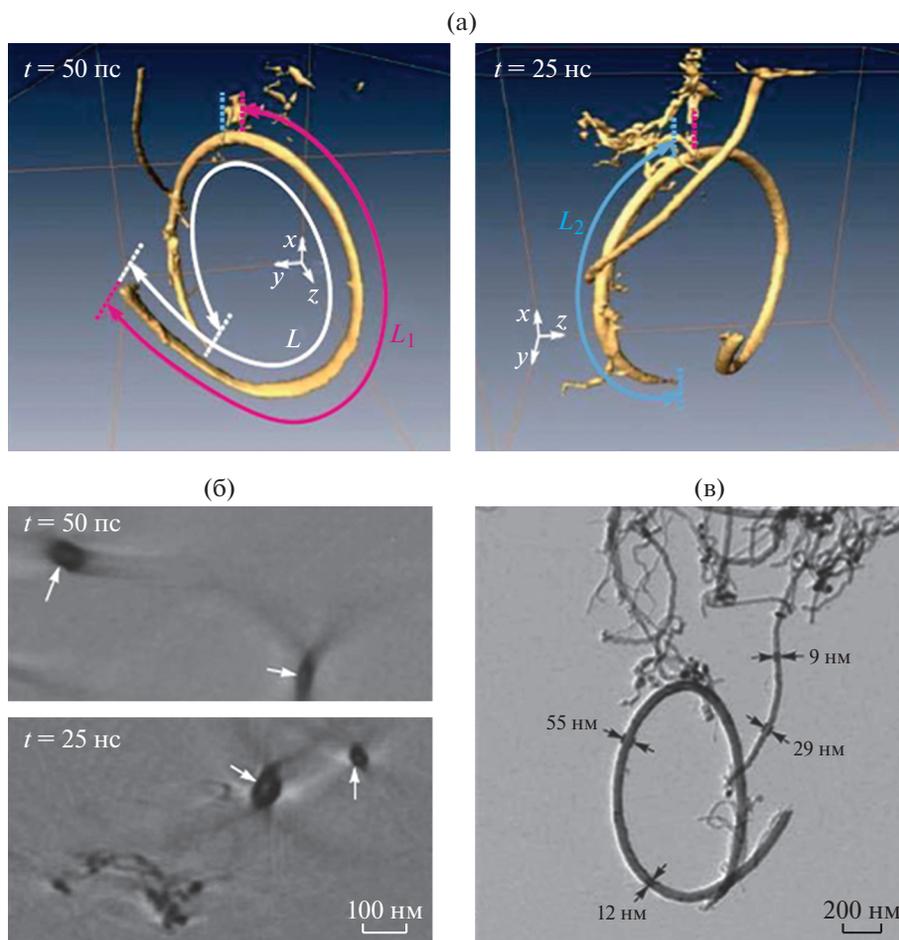


Рис. 10. 3D-снимки многостенной углеродной нанотрубки в разные моменты времени; L_1 и L_2 — длины соответствующих сегментов вокруг закрепленной области (а). Поперечный срез 3D-изображений. Показаны двумерные срезы в плоскости xu . Толщина среза 4.6 нм. Темные области, указанные стрелками, соответствуют углеродным стенкам нанометровой толщины. Пространственного разрешения метода вполне достаточно для корректного отображения каналов с диаметром ~ 10 нм (б). Снимок, полученный с помощью ПЭМ (в) [47].

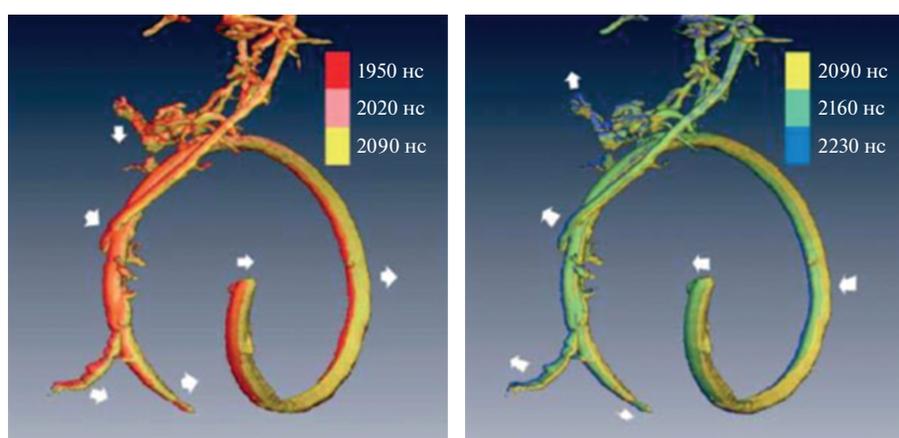


Рис. 11. Механические колебания углеродного нанобраслета. Стрелки указывают направления движения отдельных участков углеродной нанотрубки. Вставки указывают на временную задержку [47].

Сверхбыстрая электронная микроскопия открывает уникальное окно в сверхбыструю динамику в наномасштабе — внутренняя структурная,

объемная электронная и поверхностная динамика ближнего поля этих устройств может быть получена с нано- и фемтосекундным разрешением.

Это позволяет сопоставить эволюцию связанных с фотоникой явлений [48]. Установление временных масштабов различных переходных структур позволяет определить возможный предел производительности, что имеет решающее значение для создания новых устройств.

Понимание динамики электронов и пространственно-временной эволюции электромагнитных полей внутри материала или устройства часто является ключом к оптимизации их функциональной эффективности. В [49] показано, что электронная микроскопия может использоваться для измерения движения коллективных носителей заряда и электромагнитных полей с субцикловым временным и субволновым пространственным разрешением. В качестве примера была использована последовательность сжатых 80 фс электронных импульсов для детальной визуализации электромагнитного возбуждения в метаматериале. Концепция электронной микроскопии электромагнитных волн [49] представлена на рис. 12.

Сверхбыстрый электронный микроскоп (рис. 12) может быть использован для визуализации электродинамических явлений в миниатюрных ультрабыстрых устройствах. С помощью этого метода в [49] наблюдали движение коллективных носителей заряда и поля с высоким пространственно-временным разрешением. Коллимированный электронный пучок фемтосекундной длительности проходит через метамагнитный резонатор, возбуждаемый одноцикловым электромагнитным импульсом. Если зондирующий импульс короче полупериода электромагнитного поля, то “замороженные” во времени силы Лоренца искажают изображения. В результате появляется возможность детектирования электромагнитного поля внутри образца с определением фазы, амплитуды и поляризации.

Электронная и структурная динамика в топологическом изоляторе Bi_2Te_3 при сильном фотовозбуждении была охарактеризована электронной 4D-микроскопией и сверхбыстрой ИК-лазерной спектроскопией [50]. Исследованный образец — объемный изолятор с электронной поверхностной проводимостью — продемонстрировал ряд экзотических эффектов, связанных с электронным транспортом, которые наблюдались в условиях высокого давления, магнитного поля или облучения циркулярно-поляризованным светом. Ранее атомные движения и их корреляция с электронными системами в таком типе твердых тел при интенсивном лазерном возбуждении не изучались. Искусственная и временная модификация электронных структур в топологическом изоляторе посредством фотоиндуцированных атомных движений представляет собой новый механизм обеспечения сопоставимого уровня контроля запрещенной зоны. Результаты

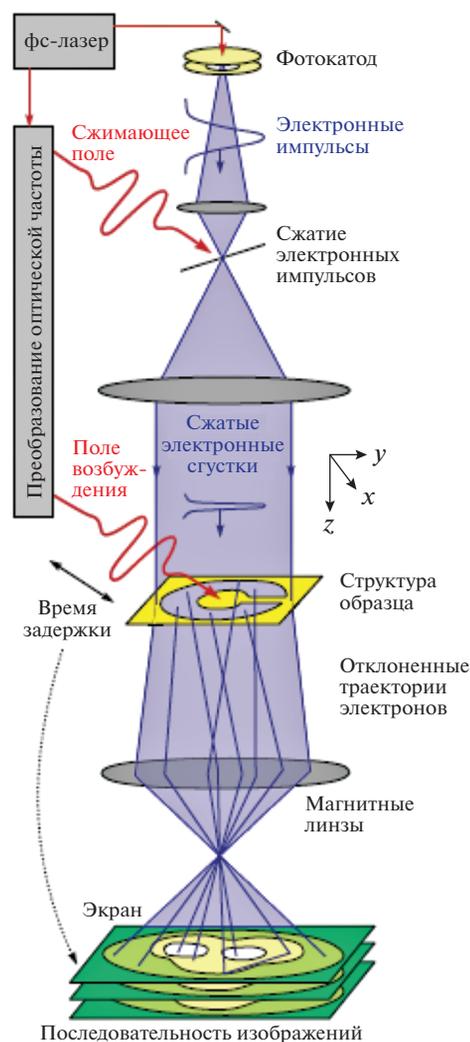


Рис. 12. Принципиальная схема электронной микроскопии электромагнитных волн. Фемтосекундный лазер формирует одноцикловые терагерцовые импульсы и пучок фемтосекундных электронных сгустков. Терагерцовое излучение осуществляет компрессию электронных импульсов, а также индуцирует электромагнитный резонанс в образце. Магнитные линзы формируют практически плоскопараллельный электронный пучок. Электронные импульсы позволяют детектировать электродинамику образца в пространственно-временном континууме [49].

кристаллографических исследований с временным разрешением указывают на то, что фотовозбуждение индуцирует двухступенчатые атомные движения: сначала висмут, а затем центрально-симметричные смещения теллура. Эти атомные движения в Bi_2Te_3 вызывают 10%-ное сужение ширины запрещенной зоны, что согласуется с результатами ультрабыстрой ИК-спектроскопии.

5. ДЕТЕКТИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИЗОЛИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ

Пространственная ориентация (выстраивание) молекул интенсивным импульсным лазер-

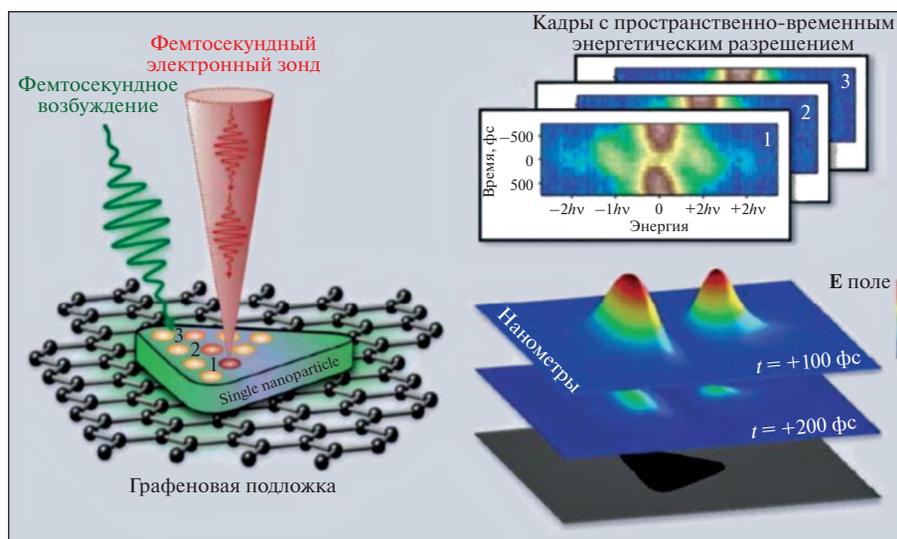


Рис. 13. На пути к электронной 5D-микроскопии, когда в едином экспериментальном цикле реализовано детектирование пространственных, временных и спектральных свойств вещества. Электронный 10 нм пучок сканировал серебряную частицу, предварительно возбуждаемую фемтосекундным лазерным излучением. Для каждого положения регистрировался спектр (изменение кинетической энергии) электронов в зависимости от задержки между возбуждающим (оптическим) и зондирующим (электронным) импульсами. Приращение энергии электронов в пучке измерялось в единицах кванта лазерного излучения ($\hbar\nu = 2.4$ эВ) [59].

ным излучением является эффектом, в равной мере относящимся к лазерной физике и химической динамике и имеющим перспективу применения от генерации высоких гармоник и нанобработки до стереодинамики и контроля химических реакций [51].

Интенсивное линейно-поляризованное излучение индуцирует дипольную силу, которая выстраивает анизотропные молекулы в направлении поляризации поля [52, 53]. Используя фемтосекундную лазерную технологию, можно поворачивать анизотропные молекулы контролируемым образом [54, 55]. Вращение плоскости поляризации лазерного излучения заставляет молекулу вращаться: при высокой скорости вращения химическая связь может быть разрушена, и молекулы диссоциируют [54].

Отображение структуры молекул в возбужденных состояниях остается проблемой из-за высоких требований к пространственно-временному разрешению. Ультрабыстрая дифракция электронов на выстроенных молекулах обеспечивает атомное разрешение и позволяет извлекать структурную информацию из эксперимента [56–58].

6. БУДУЩЕЕ НАПРАВЛЕНИЕ – ЭЛЕКТРОННАЯ 5D-МИКРОСКОПИЯ

Сочетание пространственного наноразрешения и субпикосекундного временного, а в перспективе фемтосекундного разрешения является основой атомного кино. Естественно, что изме-

рение в 4D-пространстве еще и энергии прошедшего сквозь образец электронного пучка открывает дополнительный и весьма важный канал информации. Для большинства современных научных лабораторий подобное исследование представляет достаточно серьезный вызов в экспериментальном плане. Поэтому прецедент в этом направлении играет немаловажную роль.

В [59] идея была реализована на примере одиночной металлической наноструктуры. В этом эксперименте частица серебра треугольной формы с характерными длиной 130 нм и толщиной 20 нм, помещенная на подложку из графена (рис. 13), облучалась фемтосекундными лазерными импульсами с энергией кванта 2.4 эВ. Плазмонные колебания в серебре, возбуждаемые оптическим излучением, зондировались ультракоротким электронным пучком диаметром 10 нм, который мог перемещаться по поверхности образца. В дополнение к пространственно-временным характеристикам измерялось приращение энергии электронов.

Важно подчеркнуть, что в результате действия локализованного на поверхности металлической частицы поля электроны могли не только терять кинетическую энергию, как было бы в случае с обычным просвечивающим микроскопом, но и приобретать ее (рис. 14). Отметим, что в принципе, меняя энергию кванта, т.е. перестраивая длину волны лазерного излучения, этим процессом можно управлять. Точность при этом определяет-

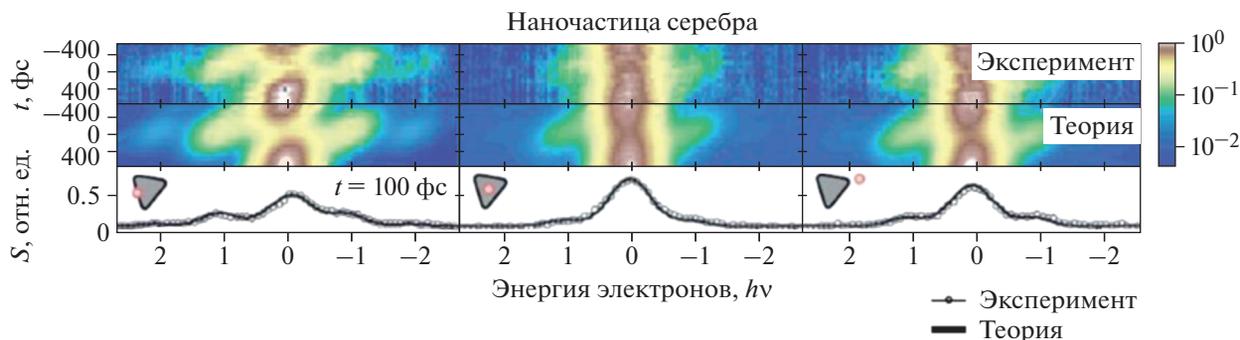


Рис. 14. Спектрально-временные характеристики наночастицы серебра. Внизу представлен электронный спектр, полученный при задержке 100 фс после фемтосекундного оптического импульса. Схематично указано положение электронного пучка относительно треугольной частицы Ag, которая обозначена треугольником [59].

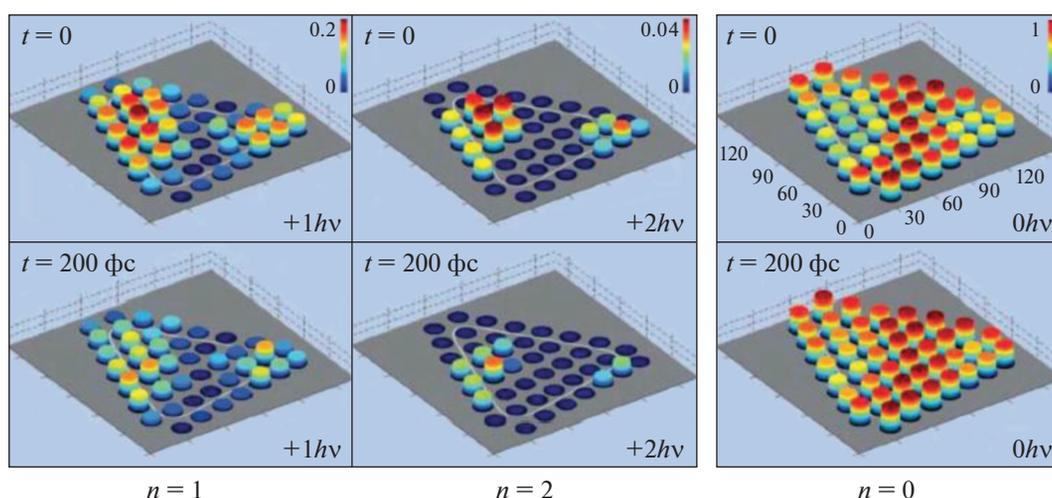


Рис. 15. Визуализация плазмонных колебаний, возбуждаемых оптическим способом в наноструктуре Ag, выполненная с помощью электронного 10 нм пучка. Интенсивность электронного сигнала пропорциональна высоте соответствующего цилиндра. На каждой панели энергия, приобретенная электронами в результате взаимодействия с нанолокализованными полями, указана в правом нижнем углу [59].

ся спектральной шириной лазерного импульса и может достигать ~ 1 мэВ.

Результаты измерений созданного на поверхности серебра плазменного “рельефа” представлены на рис. 15, где видно, что поле плазмонных колебаний, возбуждаемое лазерным излучением, концентрируется вблизи вершин (заострений) треугольной частицы. Это достаточно хорошо согласуется с теорией. Качественно похожие результаты были получены вблизи острой кромки частицы из меди, облучаемой лазером.

Достижения УЭМ в области наноплазмоники и нанофотоники позволили в атомном масштабе наблюдать в режиме визуализации за динамикой взаимодействий фотонов и вещества в дифракционном и энергетическом пространстве [60]. В этой работе переход энергии электромагнитной волны в кинетическую энергию электро-

нов на поверхности специальной наноструктуры был зарегистрирован методом лазерно-индуцированной ближнепольной электронной микроскопии в пространстве изображений и энергии. Подчеркнем, что этот метод открывает путь для изучения структурной динамики в обратном и энергетическом пространстве со сверхвысоким временным разрешением.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ультрабыстрая и динамическая просвечивающая электронная микроскопия с высоким пространственно-временным разрешением открыли возможность непосредственного наблюдения процессов, происходящих в нестационарных состояниях материалов. Временное разрешение ~ 100 фс соответствует временному масштабу переходов квантовой системы через энергетиче-

ский барьер потенциальной поверхности и образованию или распаду химических связей при химической реакции.

За последние два десятилетия стало возможным наблюдать движения ядер на временных интервалах, соответствующих периоду колебаний ядер. Возможность контроля изменения в ядерной системе в течение этих временных интервалов создает фундаментальные основы для перехода от макроскопической кинетики химической системы к динамике фазовой траектории одной молекулы — молекулярной квантовой томографии.

В настоящее время как разработка соответствующей технологии, так и исследование новых явлений продолжают быстрыми темпами. Методы сверхбыстрой электронной кристаллографии и электронной микроскопии с временным разрешением от микро- до фемтосекунд открывают большие возможности для изучения 4D-структурной динамики. Недавние успехи в разработке методов формирования ультракоротких электронных импульсов позволяют достичь аттосекундного временного разрешения и наблюдать когерентную динамику электронов в молекулах. Совершенно очевидно, что захватывающие события в этой области будут продолжаться и в будущем.

В мире существует несколько исследовательских лабораторий, которые проводят (или близки к тому, чтобы проводить) эксперименты методом сверхбыстрой дифракции электронов и обладают электронными микроскопами, приспособленными для работы с ультракороткими электронными пучками. Подчеркнем, что создание электронного микроскопа нового поколения имеет первостепенное значение, поскольку успешная реализация этого проекта продемонстрирует потенциал ведущих национальных исследовательских центров и их способность работать на переднем крае современной науки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-02-00146 А) и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (грант FZZW-2020-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fifty Years of Electron Diffraction / Ed. Goodman P. Dordrecht; Netherlands: Reidel, 1981. P. 432.
2. Uhleman St., Müller H., Hartel P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 111. P. 046101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.046101>
3. Ischenko A.A., Golubkov V.V., Spiridonov V.P. et al. // Appl. Phys. B. 1983. V. 32. P. 161. <https://doi.org/10.1007/BF00688823>
4. Rood A.P., Milledge J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1984. V. 2. P. 1145. <https://doi.org/10.1039/F29848001145>
5. Ахманов С.А., Баграташвили В.Н., Голубков В.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1985. Т. 11. № 3. С. 157.
6. Williamson S., Mourou G., Li L.C.M. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2364. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2364>
7. Ischenko A.A., Weber P.M., Miller R.J.D. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 11066. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00770>
8. Ищенко А.А., Баграташвили В.Н., Авилов А.С. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 5. С. 805.
9. Cavalleri A. // Nature. 2009. V. 458. P. 42. <https://doi.org/10.1038/458042a>
10. Zewail A.H., Thomas J.M. 4D Electron Microscopy. Imaging in Space and Time. Imperial College Press, 2010. 341 p.
11. Gliserin A., Apolonski A., Krausz F. et al. // New J. Phys. 2012. V. 14. P. 073055. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/14/7/073055>
12. Hastings J.B., Rudakov F.M., Dowell D.H. et al. // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 184109. <https://doi.org/10.1063/1.2372697>
13. Hawkes P.W., Kasper E. Principles of electron optics. London: Academic Press, 1996. V. 1–3. 623 p.
14. Heidenreich R.D. Fundamentals of transmission electron microscopy. New York: Interscience Publishers, 1964. 414 p.
15. Locquin M., Langeron M. Handbook of microscopy. London: Butterworths, 1983. 334 p.
16. Spence J.C.H. Experimental high-resolution electron microscopy. Oxford University Press, 1988. 448 p.
17. Watt I.M. The principles and practice of electron microscopy. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 484 p.
18. Knoll M., Ruska E. // Z. Phys. 1932. B. 78. S. 318.
19. Thomas G., Goringe M.J. Transmission Electron Microscopy of Materials. New York: Wiley, 1979. 388 p.
20. Amelinckx S. Direct Observation of Dislocations. New York: Academic Press, 1964. 487 p.
21. Гудилин Е. 2008. http://www.nanometer.ru/2008/12/21/electron_microscopy_55002.html#
22. Hawkes P.W. // Common Sess. Microsc. New Tech. Improv. Microsc. (CST). Biol. Cell. 2001. V. 93. P. 432.
23. Grinolds M.S., Lobastov V.A., Weissenrieder J. et al. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2006. V. 103. P. 18427. <https://doi.org/10.1073/pnas.0609233103>
24. Aseyev S.A., Weber P.M., Ischenko A.A. // J. Anal. Sci. Methods Instrum. 2013. V. 3. P. 30. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2013.31005>
25. Кочиков И.В., Ищенко А.А., Миллер Р.Дж.Д. // ЖЭТФ. 2019. Т. 155. С. 3. <https://doi.org/10.1134/S0044451019030015>
26. Ischenko A.A., Kochikov I.V., Miller R.J.D. // J. Chem. Phys. 2019. V. 150. P. 054201. <https://doi.org/10.1063/1.5060673>
27. Gliserin A., Walbran M., Krausz F. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms9723>
28. Santala M.K., Reed B.W., Raoux S. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 174105. <https://doi.org/10.1063/1.4803921>

29. Rudakov F.M., Hastings J.B., Dowell D.H. et al. // C. T.W. AIP. 2006. V. 845. P. 1287.
30. Tokita S., Hashida M., Inoue S. et al. // Phys. Rev. Lett. 2010. V. 105. P. 215004.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.215004>
31. Kassier G.H., Haupt K., Erasmus N. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 113111.
<https://doi.org/10.1063/1.3132834>
32. Motosuke M., Tetsuya S. Stroboscopic scanning electron microscope Pat. 4538065 USA (1985).
33. Spivak G.V., Shakmanov V.V., Petrov V.I. et al. // Reports Russ. Acad. Sci. USSR. Phys. Ser. 1968. V. 32. P. 1111.
34. Lukyanov A.E., Galstyan V., Spivak G.V. // Russ. Technol. Electron. 1970. V. 11. P. 2424.
35. Taheri M.L., Browning N.D., Lewellen J. // Microsc. Microanal. 2009. V. 15. P. 271.
<https://doi.org/10.1017/S1431927609090771>
36. Knauer W. // J. Vac. Sci. Technol. 1979. V. 16. P. 1676.
37. King W.E., Campbell G.H., Frank A. et al. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 111101.
<https://doi.org/10.1063/1.1927699>
38. Миронов Б.Н., Компанец В.О., Асеев С.А. и др. // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. С. 494.
<https://doi.org/10.7868/S0044451017030051>
39. Андреев С.В., Асеев С.А., Баграшвили В.Н. и др. // Квантовая электроника. 2017. Т. 47. С. 116.
40. Hebeisen C.T., Scialini G., Harb M. et al. // Opt. Express. 2008. V. 16. P. 3334.
<https://doi.org/10.1364/OE.16.003334>
41. Siwick B.J., Dwyer J.R., Jordan R.E. et al. // Science. 2003. V. 302. P. 1382.
<https://doi.org/10.1126/science.1090052>
42. Ищенко А.А. Ультрабыстрая электронная кристаллография и нанокристаллография для химии, биологии и материаловедения. [http://catalog.infoereg.ru/Inet/GetEzineByID/323729]: Учебное пособие. М.: МИРЭА – Российский технологический университет, 2019. 77 с.
43. Zewail A.H. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2006. V. 57. P. 65.
<https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.57.032905.104748>
44. Miller R.J.D. // Science. 2014. V. 343. P. 1108.
<https://doi.org/10.1126/science.1248488>
45. Baskin J.S., Park H.S., Zewail A.H. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 2183.
<https://doi.org/10.1021/nl200930a>
46. Electron Tomography / Ed. Frank J. New York: Springer, 2006. 439 p.
47. Kwon O.-H., Zewail A.H. // Science. 2010. V. 328. P. 1668.
<https://doi.org/10.1126/science.1190470>
48. Barwick B., Zewail A.H. // ACS Photonics. 2015. V. 2. P. 1391.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.5b00427>
49. Ryabov A., Baum P. // Science. 2016. V. 353. P. 374.
<https://doi.org/10.1126/science.aaf8589>
50. Hada M., Norimatsu K., Tanaka S. et al. // J. Chem. Phys. 2016. V. 145. P. 24504.
<https://doi.org/10.1063/1.4955188>
51. Stapelfeldt H., Seideman T. // Rev. Mod. Phys. 2003. V. 75. P. 543.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.543>
52. Zon B.A., Katsnel'son B.G. // JETP. 1975. V. 42. P. 595.
53. Friedrich B., Herschbach D. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 4623.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.4623>
54. Villeneuve D.M., Aseyev S.A., Dietrich P. et al. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 542.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.542>
55. Korobenko A., Milner A.A., Milner V. // Phys. Rev. Lett. 2014. V. 112. P. 113004.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.113004>
56. Hensley C.J., Yang J., Centurion M. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 109. P. 133202.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.133202>
57. Yang J., Beck J., Uiterwaal C.J. et al. // Nat. Commun. 2015. V. 6. P. 8172.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9172>
58. Centurion M. // J. Phys. B. 2016. V. 49. P. 62002.
<https://doi.org/10.1088/0953-4075/49/6/062002>
59. Yurtsever A., van der Veen R.M., Zewail A.H. // Science. 2012. V. 335. P. 59.
<https://doi.org/10.1126/science.1213504>
60. Liu H., Baskin J.S., Zewail A.H. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2016. V. 113. P. 2041.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1600317113>