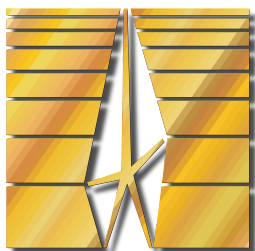


Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук



На правах рукописи

Могунов Ярослав Александрович

**Пикосекундные импульсы деформации в наноструктурах
диоксида ванадия со сверхбыстрым фазовым переходом**

Специальность 1.3.8 —

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
PhD (приравниваемая в РФ к степени кандидата физико-математических наук)

Калашникова Александра Михайловна

Научный консультант:
доктор физико-математических наук, профессор
Акимов Андрей Владимирович

Санкт-Петербург — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Пикосекундная акустика (обзор литературы)	13
1.1 Фотогенерация пикосекундных импульсов деформации	15
1.1.1 Микроскопические механизмы фотогенерации пикосекундных механических напряжений	15
1.1.2 Опто-акустические преобразователи	21
1.1.3 Временной профиль генерируемого импульса деформации	24
1.2 Особенности распространения пикосекундных импульсов деформации через кристаллические среды	28
1.2.1 Влияние дисперсии акустических фононов	29
1.2.2 Влияние акустической вязкости	30
1.2.3 Влияние нелинейных акустических эффектов	32
1.3 Оптическое детектирование пикосекундных импульсов деформации	33
1.3.1 Фотоупругий эффект	34
1.3.2 Детектирование импульсов деформации за счёт изменения оптического отражения	36
1.3.3 Другие методы оптического детектирования импульсов деформации	38
1.4 Применения пикосекундной акустики	39
1.4.1 Характеризация механических свойств материалов на нанометровых масштабах	40
1.4.2 Возбуждения материалов фононными импульсами	42
Глава 2. Фазовый переход в диоксиде ванадия VO₂ (обзор литературы)	44
2.1 Квазиравновесный фазовый переход в объёмном диоксиде ванадия	45
2.1.1 Общая характеристика фазового перехода в VO ₂	45
2.1.2 Изменение структуры электронных зон при фазовом переходе в VO ₂	49
2.1.3 Изменение кристаллической структуры при фазовом переходе в VO ₂	52
2.1.4 Возможные механизмы фазового перехода в VO ₂	53

2.1.5	Фазовая диаграмма VO_2 под действием давления и температуры	55
2.1.6	Особенности фазового перехода в наноразмерном VO_2	58
2.2	Сверхбыстрый фазовый переход в наноструктурах VO_2	60
2.2.1	Сверхбыстрые фазовые переходы	60
2.2.2	Лазерно-индуцированный фазовый переход в VO_2	61
Глава 3. Образцы и экспериментальные методики		68
3.1	Эпитаксиальные наноразмерные слои VO_2 на подложках Al_2O_3	68
3.1.1	Рост и характеристика	68
3.1.2	Изучение морфологии поверхности АСМ-микроскопией	71
3.1.3	Определение толщин и оптических свойств нанослоёв методом эллипсометрии	74
3.2	Экспериментальные методики	76
3.2.1	Основные экспериментальные методики	76
3.2.2	Методы дополнительных экспериментов	90
Глава 4. Использование пикосекундной акустики для определения фотоупругих параметров нанослоёв VO_2		97
4.1	Проблема определения фотоупругих свойств наноструктур VO_2	97
4.2	Используемые пикосекундные импульсы деформации	99
4.3	Полученные фотоупругие отклики от нанослоёв VO_2	101
4.4	Теоретический анализ полученных фотоупругих откликов	104
4.4.1	Аналитический подход	104
4.4.2	Численные расчёты	106
4.5	Сравнение результатов расчётов и экспериментов и определение фотоупругих параметров VO_2	109
4.6	Основные выводы по итогам Главы	116
Глава 5. Генерация пикосекундных импульсов деформации за счёт сверхбыстрого фазового перехода в VO_2		117
5.1	Проблемы генерации высокоамплитудных пикосекундных импульсов деформации	117
5.2	Фотогенерация импульсов деформации в плёнках VO_2	119

5.2.1	Методика определения амплитуды фотогенерируемой деформации	119
5.2.2	Детектируемые в эксперименте импульсы деформации	123
5.2.3	Определение амплитуды фотогенерируемой деформации	126
5.3	Выделение вклада сверхбыстрого фазового перехода в фотогенерируемую деформацию	130
5.3.1	Выделение вкладов в фотогенерируемую деформацию в VO ₂	130
5.3.2	Анализ вклада сверхбыстрого фазового перехода в фотогенерируемую деформацию в VO ₂	136
5.4	Основные выводы по итогам Главы	138
Глава 6. Сверхбыстрая деформационная инженерия лазерно-индуцированного фазового перехода в наноструктурах VO₂		
6.1	Концепция сверхбыстрой деформационной инженерии	140
6.2	Экспериментальная реализация сверхбыстрой деформационной инженерии в наноструктурах VO ₂	141
6.2.1	Моделирование динамической деформации в наноструктурах VO ₂	142
6.2.2	Возбуждение сверхбыстрого фазового перехода в VO ₂ в присутствии пикосекундного импульса деформации	146
6.3	Анализ воздействия импульсов деформации на сверхбыстрый фазовый переход в VO ₂	153
6.3.1	Анализ временной зависимости вклада в изменение отражения, индуцированного импульсом деформации	153
6.3.2	Феноменологическая модель воздействия импульса деформации на сверхбыстрый фазовый переход	157
6.4	Основные выводы по итогам Главы	161
Заключение		162
Список сокращений и условных обозначений		166
Список литературы		171

Введение

В настоящее время наиболее интересным и значимым направлением акустики выступает акустика кристаллических тел и наноструктур, что связано с распространением наноразмерных устройств и широким разнообразием акустических явлений в таких объектах. В кристаллах акустические явления описываются при помощи акустических фононов, которые имеют различную поляризацию (продольные и поперечные), а их скорость распространения зависит от кристаллографического направления. Фундаментальные акустические исследования способны как пролить свет на свойства и процессы в кристаллических нанообъектах, так и продемонстрировать новые явления в них. Прикладная акустика выступает неразрушающим методом характеристики упругих свойств и особенностей кристаллических нанообъектов, а также позволяет осуществлять управляемое воздействие на них. Важно отметить, что теоретический предел частот акустических фононов, достигаемый на границе зоны Бриллюэна, определяется расстояниями между атомами и лежит в терагерцовой области. Этот диапазон частот соответствует сверхбыстрым процессам и явлениям, которые находятся в фокусе современной науки.

На сегодняшний день для акустической характеристики и модуляции свойств кристаллических сред широкое распространение получил ультразвук, с частотами соответствующих фононов в мегагерцовом диапазоне. Однако для достижения более высоких частот фононов необходимо использовать специальные методы их генерации, в том числе импульсные. Генерация акустических фононов с частотами в гига- и терагерцовом диапазоне, также называемых «гиперзвуком», осуществляется за счёт преобразования фемтосекундных лазерных импульсов в специальных преобразователях, как правило представляющих собой наноразмерные металлические плёнки или полупроводниковые наноструктуры. Пикосекундная акустика — область физики конденсированного состояния, изучающая генерацию, распространение и воздействие коротких волновых пакетов когерентных гиперзвуковых акустических фононов, представляющих собой пикосекундные импульсы продольной или сдвиговой деформации. Методы пикосекундной акустики перспективны для наноскопии различных объектов и сверхбыстрого управления электронными и оптическими процессами. Для этого необходимы импульсы деформации малой длительности и высокой амплитуды.

Современные методики позволяют генерировать импульсы деформации длительностью несколько пикосекунд и амплитудой ниже 10^{-3} , что соответствует приложению динамического давления порядка десятков МПа. Импульсы такой амплитуды обладают ограниченной эффективностью воздействия на физические свойства твёрдых тел, по сравнению, например, со статическими деформациями на порядок большей амплитуды, применяемых в деформационной инженерии. К тому же, генерация высокоамплитудных импульсов деформации сопряжена с термическим разрушением опто-акустического преобразователя, что ограничивает предельные амплитуды. По этим причинам, высокую актуальность имеет поиск как новых эффективных механизмов генерации пикосекундных импульсов деформации, так и новых чувствительных механизмов воздействия импульсов деформации на свойства материалов.

В качестве таких механизмов в данной диссертации впервые предложено использовать сверхбыстрые структурные фазовые переходы. Возникающая при структурных фазовых переходах первого рода перестройка кристаллической решётки может сопровождаться изменениями межатомных расстояний, достигающими нескольких процентов. Более того, в ряде материалов такие фазовые переходы можно возбудить на субпикосекундной временной шкале при помощи фемтосекундных лазерных импульсов, реализуя так называемые сверхбыстрые фазовые переходы. В данной диссертации эти значительные изменения параметров кристаллической решётки, происходящие на субпикосекундной временной шкале, предлагается использовать для генерации импульсов деформации.

Фазовые переходы в сильно-коррелированных оксидах могут сопровождаться резким изменением структуры электронных зон, в том числе коллапсом запрещённой зоны в одной из фаз вещества (переходы «диэлектрик-металл»). Если при переходе диэлектрик-металл происходит и структурный фазовый переход, то возникает возможность управлять изменениями электронных зон при помощи деформации, и наоборот. Такой комбинированный фазовый переход (диэлектрик-металл и структурный) тоже может быть индуцирован на сверхбыстрой временной шкале. В связи с этим, в данной диссертации предложено реализовать на основе такого перехода эффективное сверхбыстрое воздействие деформации на изменения электронной структуры — *сверхбыструю* деформационную инженерию.

Примером комбинированного сверхбыстрого фазового перехода является переход в модельном сильно-коррелированном оксиде — диоксиде ванадия VO_2 .

В настоящее время предложено множество применений наноструктур на основе диоксида ванадия в электронике, фотонике, а также в наномеханике. Однако влияние динамических деформаций на оптические свойства таких наноструктур до сих пор не изучалось, что ограничивает возможные приложения высокочастотных деформаций для управления свойствами наноустройств на основе VO_2 .

Таким образом, назрела необходимость соединить современную пикосекундную акустику и сверхбыстрые фазовые переходы для того, чтобы обнаружить новые физические явления и разработать новые методы управления электронными и оптическими процессами в твёрдых телах и наноструктурах.

Целью данной работы является демонстрация новых явлений в области пикосекундной акустики в экспериментах с диоксидом ванадия, претерпевающим сверхбыстрый фазовый переход.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Разработать методику определения фотоупругих параметров наноразмерных плёнок с использованием пикосекундных импульсов деформации.
2. Определить фотоупругие параметры наноразмерных плёнок диоксида ванадия различных морфологий в диэлектрической и металлической фазе.
3. Осуществить генерацию пикосекундных импульсов деформации в наноразмерной плёнке диоксида ванадия при воздействии на неё фемтосекундным лазерным импульсом.
4. Выявить вклад сверхбыстрого фазового перехода в процесс фотогенерации пикосекундных импульсов деформации в наноразмерных плёнках диоксида ванадия.
5. Осуществить одновременное воздействие пикосекундных импульсов деформации и фемтосекундных оптических импульсов на nanoостровках диоксида ванадия.
6. Определить механизм воздействия пикосекундных импульсов деформации на сверхбыстрый фазовый переход в nanoостровках диоксида ванадия.

Научная новизна:

1. Разработана новая методика для определения фотоупругих параметров тонких плёнок с использованием динамической импульсной деформации.
2. Впервые измерена эффективная фотоупругая постоянная диоксида ванадия в диэлектрической и металлической фазе.
3. Впервые обнаружен эффект нетермической генерации пикосекундных импульсов деформации во время фотоиндуцированного сверхбыстрого фазового перехода.
4. Впервые обнаружен эффект, в котором пикосекундный импульс деформации позволяет понижать или повышать порог фотоиндуцированного сверхбыстрого фазового перехода в диоксиде ванадия.

Практическая значимость:

1. Информация о фотоупругих параметрах наноразмерных плёнок диоксида ванадия и их изменение при фазовом переходе, полученные с использованием высокочастотных акустических фононов, важна при разработке наноустройств, работающих на основе изменения оптических свойств VO_2 при фазовом переходе и сопряжённых с возникновением высокочастотных деформаций — как намеренно прикладываемых к наноустройству, так и возникающих вследствие иных воздействий, таких как лазерное возбуждение сверхбыстрых процессов. Также при разработке таких устройств необходимо учитывать показанную в настоящей работе зависимость фотоупругих свойств нанослоёв VO_2 от их морфологии.
2. Разработанный метод определения фотоупругих параметров применим для наноструктур и высокочастотных акустических возбуждений, что делает его полезным для характеристики фотоупругих свойств как различных частей интегральных наноустройств, так и всего наноустройства целиком.
3. Генерация импульсов деформации высокой амплитуды за счёт сверхбыстрого структурного фазового перехода сопровождается низким нагревом, что позволяет применять пикосекундную акустику для особенно чувствительных к нагреву объектов, тем самым повысив универсальность методики.

4. Продемонстрированная эффективность опто-акустического преобразователя в виде наноразмерной эпитаксиальной плёнки диоксида ванадия, способного генерировать пикосекундную деформацию с амплитудой более процента при плотностях потока энергии возбуждающих лазерных импульсов ~ 10 мДж/см² и переключаться между двумя режимами генерации за счёт изменения фазы материала, делает такие преобразователи привлекательными для задач пикосекундной акустики, связанных с фоновым возбуждением различных процессов и явлений.
5. Показанная возможность контролируемо изменять долю диоксида ванадия, совершающего сверхбыстрый лазерно-индуцированный фазовый переход, за счёт воздействия пикосекундных импульсов деформации открывает возможности для пикосекундной акустики в приборах на основе материалов со сверхбыстрыми фазовыми переходами как средство модуляции или настройки амплитуды изменения средних значений параметров, связанных с переходом (оптических, электрических, механических).
6. Реализованный в диссертационной работе подход сверхбыстрой деформационной инженерии может быть использован для контроля за фазой отдельных нанообъектов из материала с фазовым переходом, позволив конструировать массивы наноэлементов, управляемых импульсами деформации, для применения в качестве переключателей, памяти и прочих.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Значение эффективной фотоупругой постоянной наноразмерных слоёв диоксида ванадия изменяется при фазовом переходе диэлектрик-металл. Нанослои VO₂ с различной морфологией поверхности демонстрируют различные фотоупругие свойства. В диэлектрической фазе для сплошной гранулированной плёнки VO₂ на (001)Al₂O₃ эффективная фотоупругая постоянная равняется двум с пренебрежимо малой мнимой частью, в металлической фазе её значение имеет существенную мнимую часть и находится в согласии с типичными значениями данной величины для других металлов.
2. Опто-акустический преобразователь, представляющий собой плёнку диоксида ванадия толщиной 100 нм на подложке (112)Al₂O₃, находящуюся либо в диэлектрической, либо в металлической фазе, позволяет осуществлять фотогенерацию пикосекундных импульсов деформации с высокой начальной амплитудой $7-8 \cdot 10^{-3}$ при падающей плотности потока

энергии лазерных импульсов 12 мДж/см^2 . Данная величина на порядок превышает амплитуду импульсов деформации, генерируемых в типичных металлических опто-акустических преобразователях при таком же уровне лазерного возбуждения.

3. Сверхбыстрая трансформация кристаллической решётки при лазерно-индуцированном фазовом переходе в плёнке диоксида ванадия толщиной 100 нм на подложке $(112)\text{Al}_2\text{O}_3$ приводит к вкладу в оптически-генерируемую деформацию растяжения, численно равному $4.5 \cdot 10^{-3}$. Благодаря наличию данного вклада, фотоиндуцированная генерация динамической деформации амплитудой $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ осуществляется с сопутствующим нагревом VO_2 всего на 28 К, что в три раза меньше по сравнению с нагревом, сопутствующим генерации деформации той же амплитуды в плёнке VO_2 , изначально находящейся в металлической фазе.
4. Воздействие пикосекундных импульсов деформации приводит к изменению доли наноостровков диоксида ванадия, эпитаксиально выращенных на подложке $(001)\text{Al}_2\text{O}_3$, трансформируемых в неравновесное металлическое состояние фемтосекундным лазерным импульсом. Величина и знак данного изменения определяются мгновенным значением деформации, присутствовавшем в наноостровках VO_2 в момент лазерного возбуждения.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных, отлаженных и зарекомендовавших себя методик измерений, использованием подробно охарактеризованных образцов, а также современных проверенных программных кодов для моделирования результатов экспериментов. Достоверность полученных результатов подтверждается согласием наблюдаемых импульсов деформации и проявлений сверхбыстрого фазового перехода с обширными литературными данными, хорошим согласием между экспериментальными результатами и проведённым моделированием, и непротиворечивостью сделанных заключений известным фактам о генерации импульсов деформации и сверхбыстром фазовом переходе в VO_2 .

Апробация работы. Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались соискателем лично на 16-ти конференциях и симпозиумах, в том числе на 11-ти международных, в формате стендовых и устных докладов:

- Международная конференция «Физика А.СПб» (Санкт-Петербург, 2016г.)

- Всероссийская школа-семинар «Физика и применение микроволн» (Красновидово, 2017г., 2019г., 2021г.)
- Европейская школа по магнетизму («ESM») (Каржез, 2017г.)
- Международная зимняя школа по физике полупроводников (Зеленогорск, 2018г.)
- Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Сестрорецк, 2018г.)
- Международная конференция «Phonons and PTES» (Нанкин, 2018г.)
- Международная конференция «Laser Ultrasonics» (Ноттингем, 2018г.)
- Международная междисциплинарная конференция «Frontiers of 21st Century Physics and Ioffe Institute» (Санкт-Петербург, 2018г.)
- Международная конференция «META» (Лиссабон, 2019г.)
- Международная конференция «MetaNano» (Санкт-Петербург, 2019г.)
- Международный симпозиум «Нанофизика и Наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2019г.)
- «Russia-UK workshop on magnetization dynamics and picosecond acoustics» (Санкт-Петербург, 2019г.)
- Международная конференция «GRC: Ultrafast Phenomena in Cooperative Systems» (Барга, 2020г.)

Соискатель выступал на трёх семинарах по теме диссертации: оптическом семинаре университета ИТМО (Санкт-Петербург, 2020г.), семинаре лаборатории высоких магнитных полей (HFML, Nijmegen) (онлайн, 2020г.) и низкоразмерном семинаре ФТИ А. Ф. Иоффе (онлайн, 2021г.). Результаты работы также неоднократно докладывались на рабочих семинарах лаборатории физики ферроиков ФТИ им. А. Ф. Иоффе. По тематике работы соискателем было выиграно два гранта комитета по науке и высшей школе Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов в 2016 и 2019 году. Данная работа заняла 2-ое место на конкурсе работ молодых учёных ФТИ им. А. Ф. Иоффе за 2019/2020 год.

Личный вклад соискателя заключается в создании всех экспериментальных установок накачки-зондирования, описанных в работе, проведении всех экспериментов по пикосекундной акустике и оптической накачке-зондированию, получении, обработке и анализе экспериментальных данных. Характеризация образцов при помощи оптической и атомно-силовой микроскопии была проведена лично соискателем, эллипсометрические измерения проводились при непосредственном участии соискателя В. С. Левицким (ФТИ им. А. Ф. Иоффе) и А. В. Му-

ратовым (ФИАН). Соискателем лично проводилось моделирование фотоупругих откликов на импульсы деформации. Соискатель принимал активное участие в интерпретации полученных экспериментальных данных и написании программных кодов. Постановка задачи и формулировка целей осуществлялась совместно с научным руководителем и научным консультантом.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 3-ех статьях в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, 1-ой конференционной статье в периодическом издании, индексируемом в Web of Science, и в 10-ти тезисах докладов. Список публикаций автора приведён в заключении.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, и заключения. Полный объём диссертации составляет 198 страниц, включая 50 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 284 наименования.

Глава 1. Пикосекундная акустика (обзор литературы)

Физическая акустика представляет собой широкую область физики, изучающую упругие (механические, звуковые) волны в сплошных средах. Упругие волны в кристаллических твёрдых телах обладают рядом особенностей, такими как анизотропия дисперсионной зависимости и наличие нескольких поляризаций, и могут быть описаны при помощи квантов — фононов. Когерентные акустические фононы широко используются для исследования упругих свойств твёрдых тел и для создания модуляторов света, линий задержки электрических сигналов, электрических и оптических фильтров и механических актуаторов [1; 2]. Звуковые волны в основном воздействуют на механическую подсистему и распространяются с типичной скоростью несколько километров в секунду.

Для получения более полной информации о механической подсистеме объекта на наномасштабе, а также для увеличения быстродействия электрических и оптических приборов, применяются звуковые волны высокой частоты — ультразвук — с типичными частотами колебаний в мегагерцовом диапазоне [3; 4], в отдельных случаях достигающих единиц гигагерц [5]. Однако генерация непрерывных волн с более высокими частотами оказывается нерешаемой задачей при использовании стандартных ультразвуковых методов. Генерация когерентных акустических фононов в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах, называемых также иногда гиперзвуком [3; 6; 7], осуществляется в импульсном режиме, а изучением генерируемого таким образом гиперзвука занимается пикосекундная акустика.

Для генерации гиперзвука в пикосекундной акустике применяются короткие лазерные импульсы — как правило, длительностью десятки фемтосекунд, — воздействие которых на материал приводит к оптической генерации механических напряжений и волновых пакетов когерентных акустических фононов с частотами до единиц терагерц [8; 9]. Получаемый таким образом волновой пакет акустических фононов приводит к синфазному сдвигу атомов из положений равновесия, что равноценно распространению волны деформации длительностью несколько пикосекунд и протяжённостью несколько десятков нанометров.

Впервые методика пикосекундной акустики была применена и подробно описана К. Томсеном (K. Thomsen) и др. [9] в 1986 году. В данной работе использовались лазерные импульсы с энергией фотона 2 эВ и длительностью 200 фс,

которые были направлены на плёнку α -As₂Te₃ толщиной 220 нм на сапфировой подложке. Плёнка As₂Te₃, таким образом, представляла собой опто-акустический преобразователь, в котором импульсы света трансформировались в импульсы деформации. В эксперименте наблюдалось изменение оптического отражения плёнки As₂Te₃, вызванное импульсом деформации, многократно отражающимся от интерфейсов плёнка/подложка и плёнка/воздух. Эксперимент, описанный в работе [9], показал, что фемтосекундные лазерные импульсы действительно приводят к генерации пикосекундных импульсов деформации в опто-акустическом преобразователе, которые можно детектировать за счёт изменения оптического отражения с пикосекундным временным разрешением. В работе [9] также приведено подробное теоретическое аналитическое описание процесса генерации импульса деформации, в котором рассмотрены два основных физических механизма фотогенерации сверхбыстрого механического напряжения: электронный и решёточный (механизм генерации пикосекундных импульсов деформации посвящён параграф 1.1.1). Также в работе [9] аналитически рассматривается изменение отражательной способности плёнки As₂Te₃, показывающее хорошее согласие с экспериментально полученными результатами. Способам оптического детектирования пикосекундных импульсов деформации посвящён параграф 1.3. Импульсы деформации, полученные в работе [9], имели длительность ~ 40 пс, что соответствует центральной частоте волнового пакета акустических фононов ~ 25 ГГц.

При помощи методов пикосекундной акустики, как правило, генерируются волновые пакеты продольных акустических фононов, или импульсы деформации сжатия-растяжения [6; 9—13]. За счёт выбора опто-акустического преобразователя особой симметрии, либо использования низкосимметричной подложки, при помощи метода пикосекундной акустики можно генерировать и поперечные акустические фононы, т. е. импульсы сдвиговой деформации [14—19]. Кроме того возможна генерация высокочастотных поверхностных волн [20—22].

В данной Главе рассматриваются основные известные механизмы фотогенерации механических напряжений, приводятся основные эффекты, действующие на импульс деформации при его распространении в кристаллических подложках, и описываются наиболее частоупотребимые методики детектирования пикосекундных импульсов деформации. В конце Главы описывается актуальное состояние возможностей и задач, стоящих перед пикосекундной акустикой.

1.1 Фотогенерация пикосекундных импульсов деформации

1.1.1 Микроскопические механизмы фотогенерации пикосекундных механических напряжений

Для фотогенерации импульсов деформации сначала требуется создать механическое напряжение в опто-акустическом преобразователе. В кристаллических телах деформация и напряжение выражаются тензорами, и в стационарных условиях связаны через упругие постоянные материала [23]. Возникновение механического напряжения вследствие воздействия лазерного импульса на оптоакустический преобразователь приводит к нестационарному процессу, описываемому уравнением упругости [23]. Если опто-акустический преобразователь представляет собой тонкую плёнку, толщина которой гораздо меньше линейных размеров области фотовозбуждения (диаметра лазерного пучка), то задача о генерации импульса деформации может быть сведена к одномерному случаю. Тогда в уравнении для расчёта генерируемого импульса деформации остаются только зависимости от времени t и направления вдоль нормали к плёнке-преобразователю z . Рассмотрение вкладов в фотогенерируемое механическое напряжение в опто-акустическом преобразователе будет проводиться в изотропном случае, что является хорошим приближением для поликристаллических металлических преобразователей [24]. При этом основные исключаемые из рассмотрения эффекты связаны с анизотропией механического напряжения и, как следствие, генерацией акустических фононов с поляризацией, отличной от продольной [15], и в направлении, отличном от нормали. Таким образом, в преобразователе будет генерироваться только продольная деформация [17]. Со сделанными приближениями, уравнение, связывающее генерируемую деформацию ε с механическим напряжением σ , принимает вид [24]:

$$\sigma_{zz} = \rho_t v_t^2 \varepsilon_{zz} + \sigma'_{zz}(z, t) \quad (1.1)$$

где σ_{zz} представляет собой компоненту тензора механического напряжения материала преобразователя в одномерном случае, ρ_t и v_t являются плотностью массы и скоростью звука материала преобразователя, соответственно, ε_{zz} описывает продольную деформацию, распространяющуюся вдоль нормали z со

временем t , а σ'_{zz} является дополнительным оптически-генерируемым механическим напряжением в преобразователе.

А. Вклад неравновесных электронов в генерацию механического напряжения

При попадании в материал преобразователя, фотоны, составляющие лазерный импульс, в первую очередь поглощаются электронами. Описываемый в данном параграфе механизм превалирует в полупроводниках и диэлектриках, поэтому сначала будет рассмотрен полупроводниковый преобразователь. При этом полагается, что энергия фотонов лазерного импульса $\hbar\omega$ превышает величину запрещённой зоны E_g полупроводника. Поглощение фотонов приводит к перераспределению электронов по электронным энергетическим уровням. Поскольку именно электроны участвуют в построении химических связей между атомами, такое перераспределение изменяет силу межатомных связей, что, в свою очередь, порождает механическое напряжение в материале. Новая эффективная температура горячей электронной подсистемы, связанная с трансформацией распределения электронов по энергии к виду функции Ферми-Дирака с новым значением температуры, устанавливается за время межэлектронных взаимодействий, составляющее единицы фемтосекунд [25; 26]. Важно отметить, что установление электронной температуры происходит практически мгновенно по сравнению с характерным временем электрон-фононного взаимодействия и временем генерации импульса деформации, составляющих единицы пикосекунд [8; 25] (см. также Рис. 1.1).

В полупроводниках при оптическом возбуждении с энергиями фотонов выше E_g происходят как внутрizonные, так и межзонные электронные переходы. Межзонный электронный переход можно представить как переход с изменением занимаемой электроном орбитали, что приведёт к изменению сил межатомных связей, и также может привести к изменению симметрии решётки. В полупроводниках именно межзонный переход вносит основной вклад в фотогенерируемое механическое напряжение за счёт механизма деформационного потенциала. Также присутствует незначительный вклад фотовозбуждённых носителей с избыточной кинетической энергией ($\hbar\omega - E_g$), однако их количество в зоне проводимости

невелико по сравнению с металлическими преобразователями, рассмотренными в конце данного параграфа.

Уравнение, описывающее фотогенерацию механического напряжения в полупроводниковом материале за счёт электронной подсистемы, σ_e , имеет вид [8]:

$$\sigma_e = \sum_{k_e} \delta n_e(k_e) \frac{\partial E_{k_e}}{\partial \varepsilon} = N_c \frac{\partial E_g}{\partial \varepsilon} = -\Xi_{eh} N_c \quad (1.2)$$

Здесь $\delta n_e(k)$ описывает изменение концентрации электронов, характеризующихся волновым вектором k_e и энергией E_{k_e} , $N_c = N_c(z, t)$ — концентрация фотовозбуждённых носителей, а величина $\frac{\partial E_g}{\partial \varepsilon} = \Xi_{eh}$ представляет собой электронно-дырочный деформационный потенциал. Соответствующий механизм генерации σ_e носит название механизм деформационного потенциала. В уравнении (1.2) из суммы по всевозможным возбуждённым электронным состояниям выделен только вклад от межзонного перехода. Знак возникающего механического напряжения зависит от конкретной структуры зон, в которые забрасываются электрон-дырочные пары, и может быть как положительным (сжатие [27]), так и отрицательным (расширение [28]).

Время, в течение которого механизм деформационного потенциала принимает участие в генерации механического напряжения, определяется временем жизни электрона в зоне проводимости — характерным временем излучательной рекомбинации [29], которое в типичных полупроводниках лежит в нано- и микросекундных диапазонах. В итоге в полупроводниковых и диэлектрических преобразователях электронный вклад в фотогенерируемые механические напряжения оказывается сравнимым или даже превышающим прочие вклады [9; 29—31].

В металлическом преобразователе, фотовозбуждение электронов приведёт к появлению избыточной кинетической энергии ΔE_e и, как следствие, изменению давления электронного газа. Связанное с этим механическое напряжение можно описать через изменение температуры электронной подсистемы T_e и электронную теплоёмкость C_e [32]:

$$\sigma_e = -\frac{2}{3} C_e(T_e) \Delta T_e = -\frac{2}{3} \Delta E_e \quad (1.3)$$

где $2/3$ соответствует величине коэффициента Грюнайзена в модели свободных электронов [33]. Видно, что в металлических преобразователях знак σ_e при увеличении концентрации фотовозбуждённых электронов отрицателен, что соответствует расширению преобразователя.

В металлах длительность, в течение которой присутствует электронный вклад в фотоиндуцированное напряжение оказывается очень малой. Она определяется характерным временем потери фотовозбуждёнными электронами своей энергии, в основном происходящей за счёт электрон-фононного взаимодействия. При этом средняя кинетическая энергия электронов уменьшается, однако нарастает концентрация тепловых фононов. Обычно данный процесс рассматривается в рамках двухтемпературной модели [25; 26; 34], предполагающей, что установление распределения Ферми-Дирака для электронов и Бозе-Эйнштейна для фононов произошло мгновенно, и двум подсистемам можно приписать значение температуры, которое может отличаться для электронов и фононов. Тогда процесс передачи энергии от электронов к фононам соответствует постепенному установлению температурного равновесия между этими подсистемами. Пример зависимости температуры каждой из подсистем от времени показан на Рис. 1.1 для плёнки золота толщиной 200 нм [26]. Видно, что электроны остаются существенно нагреты и вносят вклад в σ_e только на протяжении нескольких пикосекунд с момента возбуждения. Стоит отметить, что время установления распределения Ферми-Дирака составляет сотни фемтосекунд в металлах [32], и не может считаться мгновенным для металлов с относительно невысоким значением электрон-фононного взаимодействия, таким как золото и серебро [11; 35]. Авторами [36] показано, что в металлах электронный механизм генерации когерентных акустических фононов является наиболее эффективным в первую пикосекунду после фотовозбуждения.

Б. Термоупругий механизм

Другой вклад в генерируемое механическое напряжение происходит от нагрева кристаллической решётки, и будет далее именоваться «решёточным» — σ^l . Микроскопический механизм, ответственный за данный вклад, связан с термоупругим эффектом и обусловлен лазерным нагревом решётки с последующим изменением её объёма. Данный механизм является наиболее эффективным в металлических плёнках-преобразователях [8; 9; 36].

Горячие фотогенерированные электроны передают энергию решётке за счёт генерации тепловых (некогерентных) фононов, что аналогично нагреву кристаллической решётки и повышению её температуры в двухтемпературной модели

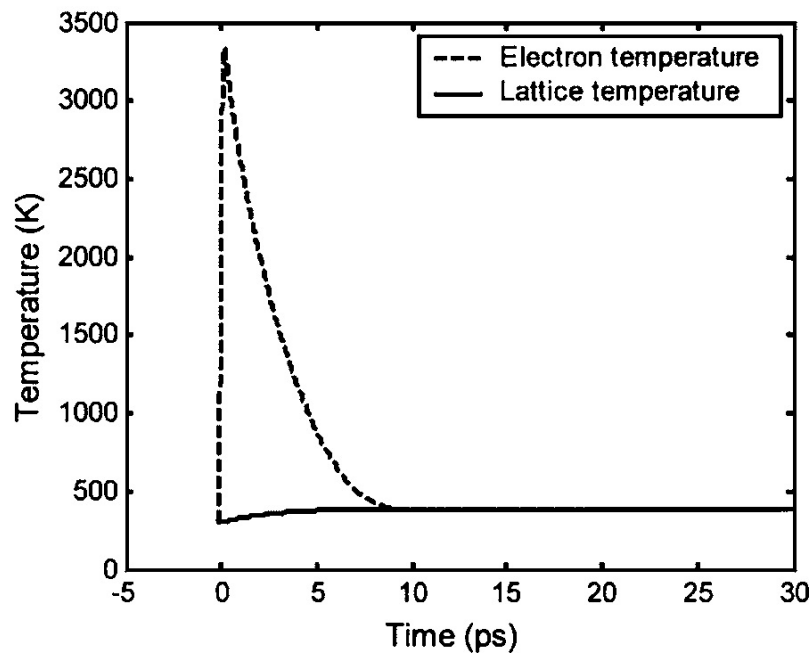


Рисунок 1.1 — Временные зависимости температуры электронной подсистемы (штрихованная линия) и кристаллической решётки (сплошная) после фотовозбуждения для плёнки золота толщиной 200 нм, рассчитанные в рамках двухтемпературной модели в работе [26].

(см. Рис. 1.1). В металлах электроны и решётка термализуются за время порядка одной пикосекунды [11; 25; 32], зависящее от силы электрон-фононной связи [11]. При этом могут генерироваться как акустические, так и оптические фононы [37]. Увеличение концентрации фононов приводит к изменению среднего расстояния между атомами по причине ангармонизма потенциальной энергии решётки. В большинстве веществ, нагрев решётки на ΔT_L приводит к генерации растягивающего механического напряжения, которое в изотропном случае может быть записано [9]:

$$\sigma_l = -3B\alpha_t\Delta T_L \quad (1.4)$$

где α_t — линейный коэффициент термического расширения материала преобразователя в направлении нормали (здесь используется одномерность задачи, т. е. отсутствие расширения в плоскости плёнки-преобразователя), B — объёмный модуль упругости.

В. Другие механизмы фотогенерации механических напряжений

Прочие механизмы генерации механических напряжений под действием фемтосекундного лазерного импульса проявляются только в преобразователях с особыми свойствами. Наиболее изученным среди таких механизмов является обратный пьезоэлектрический эффект. Он наблюдается только в преобразователях, в которых группа симметрии не включает операцию инверсии. Суть механизма связана с экранированием внутренних макроскопических электрических полей фотовозбуждёнными носителями. Изменение величины внутреннего поля в пьезоэлектрике влечёт за собой изменение равновесных атомных позиций, тем самым создавая деформацию, ведущую к генерации когерентных акустических фононов.

Обратный пьезоэлектрический эффект линеен по величине изменения внутреннего электрического поля (или макроскопической поляризации), приводит к генерации деформации существенной амплитуды и успешно использовался для генерации пикосекундных импульсов деформации в ряде работ [10; 38—41]. Также, пикосекундные импульсы деформации с рекордными амплитудами (до $2 \cdot 10^{-2}$) были сгенерированы именно за счёт обратного пьезоэлектрического эффекта в специальном преобразователе на основе сверхрешётки [40] (см. также параграф 1.1.2).

Ещё один механизм фотогенерации пикосекундных механических напряжений — электрострикция. Данный механизм является основным для материалов, прозрачных на длине волны лазерных импульсов. Суть его в наведении электрической поляризации за счёт электрического поля лазерного импульса. Данный эффект квадратичен по электрическому полю и оказывается довольно слабым [8].

Также генерация пикосекундных импульсов деформации была реализована за счёт сверхзвукового расширения электронно-дырочной плазмы в GaAs [29] и Ge [42] и структурных нестабильностей в тонких чешуйках VTe₂ [43]. Отдельно стоит отметить механизм светового давления, который активно используется в нанооптомеханике [44; 45], изучающей объекты достаточно малого размера, чтобы лазерное излучение могло приводить их в движение.

1.1.2 Опто-акустические преобразователи

Как обсуждается в предыдущих пунктах 1.1.1(A)-(B), для того, чтобы преобразовать фемтосекундные лазерные импульсы в пикосекундные импульсы деформации за счёт фотогенерации сверхбыстрых механических напряжений необходима передача энергии от фотонов лазерного импульса к фононной подсистеме, существенным этапом в которой является возбуждение электронной подсистемы. Такой процесс будет происходить в любом поглощающем или рассеивающем свет объёмном кристалле, однако технологически оказывается удобным использовать опто-акустические преобразователи — в простейшем случае, тонкие плёнки, выращенные на кристаллических подложках. Использование тонкоплёночных преобразователей позволяет добиться большего контроля над генерируемым импульсом деформации, а также разделить процесс генерации и процесс распространения импульсов деформации к исследуемому объекту, как схематически показано на Рис. 1.2. Параметры генерируемого импульса деформации зависят от используемого опто-акустического преобразователя, который определяет, какой из механизмов фотогенерации механических напряжений будет доминировать. Схему, аналогичную представленной на Рис. 1.2, также используют при изучении свойств импульсов деформации и механизмов их генерации в различных материалах и наноструктурах. Для общности, объект, в котором создаются импульсы деформации, инжектируемые в подложку, в данном параграфе будет называться «преобразователь».

В пикосекундной акустике, как правило, используются преобразователи, толщины которых составляют десятки или сотни нанометров, что на порядки меньше латеральных размеров, определяемых размерами образца или диаметром лазерного пучка (десятки микрон и более). Такая геометрия позволяет генерировать короткие импульсы деформации, распространяющиеся в направлении нормали к поверхности за счёт пространственного ограничения области генерации в одном направлении z .

В большинстве работ по пикосекундной акустике в качестве опто-акустических преобразователей используются поликристаллические плёнки простых металлов, напылённых на диэлектрическую подложку, таких как Al [13; 19; 41; 46; 47], Cr [11; 12], Au [15; 35; 48]. Также в качестве преобразователей использовались тонкие плёнки других металлов: Cu [49], Ni [9; 11], Co [50],

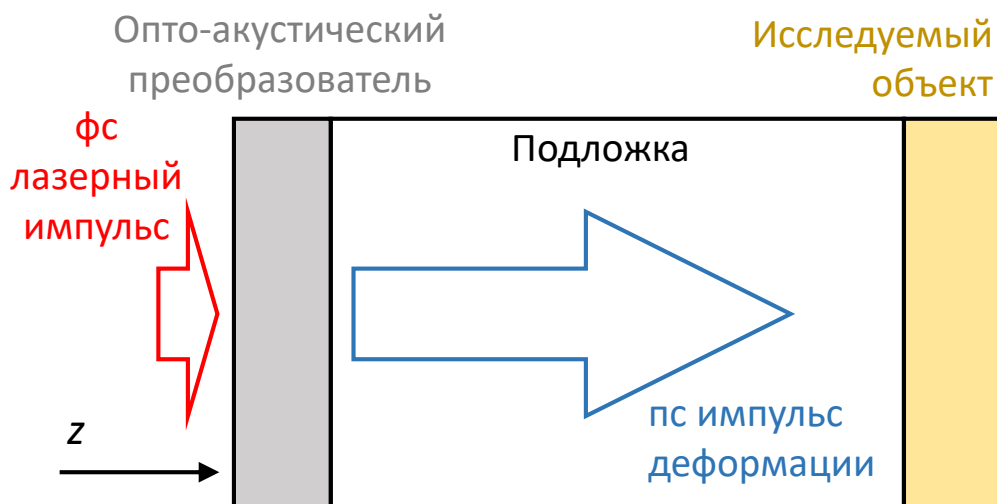


Рисунок 1.2 — Схема образца, используемого в экспериментах пикосекундной акустики. Фемтосекундный лазерный импульс конвертируется в опто-акустическом преобразователе в пикосекундный импульс деформации, который распространяется через подложку, и позволяет получить информацию об исследуемом объекте, либо воздействовать на него.

Ag [35], Ti [51; 52], Fe и Zn [53], и прочие. Выбор металла определяется множеством факторов, в том числе качеством интерфейса с подложкой, оптическим отражением и поглощением на используемых длинах волн, амплитудой генерируемой деформации, и подбором акустических импедансов [54]. В металлических преобразователях термоупругий механизм фотогенерации механических напряжений является определяющим [8] и единственным для генерации акустических фононов с периодом, превышающим время электрон-фононного взаимодействия (частоты в гигагерцовой области) [36]. Наличие аналитического описания для термоупругого механизма генерации [8; 9; 24] делает металлические опто-акустические преобразователи привлекательными для расчётов воздействия пикосекундных импульсов деформации на процессы и явления в исследуемых объектах. В наиболее часто используемых Al и Cr металлических преобразователях, для которых диффузия горячих электронов не играет определяющей роли [11], длительность генерируемого импульса деформации τ_0 можно с хорошей точностью оценить снизу с использованием только скорости звука в преобразователе v_t и глубины проникновения света в материал преобразователя ζ : $\tau_0 = 2\zeta/v_t$ [8], что делает определение генерируемых частот тривиальной задачей. Типичные импульсы деформации, генерируемые в металлических плёнках–опто-акустических преобразователях, имеют длительности $\tau_0 \sim 10$ пс и амплитуды $\epsilon_{\text{нач}} \lesssim 1 \cdot 10^{-3}$ [8; 54], что удовлетворяет нуждам большого количества приложений пикосекундной акустики и определяет популярность таких простых преобразователей. К тому же, использование кристаллических метал-

лических преобразователей с пониженной симметрией позволяет генерировать и сдвиговые импульсы деформации [15; 17].

В литературе есть примеры использования в качестве преобразователей тонких плёнок из чистых полупроводниковых материалов [9; 18; 30]. Тем не менее, полупроводниковые тонкоплёночные преобразователи применяются редко, и генерация импульсов деформации, как правило, осуществляется в приповерхностном слое полупроводникового материала подложки. Таким методом импульсы деформации генерировались, например, в GaAs [29; 31], Ge [42; 55] и Si [27].

Помимо простых преобразователей в виде тонких плёнок в последнее время активно используются опто-акустические преобразователи на основе гетероструктур, в том числе квантовых ям и сверхрешёток, что позволяет получить когерентные акустические фононы с особыми параметрами — высокими амплитудами, поперечной поляризацией и управляемыми частотами. Так, генерация рекордных амплитуд пикосекундной деформации, составляющих единицы процентов, достигалась в преобразователе с несколькими квантовыми ямами InGaN/GaN [40] и в сверхрешётке металл-диэлектрик SrRuO₃/SrTiO₃ [56]. Также было показано, что при генерации пикосекундных импульсов деформации за счёт пьезоэлектрического эффекта в преобразователе с несколькими квантовыми ямами InGaN/GaN можно управлять амплитудой и частотным составом генерируемых импульсов. Это достигалось за счёт приложения напряжения смещения и было продемонстрировано как для продольной деформации [39], так и для сдвиговой [57]. В работе [58] использовалась гетероструктура из двух слоёв Au, разделенных слоем оксида индия-олова, что обеспечило биосовместимость при гиперзвуковом исследовании биологических клеток и позволило применять пикосекундные импульсы деформации на границе твёрдое тело/жидкость. В качестве опто-акустических преобразователей также применялись и гомоструктуры, такие как p-n переход на основе GaN [38].

В единичных работах в качестве преобразователей применялись мультиферроики, в которых осуществлялась генерация как продольной [10], так и сдвиговой деформации [14], и исследовалась интересная физика, связанная с фазовыми переходами второго рода на примере BiFeO₃. В последние годы была продемонстрирована генерация импульсов деформации в чешуйках квазидвумерных материалов [43; 59; 60] и графене [61]. Однако такие преобразователи

в настоящее время широко не используются, в отличие от металлических плёнок и гетероструктур.

1.1.3 Временной профиль генерируемого импульса деформации

Фотогенерируемая деформация имеет как компоненту, локализованную в области генерации, уменьшающуюся по мере остывания материала, так и распространяющуюся компоненту (импульс) [9]. Временной профиль импульса деформации, т. е. функция $\varepsilon_{\text{нач}}(t)$, зависит от механизмов фотогенерации механических напряжений, параметров лазерного пучка и расположения области генерации. В случае, когда генерация происходит в плёнке-преобразователе на подложке (см. Рис. 1.2), генерируемый импульс деформации в $\varepsilon_{\text{нач}}(t)$ будет иметь области как положительной, так и отрицательной деформации, и в простейшем случае будет биполярным. Распространение импульса деформации не приводит к постоянным сдвигам атомов среды из положений равновесия. Поскольку смещение атомов определяется интегралом от деформации, то $\int \varepsilon_{\text{нач}}(t)dt = 0$. Возникновение биполярности импульса в процессе генерации легко описать на примере простого однородного плоскопараллельного преобразователя. Тогда испущенный импульс деформации складывается из импульса, распространяющегося в направлении $+z$, и импульса, распространявшегося в направлении $-z$ и отразившегося от интерфейса преобразователь/воздух со сменой знака [24]. Для импульсов деформации, сгенерированных за счёт термоупругого эффекта в тонких металлических преобразователях, профиль $\varepsilon_{\text{нач}}(t)$ имеет аналитическую форму [8; 9; 24]. Вид такого импульса деформации представлен на Рис. 1.3 зелёной кривой и на Рис. 1.4(a). За $t = 0$ взят момент времени, соответствующий середине импульса. Видно, что импульс биполярный, симметричный относительно $t = 0$, экспоненциально спадает в область положительных и отрицательных t . Длительность сгенерированного импульса определяется глубиной проникновения света в материал преобразователя и скоростью звука в нём $\tau_0 = 2\zeta/v_t$ и, как видно, лежит в пикосекундной области.

Важно отметить, что в реальном преобразователе область, в которой происходит генерация импульса деформации, будет уширена за счёт процессов диффузии. Речь идёт, во-первых, о диффузии фотовозбуждённых электронов, которые

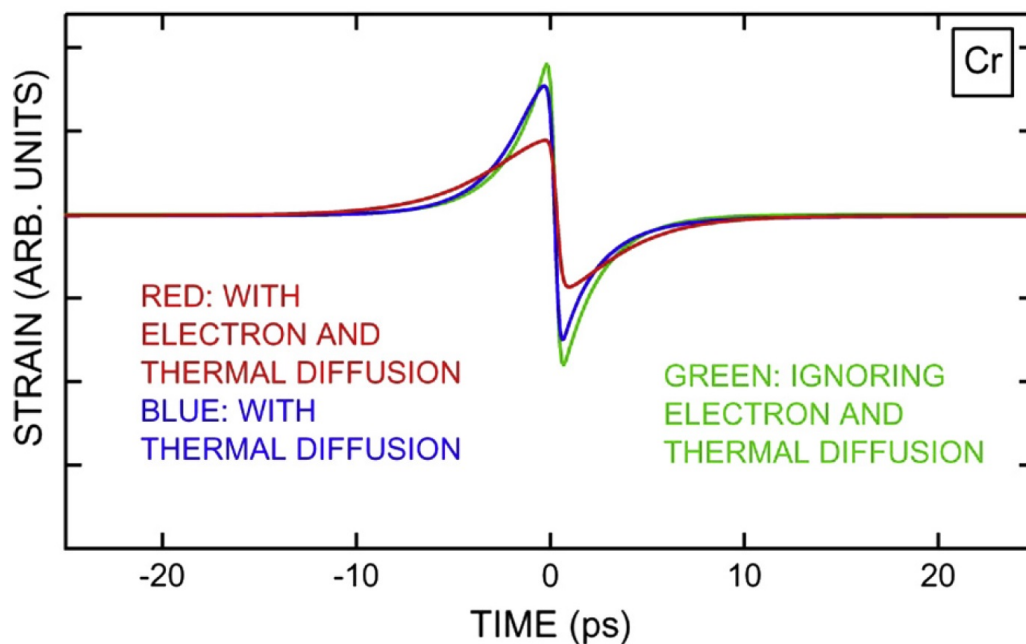


Рисунок 1.3 — Рассчитанные формы импульса деформации, генерируемого в хроме, демонстрирующие влияние диффузии (картинка взята из [24] и [11]). Зелёной кривой показан импульс деформации без учёта диффузии, синей — с учётом диффузии тепла, красной — с учётом как диффузии тепла, так и диффузии горячих электронов.

будут покидать область генерации, определяемую глубиной проникновения света, и генерируемый импульс будет удлиняться, становиться асимметричным и сглаживаться. Если электрон-фононное взаимодействие велико, то фотовозбуждённые электроны быстро передадут энергию решётке и термализуются с ней, из-за чего область генерации термоупругого напряжения практически совпадает с глубиной проникновения света ζ . Материалы преобразователя с высоким значением электрон-фононного взаимодействия — это, например, металлы Ni [11], Cr [11], Co [62]. С другой стороны, если электрон-фононное взаимодействие невелико, то электроны могут диффундировать достаточно далеко от области генерации прежде, чем будет рождён фонon. Такая ситуация наблюдалась в таких металлах, как Cu [49] или Au [48], в которых расстояние, на которое диффундируют горячие электроны, превосходит глубину проникновения света на порядок. Влияние электронной диффузии на профиль генерируемого импульса деформации продемонстрировано на Рис. 1.3 на примере плёнки Cr с высоким электрон-фононным взаимодействием (красная кривая). Видно, что даже для Cr диффузия горячих электронов существенно уменьшает амплитуду и увеличивает длительность импульса в \sim полтора раза.

Также значение имеет диффузия тепла, тоже приводящая к «размытию» области генерации в пространстве. Поскольку скорость термической диффузии

ниже скорости звука, определяющей длительность импульса в первом приближении, то её влияние приводит к незначительному уширению генерируемого импульса деформации, сглаживанию его временного профиля и возникновению асимметрии формы $\varepsilon_{\text{нач}}(t)$ (см. синюю кривую на Рис. 1.3).

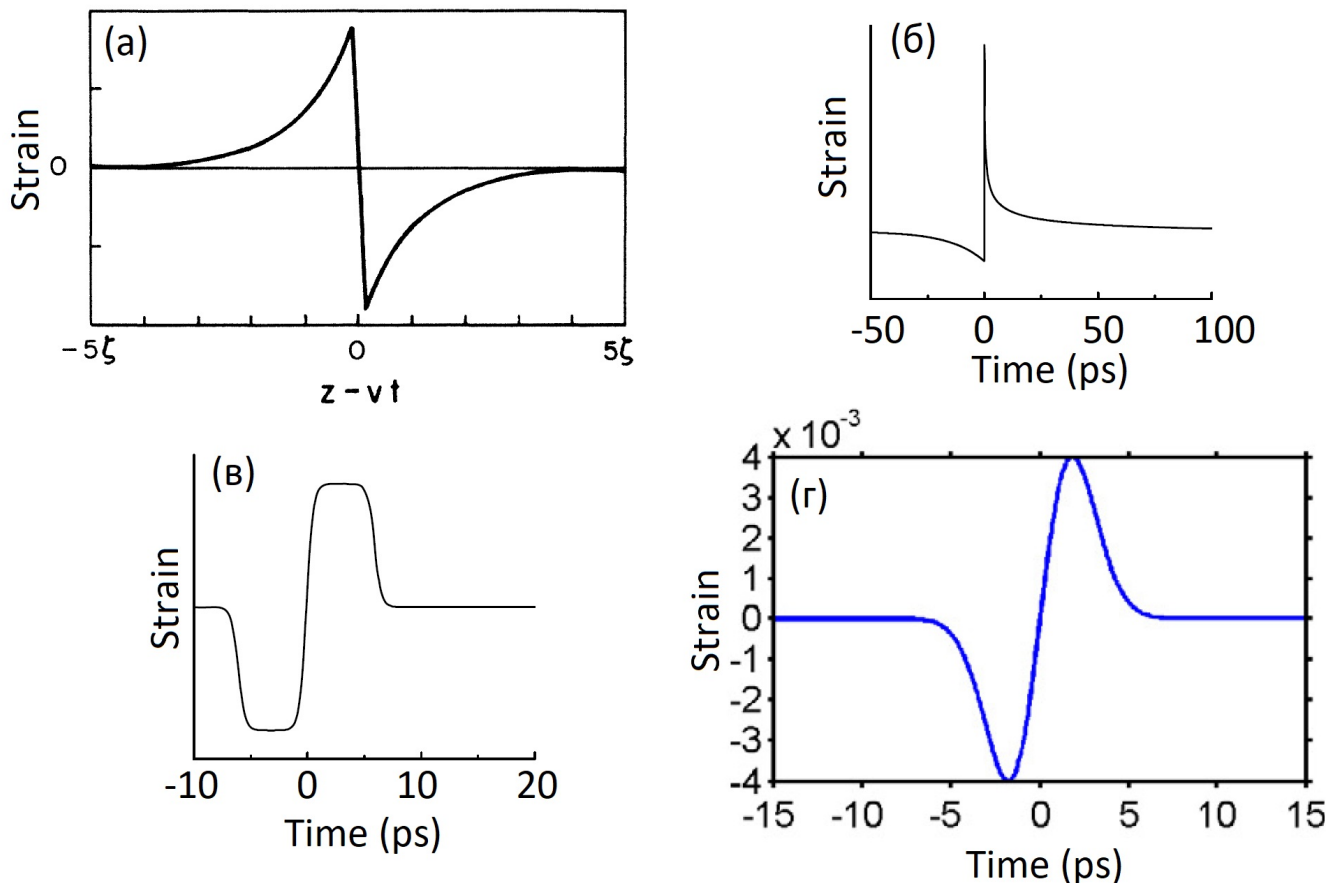


Рисунок 1.4 — Формы генерируемых импульсов деформации, используемые исследователями в расчётах. (а) Аналитическая форма, состоящая из двух спадающих экспонент, полученная в работе [9]. По оси абсцисс отложена пространственная длина импульса в единицах ζ . (б) Существенно асимметричная форма импульса, генерируемого в GaAs за счёт сверхзвукового расширения электрон-дырочной плазмы, рассчитанная в работе [29]. (в) Упрощённая форма импульса деформации, генерируемого в плёнке Al толщиной 30 нм, состоящая из двух прямоугольных сегментов, сглаженных для применения в численных расчётах, используемая в работе [29]. (г) Форма импульса деформации в виде производной функции Гаусса, используемая для расчётов сильных нелинейных акустических эффектов в работе [54].

Таким образом, на профиль генерируемого импульса деформации даже при рассмотрении только термоупругого эффекта и изотропного тонкоплёночного преобразователя оказывает влияние множество факторов. Так, например, за счёт механизма сверхзвукового расширения электрон-дырочной плазмы [29] форма генерируемого импульса деформации оказывается существенно несимметричной (см. Рис. 1.4(б)). Наиболее существенными параметрами биполярного импульса

деформации, используемого для инъекции в исследуемый объект (Рис. 1.2), являются его длительность, определяющая частотный состав, и амплитуда. Как будет показано в следующем параграфе 1.2, прочие особенности формы импульса деформации нивелируются при его распространении через подложку [12].

Часто для описания профиля генерируемого импульса деформации используется вид «ступенек» противоположного знака, как в работах [29; 46] (см. Рис. 1.4(в)). Поскольку начальная форма импульса деформации часто используется для численных расчётов, то для хорошей сходимости численных методов необходимо избегать областей с высокой производной $d\varepsilon_{\text{нач}}(t)/dt$. Поэтому очень часто в качестве начальной формы импульса деформации используется производная от функции Гаусса (см. Рис. 1.4(г)), и такой подход успешно зарекомендовал себя в многочисленных работах по пикосекундной акустике [12; 19; 54; 63—66].

На форму импульса деформации, испущенного из опто-акустического преобразователя, также окажет влияние интерфейс с подложкой. Коэффициент отражения \mathcal{R} импульса деформации от интерфейса зависит от акустических импедансов $Z_i = \rho_i v_i$ двух материалов, и в одномерном случае выражается как:

$$\mathcal{R}_{12} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2}, \quad (1.5)$$

где импульс деформации распространяется из среды «1» в среду «2». Если акустические импедансы Z материала преобразователя и материала подложки отличаются, то будет происходить частичное отражение импульса деформации от интерфейса назад в преобразователь. Отражённый импульс деформации пройдет через толщину преобразователя d и отразится вновь на интерфейсе преобразователь/воздух, обладающим коэффициентом отражения $\mathcal{R} = -1$, в результате чего форма отражённого импульса поменяет знак на противоположный. Преодолев двойную толщину преобразователя, отражённый импульс снова подойдет к интерфейсу преобразователь/подложка через время $t = 2d/v$. Таким образом, при несогласованных импедансах преобразователя и подложки, будет испущена последовательность постепенно затухающих импульсов деформации (см. Рис. 1.6(а)).

1.2 Особенности распространения пикосекундных импульсов деформации через кристаллические среды

Детектирование генерируемых импульсов деформации можно производить со стороны преобразователя, наблюдая импульсы, отражённые от интерфейса преобразователь/подложка [9; 11; 17]. Тем не менее, в пикосекундной акустике область генерации импульсов деформации, в которой происходит лазерно-индуцированный нагрев и фотовозбуждение различных процессов в материале, и область взаимодействия импульсов деформации с исследуемым объектом (см. Рис. 1.2), часто оказывается удобным разнести в пространстве. Благодаря малости скорости звука по сравнению со скоростью света, процессы оптической генерации и детектирования разносятся также и во времени. Поэтому для акустической характеристики или исследования воздействия импульсов деформации на образец, используют импульсы, прошедшие через интерфейс преобразователь/подложка. Тогда, прежде чем достигнуть исследуемого объекта, импульс деформации должен преодолеть толщину подложки, составляющую, как правило, сотни микрон (Рис. 1.2).

Распространение волнового пакета акустических фононов (импульса деформации) через кристаллическую подложку сопровождается процессами рассеяния, дисперсии фононов, дифракции волнового пакета и акустическими нелинейностями. Рассмотрение распространения импульса деформации в пикосекундной акустике базируется на решении волнового уравнения, дополненном вкладом от указанных выше эффектов [46; 54]. Большая часть задач в пикосекундной акустике рассматривает продольные импульсы деформации, распространяющиеся вдоль высокосимметричного направления подложки, параллельно нормали к опто-акустическому преобразователю z . Также, поскольку размеры лазерного пятна (десятки-сотни микрон) существенно превышают толщину преобразователя (десятки-сотни нанометров), волновые вектора генерируемых акустических фононов k_p оказываются практически параллельны направлению z , что позволяет свести задачу к одномерной. При этом из рассмотрения упускаются эффекты дифракции, приводящие к расплыванию акустического пакета в латеральной плоскости при распространении. Дифракция оказывает существенное влияние на распространение импульса деформации через подложки субмиллиметровой толщины только если размер лазерного пятна,

возбуждающего опто-акустический преобразователь, сравним с длиной волны фононов (<1 мкм) в генерируемом волновом пакете импульса деформации [54; 67; 68]. Исключение эффекта дифракции эквивалентно рассмотрению импульсов деформации с плоским фронтом и в приближении ближнего поля [68]. Уравнение, описывающее распространение импульса деформации через кристаллическую подложку, называют уравнением Кортевега–де Фриза–Бургерса, и оно записывается в виде [12; 54]:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -\beta \frac{\partial^3 \varepsilon}{\partial \xi^3} + \frac{\eta}{2\rho} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \xi^2} - \frac{C_{\text{нл}}}{2\rho v_s} \varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi} \quad (1.6)$$

Здесь v_s — скорость продольного звука в подложке, $\xi = z - v_s t$ — координата, движущаяся с импульсом деформации, β — параметр акустической дисперсии, η — параметр акустической вязкости, $C_{\text{нл}}$ — эффективный нелинейный акустический параметр, отрицательный в большинстве кристаллов. Уравнение (1.6) — нелинейное уравнение в частных производных, и не имеет аналитических решений в общем случае. В пикосекундной акустике оно решается численно [54; 69; 70]. Ниже каждый из входящих в уравнение (1.6) вкладов рассмотрен отдельно.

1.2.1 Влияние дисперсии акустических фононов

Первый член в правой части уравнения (1.6), содержащий третью производную деформации по координате, описывает дисперсию акустических фононов. Известно [71], что при приближении длин волн фононов к величине постоянной решётки, их групповая скорость (скорость звука) начинает зависеть от частоты фонона ω_{k_p} : $v_s = \partial \omega_{k_p} / \partial k_p$. На Рис. 1.5 приведены дисперсионные зависимости $\omega_{k_p}(k_p)$ для акустических фононов в сапфире [001]Al₂O₃ [72] — часто используемом материале для подложек в пикосекундной акустике [12; 13; 46; 54]. Длины волн фононов, образующих импульсы деформации в пикосекундной акустике, составляют десятки нанометров, и таким образом охватывают сотни периодов кристаллической решётки. Соответствующая часть фононной ветви выделена красным на Рис. 1.5. Поэтому, хотя учёт фононной дисперсии необходим в пикосекундной акустике, он делается приближённо, путём добавления к зависимости частоты от волнового вектора нелинейного слагаемого $\omega_{k_p} = v_s k_p - \beta k_p^3$ [13; 46]. Учёт дисперсии такого вида приводит к первому слагаемому в уравнении (1.6).

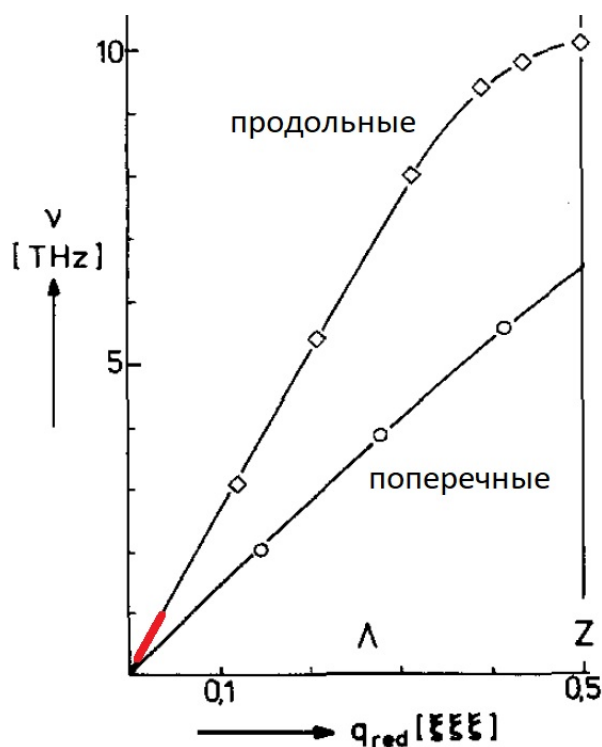


Рисунок 1.5 — Дисперсионные ветви акустических фононов сапфира Al_2O_3 в направлении $[001]$, измеренные в работе [72] при помощи неупругого рассеяния нейтронов. Красным выделена часть ветви продольных акустических фононов, образующих типичные пикосекундные импульсы деформации.

Как видно по Рис. 1.5, с увеличением частоты скорость звука падает, что приводит к частотному расслоению импульса деформации — так называемому «чирпу», в результате которого высокочастотные компоненты импульса оказываются в его хвостовой части, а низкочастотные компоненты остаются в ведущей части (Рис. 1.6(б)). Данное явление наблюдалось в пикосекундной акустике при низких температурах, при которых невелико влияние вязкости (см. параграф 1.2.2). В работах [13; 73] «чирп» наблюдался в линейном режиме, в том числе для поперечных фононов [73], и был теоретически описан в [54]. Возникновение дисперсионного «хвоста» импульса также наблюдалось в нелинейной акустике [12; 54; 63].

1.2.2 Влияние акустической вязкости

Второй член в правой части уравнения (1.6) описывает акустическую вязкость, и включает вторую частную производную деформации по координате.

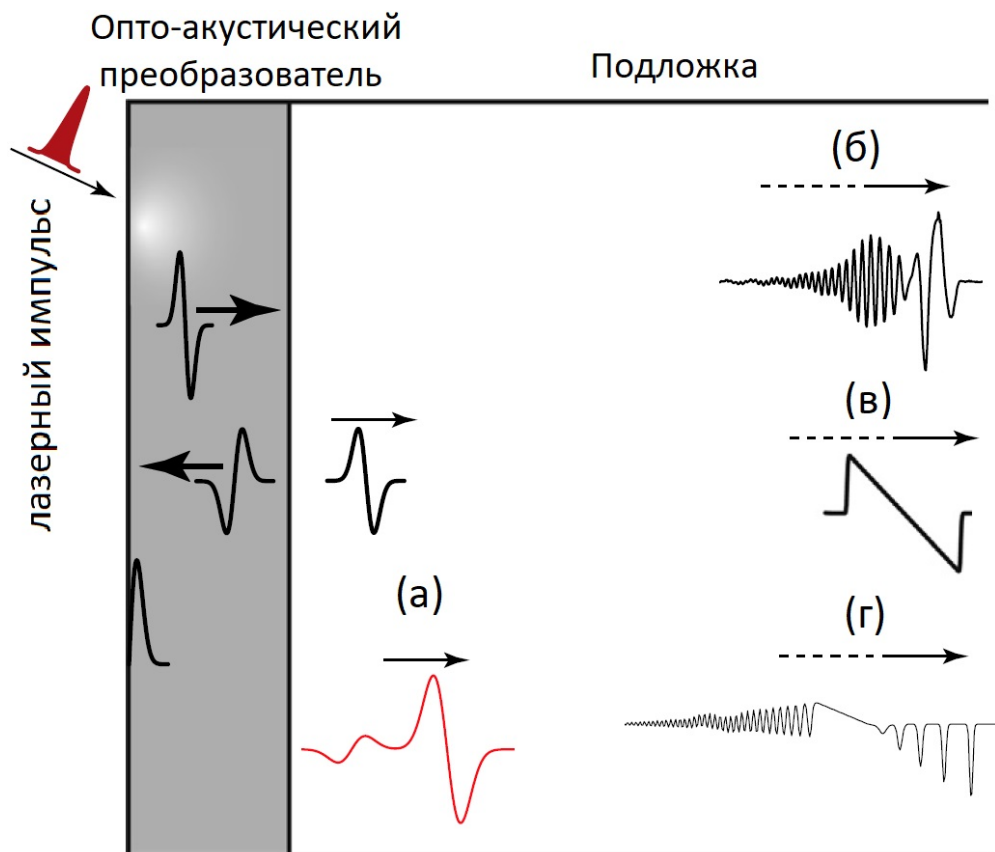


Рисунок 1.6 — (а) Импульс деформации, испущенный в подложку из преобразователя без учёта переотражений (чёрная кривая [54]) и с их учётом (красная [63]). (б) Оптический отклик на импульс деформации невысокой амплитуды, прошедший через подложку и подвергшийся «чирпу» [73]. (в) Импульс деформации высокой амплитуды, прошедший через подложку с высоким акустическим затуханием. Видно возникновение ударного фронта и «N-формы» [54]. (г) Импульс деформации высокой амплитуды, прошедший через подложку с низким акустическим затуханием. Видно образование акустических солитонов наряду с эффектом «чирпа» [12].

Акустическое затухание связано с процессами рассеяния фононов, составляющих пикосекундный импульс: рассеяние фононов на тепловых фононах, рассеяние на дефектах кристалла, рассеяние на носителях заряда и других квазичастицах, поверхностное рассеяние на интерфейсах [74]. Однако для большинства задач пикосекундной акустики оказывается достаточным учёт акустического затухания как вязкости (закон Стокса). Тогда затухание звука пропорционально квадрату частоты, что эквивалентно введению динамической вязкости η [54].

Введение вязкости в уравнение (1.6) приводит к уменьшению амплитуды импульса деформации по мере распространения, причем спектральная амплитуда более высоких частот затухает сильнее. Это приводит к «замыванию» резких краёв и небольшому удлинению импульса деформации. По этой же причине, при наличии высокого затухания оказывается невозможным детектировать эффекты, связанные с дисперсией (параграф 1.2.1), поскольку возникающий

в результате эффекта «чирпа» высокочастотный «хвост» импульса деформации затухает гораздо сильнее, чем основная часть импульса [54].

Важной особенностью акустического затухания является его сильная зависимость от температуры, как видно на примере сапфира [75; 76]. По этой причине любые эксперименты пикосекундной акустики, ставящие своей целью создание или детектирование высокочастотных деформаций, или требующие повышенного внимания к форме генерируемого импульса деформации (как в случае с «чирпированными» импульсами) проводятся при температурах менее 100 К [12; 13; 46; 54; 63; 73]. Таким образом, при комнатной температуре и в случае пространственного разделения областей фотогенерации импульсов деформации и их детектирования на расстояние, превышающее единицы микрон, использование высокочастотных (~ 1 ТГц) импульсов деформации с достаточно высокой амплитудой оказывается недостижимым.

1.2.3 Влияние нелинейных акустических эффектов

Последний член в правой части уравнения (1.6) содержит квадратичную нелинейность $\varepsilon \cdot \partial\varepsilon/\partial\xi$. Происхождение нелинейных эффектов при распространении импульса деформации связано, в первую очередь, с ангармонизмом ядерного потенциала, определяемого взаимодействием ионных остовов в узлах кристаллической решётки. Нелинейные упругие эффекты высоких порядков описываются нелинейными упругими постоянными [77], и ангармонизм ядерного потенциала описывается упругими постоянными третьего порядка, а влияние направления распространения описывается комбинацией упругих постоянных второго порядка. Эффективный нелинейный упругий параметр $C_{\text{нл}}$, используемый в уравнении (1.6), описывает ангармонизм ядерного потенциала [54].

Нелинейное слагаемое в уравнении (1.6) приводит к зависимости скорости распространения от величины локальной деформации. Поскольку нелинейный параметр $C_{\text{нл}}$ в большинстве материалов отрицателен, ведущая часть биполярного импульса деформации, содержащая деформацию сжатия $\varepsilon < 0$, имеет скорость выше скорости звука, а задняя часть импульса деформации $\varepsilon > 0$ имеет скорость ниже скорости звука. Это приводит к удлинению импульса деформации при распространении и формированию ударного фронта за счёт того, что область

импульса с более высоким значением ε «набегает» на область импульса, с более низким значением ε . В итоге, форма импульса деформации преобразуется к так называемой N-форме (см. Рис. 1.4(в)). Для формирования ударного фронта необходимо, чтобы нелинейность превосходила влияние вязкости (численный критерий был получен в книге [78]), что выполняется при комнатной температуре для часто-используемых диэлектрических подложек [75].

При низком уровне затухания возможно формирование акустических солитонов — отдельных монополярных импульсов деформации, распространяющихся быстрее скорости звука и не взаимодействующих друг с другом [12; 46; 54; 63]. Последовательность акустических солитонов видна на Рис. 1.6(г) в ведущей части импульса: передний ударный фронт разделяется на последовательность солитонов, число которых определяется амплитудой деформации в импульсе, а задний ударный фронт подвергается эффекту дисперсионного «чирпа» (см. параграф 1.2.1). Акустическая вязкость эффективно разрушает солитоны, поэтому возникновение солитонов наблюдается только при низких температурах. Описанные здесь акустические солитоны образуются при балансе акустической дисперсии и нелинейных эффектов. Также можно заметить, что если в уравнении (1.6) исключить слагаемое, описывающее акустическое затухание, то оно преобразуется в классическое уравнение Кортевега–де Фриза, имеющее аналитические решения в виде отдельных волн-солитонов [12; 46]. Стоит отметить, что длительность акустических солитонов может достигать долей пикосекунды [54].

1.3 Оптическое детектирование пикосекундных импульсов деформации

После распространения через подложку, с учётом оговоренной в предыдущем параграфе 1.1.3 эволюции формы, импульс деформации попадает в исследуемый объект (см. Рис. 1.2). При изучении механической подсистемы материала при помощи импульсов деформации или при исследовании параметров самих импульсов необходимо уметь детектировать импульсы деформации.

Поскольку в пикосекундной акустике импульсы деформации создаются при помощи коротких лазерных импульсов, естественным выбором методики детектирования являются оптические методы, так как это позволит применять методику накачки-зондирования для получения субпикосекундного временного

разрешения. Стоит, однако, отметить, что в последнее время становится возможным и электрическое детектирование импульсов деформации за счёт модуляции проводимости через контакт Шоттки, как продемонстрировано для GaAs/Au в работе [66], или через полупроводниковую сверхрешётку со слабой связью между потенциальными ямами, как показано для GaAs/AlAs сверхрешётки [6; 79].

Оптические методики детектирования импульса деформации основаны на двух основных подходах: либо за счёт изменения диэлектрической проницаемости, т. е. фотоупругом эффекте [9; 73], либо за счёт изменения условий интерференции света при движении интерфейсов и поверхности (интерферометрия) [12; 80]. Использование фотоупругого эффекта позволяет получить информацию о временной зависимости как величины деформации, достигшей исследуемого материала, так и сдвигов интерфейсов, которых достигают лазерные импульсы. Интерферометрические методы требуют настройки интерферометра, одним из зеркал которого выступает сам исследуемый объект, более точны, позволяют детектировать временную зависимость сдвигов интерфейсов, в первую очередь границы «исследуемый объект/воздух».

1.3.1 Фотоупругий эффект

Фотоупругий эффект представляет собой модуляцию диэлектрической проницаемости, вызванную присутствием деформации в среде [81]. Фотоупругий эффект описывает линейные изменения тензора диэлектрической проницаемости $\hat{\epsilon}$, вызванные тензором упругих деформаций $\hat{\epsilon}$, и записывается в виде [24]:

$$\Delta \hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \Delta \epsilon_1 \\ \Delta \epsilon_2 \\ \Delta \epsilon_3 \\ \Delta \epsilon_4 \\ \Delta \epsilon_5 \\ \Delta \epsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathcal{P}_{11} & \mathcal{P}_{12} & \mathcal{P}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \mathcal{P}_{12} & \mathcal{P}_{11} & \mathcal{P}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \mathcal{P}_{12} & \mathcal{P}_{12} & \mathcal{P}_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathcal{P}_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{P}_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mathcal{P}_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} = \hat{\mathcal{P}} \hat{\epsilon} \quad (1.7)$$

Развёрнутая форма тензора $\hat{\mathcal{P}}$ представлена здесь для изотропного случая. Здесь использована нотация Фойгта для записи симметричных тензоров 2-го и 4-го ран-

га [81]. В такой нотации производится следующее переобозначение индексов: «1» — xx , «2» — yy , «3» — zz , «4» — $yz=zy$, «5» — $xz=zx$, «6» — $xy=yx$.

Коэффициенты связи между тензорами $\Delta\hat{\epsilon}$ и $\hat{\epsilon}$ формируют тензор фотоупругости $\hat{\mathcal{P}}$ — симметричный тензор 4 ранга. Стоит отметить, что даже в изотропном случае, тензор фотоупругости имеет 2 независимые компоненты \mathcal{P}_{11} и \mathcal{P}_{12} , а $\mathcal{P}_{44} = (\mathcal{P}_{11} - \mathcal{P}_{12})/2$. Изменение тензора диэлектрической проницаемости вследствие продольной деформации, распространяющейся вдоль нормали, то есть ϵ_3 , определяется двумя коэффициентами: \mathcal{P}_{11} , и \mathcal{P}_{12} .

Выражение (1.7) служит определением физической величины $\hat{\mathcal{P}}$, которая в настоящей диссертации именуется тензором фотоупругости. В литературе в настоящий момент есть путаница в именовании тензора, описывающего влияние деформаций на оптические свойства среды. Так, часто используется другой тензор, связывающий $\hat{\epsilon}$ и изменение оптической индикатрисы $\Delta\hat{\epsilon}^{-1}$ [70; 82], который также называют «тензором фотоупругости». Стоит отметить работу [83], где рассматриваются оба способа задать тензор, описывающий фотоупругий эффект, и связь между ними.

При применении к системам с тонкими плёнками, латеральные размеры которых значительно превышают толщину, в литературе используется эффективная фотоупругая постоянная $P = p + iq$, которая по определению задает изменение показателя преломления $N = n + ik$ за счёт действия деформации в линейном приближении [9; 11; 24; 30; 35]:

$$\Delta N = \frac{dN}{d\epsilon} \cdot \epsilon = P \cdot \epsilon \quad (1.8)$$

Действительная часть эффективной фотоупругой постоянной p описывает изменение показателя преломления n , а мнимая q — оптического поглощения k , вызванные присутствием деформации.

Фотоупругие коэффициенты являются частотно-зависимыми [81; 84]. Фотоупругий эффект проявляется сильнее для таких энергий фотона, которые лежат ближе к особенностям электронных зон или отдельных электронных переходов материала [81; 85], поскольку именно вблизи таких особенностей оптические свойства более чувствительны к модификациям электронной структуры. В случае с фотоупругим эффектом, такие модификации вызваны воздействием деформации. В полупроводниках, например, высокие значения фотоупругих постоянных достигаются при энергии фотонов вблизи запрещённой зоны и определяются изменением её ширины за счёт деформации [85]. Типичные значения величин p и

q вдали от особенностей электронной структуры составляют единицы [11; 35]. Величина эффективной упругой постоянной P , как правило, определяется деформационным потенциалом, однако часто для объяснения фотоупругости в твёрдых телах требуются более сложные модели [86].

1.3.2 Детектирование импульсов деформации за счёт изменения оптического отражения

Детектирование пикосекундного импульса деформации за счёт фотоупругого эффекта чаще всего осуществляется при помощи измерения величины оптического отражения лазерного импульса зондирования от границы «детектирующая плёнка/воздух». Если исследуется воздействие импульсов деформации на исследуемый объект, то данный материал и будет выступать в роли детектирующей плёнки. Величина оптического отражения меняется вследствие модуляции диэлектрической проницаемости ϵ приходящим импульсом деформации. Типичный вид фотоупругого отклика на импульс деформации показан на Рис. 1.7(a). В редких экспериментах использовалось измерение оптического пропускания, модулируемое за счёт фотоупругого эффекта [87], однако измерение оптического отражения не ограничено использованием прозрачных материалов и удобнее в экспериментальной реализации, поскольку в пикосекундной акустике возбуждение импульса деформации производится с обратной стороны подложки.

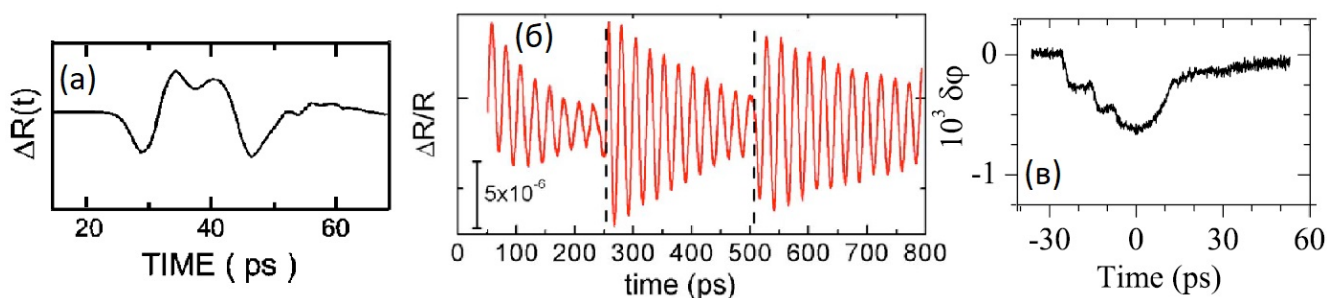


Рисунок 1.7 — Различные методы оптического детектирования импульсов деформации. (а) Детектирование импульсов деформации после прохождения через Si подложку по изменению оптического отражения вследствие фотоупругого эффекта в плёнке Al толщиной 24 нм авторами [46]. (б) Детектирование бриллюэновских осцилляций по отражению от GaAs со ступенчато изменяющимся по глубине уровнем легирования авторами [88]. (в) Детектирование солитонов в импульсе деформации, прошедшем через сапфировую подложку, по изменению фазы при интерферометрии авторами [12].

Вывод выражения, описывающего изменение отражения $\Delta R(t)$, проведен, например, в [24] или в [89]. Выражение получено при следующих приближениях:

- Материал детектирующей плёнки оптически и акустически изотропен,
- Распространение света и гиперзвука одномерно,
- Возмущение диэлектрической проницаемости мало: $\Delta\epsilon \ll \epsilon$,
- Отсутствуют акустические потери и дисперсия фононов и фотонов в детектирующей плёнке,
- Частоты фононов малы по сравнению с частотами фотонов,
- Взаимодействия света и звука с веществом детектирующей плёнки описывается линейными уравнениями,
- Воздействие света лазерного импульса на сам импульс деформации (вследствие, например, процессов рассеяния) пренебрежимо мало,
- Частотный состав лазерного импульса достаточно узок, чтобы использовать независимые от длины волны оптические константы,
- Длительность лазерного импульса достаточно велика, чтобы различные компоненты отражённого света могли когерентно интерферировать.

И с данными приближениями выражение для $\Delta R(t)$ записывается в виде [24]:

$$\frac{\delta R(t)}{R_0} = 2Re \left[\frac{\delta r(t)}{r_0} \right] = 2Re \left[\frac{4ikN}{1 - N^2} P \int_0^\infty \varepsilon(z', t) e^{2ikNz'} dz' + 2iku(t) \right] \quad (1.9)$$

где r — амплитудный коэффициент отражения, содержащий информацию об амплитуде и фазе отклика. Два слагаемых в уравнении (1.9) описывают два вклада в изменение отражения, первое — от деформации ε и фотоупругого эффекта P , второе — от изменения условия интерференции в детектирующей плёнке из-за сдвига атомов на интерфейсах $u(t)$. Такое смещение определяется как интеграл от деформации $u(t) = \int \varepsilon(t, z') dz'$, и, пока импульс деформации находится в толще подложки, равно нулю. Отличный от нуля вклад возникает, когда импульс деформации достигает границы «детектирующая плёнка/воздух». Прохождение импульса деформации через оба интерфейса («детектирующая плёнка/подложка» и «детектирующая плёнка/воздух») изменит позиции этих границ по координате z и, следовательно, мгновенное значение толщины плёнки. Как следствие, изменится интерференция света, отражённого от этих двух границ.

Рассмотрим первое слагаемое в уравнении (1.9). Если подставить в него временной профиль импульса деформации $\varepsilon(z, t)$, то данный вклад сам разобьётся на два слагаемых. Так, если использовать аналитическое выражения для $\varepsilon(z, t)$,

генерируемого за счёт термоупругого эффекта [9], то первое слагаемое в уравнении (1.9) разобьётся на «короткоживущий вклад» и «осциллирующий вклад» [24]. Первый определяет изменение отражения, связанное с прибытием импульса деформации к границе «детектирующая плёнка/воздух». Второй вклад, имеющий осциллирующий характер, связан с интерференцией части лазерного импульса, отражённого от границы «детектирующая плёнка/воздух», и части лазерного импульса, отражённого от движущегося фронта импульса деформации, и носит название бреллюэновских осцилляций [7; 24]. Для успешного детектирования бреллюэновских осцилляций необходимо, чтобы величина оптического поглощения в материале была невелика (глубина проникновения света была больше периода осцилляции). Бреллюэновские осцилляции активно используются для детектирования импульса деформации и получения информации об упругих свойствах материала [7; 53; 58; 61; 88] (см. Рис. 1.7(б)). Однако при детектировании импульсов деформации за счёт отражения от металлических детектирующих плёнок, осциллирующий вклад не наблюдается в фотоупругих откликах вследствие малой глубины проникновения света в металл [29; 46; 54] (Рис. 1.7(а)).

1.3.3 Другие методы оптического детектирования импульсов деформации

Детектирование изменения отражения ΔR несёт в себе информацию об изменении амплитудной части отклика Δr , но упускает информацию о фазе, как видно из уравнения (1.9). Интерферометрические методы детектирования импульса деформации основаны на определении изменения фазы фотонов, отражённых от поверхности детектирующей плёнки [24]. Одной из основных причин изменения фазы в пикосекундной акустике является сдвиг свободной границы детектирующей плёнки при распространении в ней импульса деформации, что уменьшает длину пути света, отражённого от этой границы. Интерферометрические методы обладают крайне высокой чувствительностью, позволяя детектировать сдвиги интерфейсов на фемтометровой шкале. Для демонстрации возможностей интерферометрии, можно вспомнить детектор гравитационных волн, основанный на модифицированном интерферометре Майкельсона [90], позволивший детектировать смещение $\sim 10^{-19}$ м. В пикосекундной акустике чаще всего применяется схема интерферометра Саньяка, описанная, например, в [80].

Хотя такие методы в основном чувствительны к сдвигу внешней границы образца (последнее слагаемое в уравнении (1.9)), однако для прозрачного материала могут нести в себе и информацию о фотоупругом эффекте (первое слагаемое в уравнении (1.9)) [24]. Типичный вид отклика при интерферометрической методике измерения показан на Рис. 1.7(в) для случая детектирования последовательности солитонов [12].

В работе [19] также показано, что импульсы деформации могут детектироваться не только за счёт изменения отражения, но и за счёт изменения поворота плоскости поляризации падающего линейно поляризованного лазерного импульса зондирования. Также авторами [19] получено выражение, описывающее дополнительное вращение плоскости поляризации, вызванное импульсом деформации.

Ещё одним методом оптического детектирования импульсов деформации является дефлектометрия [91]. Методика основана на том, что смещение поверхности образца, вызванное локализованным в латеральной плоскости импульсом деформации, образует «холм» или «впадину», что приводит к изменению угла отражения падающего луча света.

1.4 Применения пикосекундной акустики

Область применения пикосекундных импульсов деформации, представляющих собой волновые пакеты когерентных акустических фононов, в настоящее время неуклонно расширяется. Это обусловлено, во-первых, особым характером воздействия таких импульсов на вещество: пакеты акустических фононов являются способом воздействовать в первую очередь на механическую подсистему материала. Во-вторых, частоты фононов, генерируемых в пикосекундной акустике, достигают единиц терагерц, что обеспечивает пикосекундное разрешение во времени для исследуемых процессов. Также, поскольку акустические фононы таких частот распространяются со скоростью, незначительно отличающейся от скорости звука, в твёрдом теле импульс деформации имеет длину порядка $v \cdot \tau \sim 10$ нм, обеспечивая пикосекундной акустике нанометровое пространственное разрешение по глубине. Также, в пикосекундной акустике, как правило, применяется схема, в которой область генерации импульсов деформации и ис-

следуемый объект разнесены в пространстве (см. Рис. 1.2), таким образом тепло, возникшее в процессе генерации, также не оказывает воздействия на исследуемый объект. В-третьих, методы пикосекундной акустики позволяют генерировать импульсы деформации различных поляризаций [9; 15; 73], в том числе поверхностные акустические волны (SAW) [22], что расширяет возможные приложения.

1.4.1 Характеризация механических свойств материалов на нанометровых масштабах

Приложения пикосекундной акустики можно разделить на две группы. Первая — более обширная — предполагает использование пикосекундных импульсов деформации для характеристики механических свойств различных материалов, в том числе механических дефектов, с нанометровым пространственным разрешением. Возможности гиперзвука для характеристики твёрдых объектов являются во многом расширением применений лазерно-генерируемого ультразвука [92]. Так, импульсы продольной деформации пикосекундной длительности использовались для профилирования полупроводников по глубине с нанометровым разрешением, то есть была реализована акустическая наноскопия. Авторы [93] при помощи пикосекундной акустики исследовали концентрацию дефектов в толще GaAs. В своей работе, авторам удалось получить данные профили концентрации дефектов с разрешением ~ 50 нм для образцов с различным временем отжига и провести сравнение. В другой работе [94] были получены профили распределения дефектов, созданных в кристалле алмаза ионной имплантацией. При помощи пикоакустического исследования, авторы определили изменения оптических постоянных алмаза, вызванное появлением вакансий при повреждении ионным пучком. Также пикосекундные импульсы деформации применялись для изучения фотоупругого взаимодействия в отдельных квантовых ямах GaN/(Al,Ga)N [95]. Импульсы гиперзвука использовались также для профилирования пористых плёнок прозрачных материалов [96], что позволило определить вариацию среднего размера пор по толщине. В нескольких работах изучалась связь механизмов генерации пикосекундных импульсов деформации (см. пункты 1.1.1(А)-1.1.1(Б)) с изменением кристаллической решётки и

появлением зарядового упорядочения в термически-индуцированных фазовых переходах первого [97] и второго рода [98].

Использование микронных лазерных пятен для генерации пикосекундных импульсов деформации делает возможным построение двух- и трёхмерных карт распределения механических свойств материала, где разрешение по глубине определяется длительностью импульса деформации (десятки нанометров), а в латеральной плоскости — фокусировкой лазерного луча (единицы микрон). Так, в серии экспериментов [53] авторы использовали пикосекундные импульсы деформации для акустической наноскопии соединений, сжатых в камере с алмазной наковальней до давлений несколько десятков ГПа. Исследовались образцы воды и аргона в твёрдом состоянии при нескольких значениях давления. В эксперименте детектировалось изменение частоты гиперзвука при прохождении через толщу образца. Это позволило авторам [53] наблюдать неоднородности механических свойств по глубине материала с субмикронным разрешением и определить возникающие межфазные границы. В последние годы, визуализирующие возможности акустической наноскопии всё чаще используются для построения акустических изображений внутренней структуры биологических клеток [58; 99; 100], в том числе раковых клеток человека [58] и стволовых клеток [100].

Ещё одним приложением пикосекундной акустики как средства характеристики является изучение характера связи тонких плёнок с подложкой. Анализ основан на том, что собственные частоты вибраций отличаются для плёнки, плотно прилегающей к подложке за счёт «сильных» ковалентных связей, и для плёнки, лежащей практически свободно, за счёт более слабых связей Ван-дер-Ваальса [101]. Такой подход позволил авторам [102] определить частотный состав акустических фононов в чешуйках InSe различной толщины, покрытых слоем нитрида бора. На основании этих результатов, авторы в своей следующей работе [60] смогли построить карту, показывающую степень прилегания слоя InS к сапфировой подложке и обнаружить «пузыри» — области, где интерфейс подложки и чешуйки был нарушен. Латеральные размеры таких областей лежали в микрометровой области. Такой же подход применялся авторами [59] к чешуйкам MoSe₂ и WSe₂ на кремниевых подложках для определения упругих параметров квазидвумерных слоёв.

Пикосекундная акустика позволяет получить информацию о механизмах взаимодействия высокочастотных акустических фононов с электронными возбуждениями, исследовать нелинейные упругие свойства твёрдых тел, механизмы

рассеяния фононов, их отражения от границ раздела. Поскольку пикосекундная акустика является методикой с временным разрешением, она дополняет традиционные способы характеристики физических свойств, такие как исследование электронного транспорта (электронной и термопроводимости) или спектроскопических методик (спектроскопии комбинационного рассеяния, исследование оптической проводимости и прочие) [8]. К примеру, применение пикосекундной акустики позволило подробнее изучить электрон-фононное взаимодействие в мультиферроиках [10; 14].

1.4.2 Возбуждения материалов фононными импульсами

Вторая большая область применений пикосекундной акустики связана с использованием пикосекундных импульсов деформации как «акустической накачки», т. е. для возбуждения различных процессов в исследуемых образцах. К примеру, авторы [103] показали, что пикосекундный импульс деформации относительно высокой амплитуды 10^{-3} приводит к возникновению однородной прецессии намагниченности в тонкой плёнке (Ga,Mn)As. Основным механизмом возбуждения прецессии авторы называют быстрое изменение магнитокристаллической анизотропии за счёт импульса деформации. Возбуждение спиновой подсистемы при воздействии пикосекундных импульсов деформации исследовалось в ряде работ [22; 64; 103—106]. В частности, авторы [22] рассматривали теоретически возможность использовать поверхностные пикосекундные акустические импульсы для переключения состояния намагниченности в поликристаллических наночастицах никеля.

Другая группа экспериментов связана с изменением электрических свойств за счёт воздействия пикосекундного импульса деформации. Так, авторы [66] исследовали возникновение электрических токов, вызванных импульсом деформации при прохождении через контакт Шоттки GaAs/Au. Импульс деформации вызывал возмущения потенциальных барьеров вблизи обеднённого слоя, и электрический ток возбуждался за счёт динамического экранирования этих возмущений. В результате перераспределения электронов, связанного с экранированием, возникал электрический ток с характерным временем нарастания в наносекундной временной области. Теми же авторами была осуществлено исследование

фототока в (Al,Ga)As p-i-n тоннельном диоде с квантовой ямой GaAs [107]. Детектируемые изменения фототока, вызванные прохождением пикосекундного импульса деформации, происходили на пикосекундной временной шкале. Такие эксперименты показали возможность электрического детектирования пикосекундных импульсов деформации [108]. Также, было экспериментально [79] и теоретически [6] показано, что пикосекундные импульсы деформации способны управлять транспортом электронов через сверхрешётку GaAs/AlAs на субнаносекундном временном масштабе, влияя на туннелирование электронов за счёт модуляции потенциальных барьеров.

Многие работы посвящены воздействию пикосекундных импульсов деформации на сверхрешётки и гетероструктуры, и не только в связи с возбуждением электрического отклика. Так, в работе [63] при помощи импульсов деформации модулировались свойства экситонных резонансов в квантовой яме ZnSe/ZnMgSSe. Импульс деформации, содержащий в себе акустические солитоны (см. параграф 1.2.3), модулировал частоты локализованных экситонов в квантовой яме, что приводило к существенной модификации оптических свойств образца. Также, авторам [41] удалось достичь генерации терагерцового электромагнитного излучения при прохождении импульса деформации через гетероструктуру AlN/GaN за счёт индуцирования тока на границе материалов с различными пьезоэлектрическими откликами.

Таким образом, применение пикосекундных импульсов деформации реализует не только микроскопию с нанометровым разрешением по глубине и пикосекундным разрешением по времени, но и новый динамический метод возбуждения материала через его механическую подсистему. Пикосекундная акустика продолжает развиваться, среди направлений её развития поиск как новых механизмов генерации импульсов деформации с требуемыми параметрами, так и механизмов воздействия импульсов деформации на процессы в изучаемом материале. Оба этих направления могут выиграть от использования материала со сверхбыстрым лазерно-индуцированным структурным фазовым превращением. В следующей Главе рассмотрен такой материал — диоксид ванадия VO₂.

Глава 2. Фазовый переход в диоксиде ванадия VO₂ (обзор литературы)

Фазовые переходы диэлектрик-металл (ПДМ) привлекают большое внимание с момента их обнаружения в 1937 году при систематическом изучении проводимости оксидов *3d* металлов, необъяснимой с точки зрения зонной теории [109], и предположения о существенной роли электрон-электронных взаимодействий в объяснении проводимости таких соединений [110]. При изменении температуры, давления или уровня легирования, такие соединения претерпевают твердотельный фазовый переход, который сопровождается большим изменением электрической проводимости, составляющим единицы и даже десятки порядков величины [111; 112]. Данные изменения отражают существенную модификацию структуры электронных уровней материала при ПДМ, а именно исчезновение запрещённой зоны при нагреве, увеличении давления и легировании. ПДМ наблюдается в Fe₃O₄, Ti₂O₃, NiS, V₂O₃, VO₂ и других соединениях [111].

Возникновение запрещённой зоны в результате ПДМ при охлаждении связано с влиянием межэлектронных корреляций и наблюдается в *d*-элементах, в основном в *3d* материалах, но также и в некоторых *4d* системах [111]. На настоящий момент выделяют различные типы материалов с ПДМ: с ПДМ за счёт управления полосой пропускания, с ПДМ за счёт управления заполнением электронных зон, системы с зарядовым упорядочением, системы с двойным обменом и другие [111].

Температуры, при которых наблюдается ПДМ, T_C , существенно отличаются в различных материалах, и принимают значения от нескольких десятков до нескольких сотен кельвин [111]. Температура ПДМ в диоксиде ванадия VO₂ $T_C = 340$ К является удобной для практических приложений, поскольку она близка к комнатной температуре [113].

ПДМ в диоксиде ванадия особенно интересен тем, что ему сопутствует изменение кристаллической решётки, достигающее в определённых кристаллографических направлениях 1 %. Эти структурные изменения могут происходить на пикосекундном временном масштабе и особенно интересны для пикосекундной акустики, чему и посвящена данная диссертация. При этом изменение электронных зон при ПДМ является удобным индикатором для оптического детектирования фазового перехода в VO₂.

В данной Главе сначала описывается квазиравновесный фазовый переход в VO_2 , приводится известное из обширной литературы описание структуры электронных зон и кристаллической решётки по обе стороны от фазового перехода и возможных механизмов, ответственных за ПДМ. Затем отмечаются особенности фазового перехода в наноструктурах диоксида ванадия и приводится обзор известных на сегодняшний день особенностей *сверхбыстрого* фазового перехода в VO_2 .

2.1 Квазиравновесный фазовый переход в объёмном диоксиде ванадия

2.1.1 Общая характеристика фазового перехода в VO_2

Объект настоящей работы, — оксид ванадия IV, VO_2 . Ванадий — переходный $3d$ металл, со структурой электронных оболочек $[\text{Ar}]4s^23d^5$. В соединении с кислородом может проявлять различные валентности, образуя оксиды с формулами VO , V_2O_3 , VO_2 , V_2O_5 и фазы Магнели [114] со смешанным валентным состоянием и формулой $\text{V}_n\text{O}_{2n-1} = \text{V}_2\text{O}_3 + (n - 2)\text{VO}_2$ ($3 \leq n \leq 9$) [115—117]. Большинство из вышеперечисленных соединений являются сильно коррелированными оксидами и демонстрируют обратимый фазовый переход диэлектрик-металл при критической температуре T_C [116; 117]. Большая часть оксидов ванадия имеет антиферромагнитное основное состояние и магнитный фазовый переход при температуре Нееля, которая отличается от T_C (за исключением V_2O_3) [115]. VO_2 выделяется тем, что не показывает магнитного упорядочения в основном состоянии, и VO_2 остаётся парамагнетиком во всём температурном диапазоне [111; 115].

Первые работы, посвящённые исследованию свойств и структуры VO_2 , относятся к 20-тым годам XX века [118]. Фазовый переход в диоксиде ванадия был впервые описан независимо Ф. Морином (F. Morin) [119] и С. Вестманом (S. Westman) [120] в 1959-1961 годах в объёмных монокристаллах. При нагреве VO_2 выше критической температуры фазового перехода $T_C=340$ К [115], электрическая проводимость вырастает на ~ 4 -5 порядков [112; 116; 119; 121] (Рис. 2.1(a)). Значение T_C в VO_2 является высокой величиной для сильно-коррелированных

оксидов [111] и лежит близко к практически значимой комнатной температуре (см. Рис. 2.1).

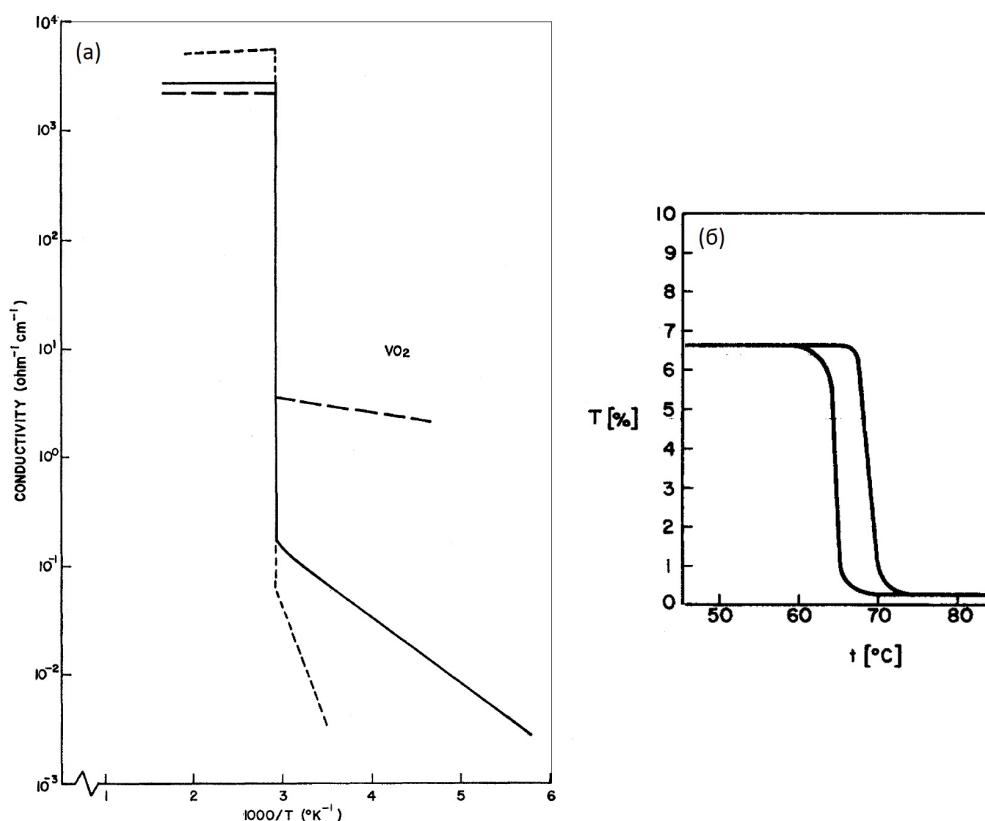


Рисунок 2.1 — Гистерезис параметров объёмного VO_2 . (а) Изменение электрической проводимости трёх различных монокристаллических образцов VO_2 от температуры, полученное авторами [122]. Авторы также отмечают наличие очень узкого гистерезиса 0.5-2 К, отличающегося от образца к образцу. (б) Изменение оптического пропускания на длине волны 1050 нм при изменении температуры, полученное авторами [123] для толстых поликристаллических плёнок VO_2 толщиной 0.8-1 мкм с кристаллитами размером 4-10 мкм.

ПДМ в VO_2 является фазовым переходом 1-го рода, как следует по наличию гистерезиса зависимости электрических и оптических свойств от температуры (Рис. 2.1, также см. Рис. 2.5), наличию скрытой теплоты фазового перехода и расходящейся теплоёмкости при T_C [122]. Термодинамические параметры ПДМ в VO_2 исследовались в работах [122; 124—126]: скрытая теплота фазового перехода составляет $J_{\text{скр}}=1020$ кал/моль= 2.35×10^8 Дж/м³, теплоёмкость при постоянном давлении C_p хорошо описывается температурой Дебая $\theta_D=750$ К, изменение энтропии при переходе составило $\Delta S=3$ кал/моль·К= $0.5 k_B/\text{атом}$, где k_B — постоянная Больцмана, при этом за 2/3 этого изменения энтропии ответственна фононная подсистема [126]. Ширина температурного гистерезиса в наиболее чистых образцах составляла 1-2 К, причём гистерезис был уже в образцах с более значительным скачком проводимости [122].

ПДМ в VO_2 также сопровождается структурным фазовым переходом (СФП), возникающим при той же самой температуре T_C [113; 115; 127]. В высокотемпературной фазе, обозначаемой как «R», структура решётки тетрагональная, симметрия $P4_2/mnm$ [128], что соответствует структуре рутила TiO_2 (Рис. 2.2(а)). В низкотемпературной фазе «M1» возникают моноклинные искажения, вследствие чего симметрия решётки понижается до моноклинной $P2_1/c$ (Рис. 2.2(б)) [128]. В иных оксидах ванадия также наблюдается СФП при ПДМ, за исключением V_7O_{13} [115]. В случае VO_2 , СФП и ПДМ возможно разнести по температуре за счёт легирования хромом, и другими способами (см. параграф 2.1.4). На наличие двух переходов в VO_2 с двумя отдельными температурами указывал Дж. Гуденаф (J. Goodenough) в работе [127], отметив, что для чистого VO_2 их температуры совпадают. Сосуществование ПДМ и СФП в VO_2 указывает на сильную электрон-фононную связь в этом материале, которая также отмечалась в исследованиях комбинационного рассеяния [129] и на которую указывает раскалывание объёмных образцов VO_2 при циклических ПДМ [130; 131].

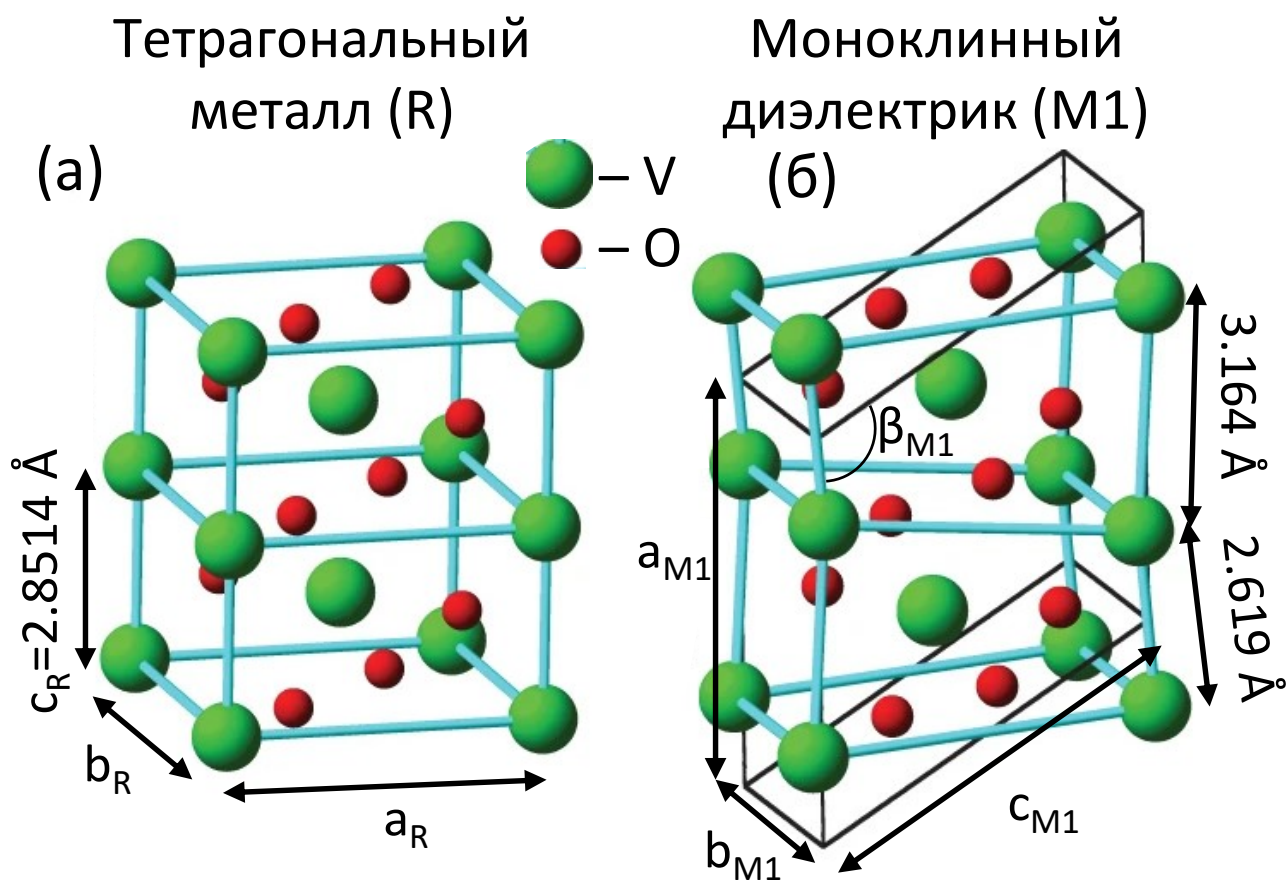


Рисунок 2.2 — Кристаллическая структура VO_2 в металлической рутиловой (а) и диэлектрической моноклинной (б) фазах, рисунок взят из [126]. Расстояния между атомами ванадия в двух фазах взяты из [132] для металлической и из [133] для диэлектрической.

Упругие свойства VO_2 и их изменение при фазовом переходе изучались в нескольких работах. Величина модуля Юнга составляет ~ 140 ГПа для VO_2 в моноклинной и тетрагональной фазах [134–137]. Также наблюдался эффект сверхупругости вблизи вызванного давлением фазового перехода, при котором модуль Юнга уменьшался до ~ 110 ГПа [134]. Твёрдость VO_2 составляет 60 ГПа [136].

Стоит заметить, что скорость звука в VO_2 до сих пор однозначно не определена. В работе [138] была определена скорость поверхностных волн SAW в VO_2 , которая составляет 4000-4500 м/с, в зависимости от кристаллографического направления. Авторы работы [139] определяли скорость звука по изменению частоты акустической осцилляций во временных зависимостях изменения отражения при фазовом переходе в VO_2 , и получили огромный скачок этого параметра: 2300 м/с в диэлектрической фазе и 11500 м/с в металлической. Наиболее точные данные для величины скорости звука имеются для металлической фазы VO_2 , и получены из анализа данных дифракции нейтронов [126]. Согласно этим данным, скорость звука в металлической фазе VO_2 составляет 6000-8000 м/с для различных кристаллографических направлений. Наиболее полное на сегодняшний день теоретическое описание упругих свойств VO_2 представлено в работе [140] на основе расчёта из первых принципов. Полученные на основе данных расчётов скорости звука в различных направлениях и двух фазах VO_2 составляют 8500-10000 м/с, что соотносится с результатами [126]. Таким образом, несмотря на важность структурных превращений при фазовом переходе в диоксиде ванадия, его упругие свойства остаются недостаточно изученными.

Также, несмотря на активное применение значительных изменений оптических свойств VO_2 при фазовом переходе (см. Рис. 2.1(б)) в том числе вызванных приложением деформации [137; 141], в литературе отсутствуют работы, посвящённые изучению фотоупругих свойств VO_2 . Устранение данного пробела являлось одной из задач, решаемых в настоящей диссертации, чему посвящена Глава 4.

2.1.2 Изменение структуры электронных зон при фазовом переходе в VO_2

Зонная теория предсказывает металлическое состояние для VO_2 при всех температурах, поскольку не берет в расчёт межэлектронные взаимодействия (электронные корреляции) [109]. Структура электронных уровней исследовалась в многочисленных экспериментах по фотоэмиссионной спектроскопии (ультрафиолетовой и рентгеновской) [113; 142; 143], чувствительной к плотности электронных состояний (Рис. 2.3(а)-(б)), неглубокие уровни исследовались также и в оптическом диапазоне [144]. Фотоэмиссионная спектроскопия пригодна для исследования валентных зон, зоны проводимости исследовались методом спектроскопии рентгеновского поглощения (Рис. 2.3(а)-(б)) [143; 145]. В работе [143], авторы исследовали данными методиками электронные зоны монокристаллов VO_2 при двух температурах, соответствующих двум фазам материала. Валентная зона и часть зоны проводимости, заселённая электронами (т. е. ниже уровня Ферми), исследовалась при помощи фотоэмиссионной спектроскопии с использованием рентгеновских фотонов с энергиями 700 эВ. Свободная часть зоны проводимости, выше уровня Ферми, изучалась методом спектроскопии рентгеновского поглощения с использованием края К-полосы поглощения кислорода (вблизи 530 эВ). В валентной зоне (отрицательные энергии, синяя кривая на Рис. 2.3(а)-(б)) наблюдался широкий двойной пик, соответствующий $2p$ электронам кислорода, и узкий пик вблизи E_F , соответствующий $3d$ электронам ванадия. В зоне проводимости (положительные энергии, пурпурная и жёлтая кривые на Рис. 2.3(а)-(б)) видна структура, соответствующая $3d$ орбиталам атомов ванадия. На рисунках 2.3(а)-(б) хорошо видно открытие запрещённой зоны в диэлектрической фазе VO_2 , составляющей 0.6 эВ [143; 146].

Для выяснения природы ПДМ проводились расчёты электронных состояний из первых принципов с использованием различных методик. В металлической фазе расчёт по теории функционала плотности (DFT) с приближением локальной плотности (LDA) даёт удовлетворительный результат, и использовался авторами многочисленных работ [128; 148; 149] (Рис. 2.3(а)). Данные расчёты показали, что проводимость в металлической фазе VO_2 обеспечивается перекрытием $3d$ электронных оболочек атомов ванадия.

В кристалле VO_2 в металлической фазе атомы кислорода создают октаэдры вокруг атомов ванадия. Возникающее октаэдрическое поле расщепляет $3d$

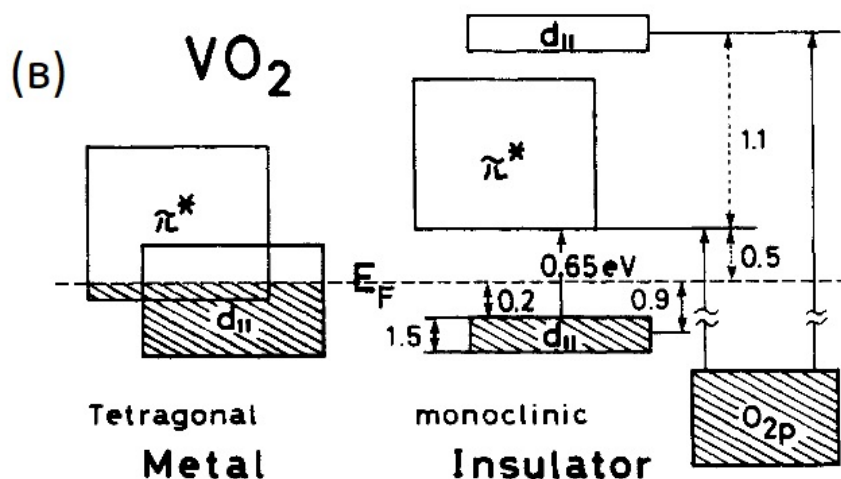
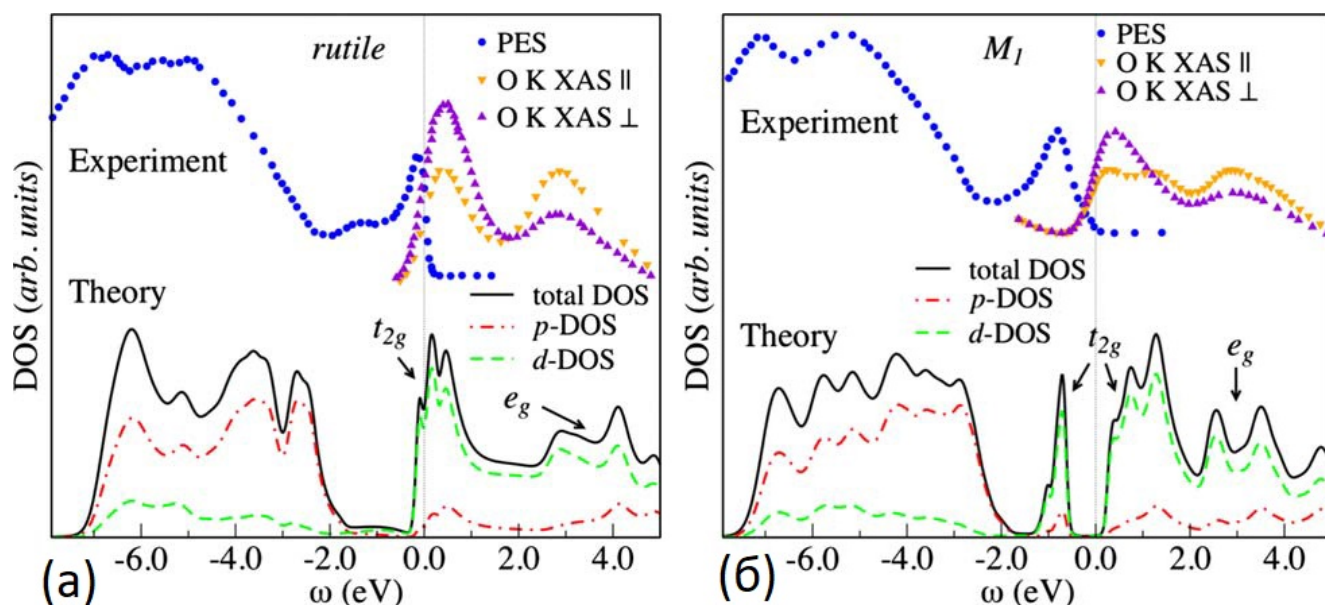


Рисунок 2.3 — (а)-(б) Сверху — усреднённые по углу спектры фотоэмиссии (синие символы) и рентгеновского поглощения (жёлтые и пурпурные символы) диоксида ванадия в металлической (а) и диэлектрической (б) фазе, экспериментально полученные авторами [143]. Снизу — результат расчёта плотности состояний V-3d электронов (зелёная кривая), O-2p электронов (красная кривая) и полной плотности электронных состояний (чёрная кривая), выполненного для металлической (а) и диэлектрической (б) фазы VO₂ методом приближения локальной плотности и динамической теории среднего поля (LDA+DMFT) авторами [147]. (в) Схема электронных уровней VO₂ из [142].

орбиталь ванадия на $3t_{2g}$ и $2e_g^\sigma$ подуровни. В дополнение к этому, небольшое орторомбическое искажение дополнительно разделяет $3t_{2g}$ уровни на один a_{1g} и два e_g^π . Наконец, уровни e_g^σ и e_g^π гибридизуются с $2p$ орбиталями атомов кислорода, создавая связи с симметриями σ и π , имеющие характер, подобный родительским e_g^σ и e_g^π . Их незаселённые уровни обозначаются астериском: π^* и σ^* . Орбиталь a_{1g} , отщеплённая орторомбическим искажением, населена неспаренными $3d$ электронами ванадия и обычно обозначается $d_{||}$. На уровне Ферми E_F , зоны π^* и $d_{||}$ частично вырождены, то есть пересекаются (см. Рис. 2.3(в)) [127;

150; 151]. Значение электрической проводимости в металлической фазе VO_2 невелико и составляет единицы $10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [116; 122], а концентрация носителей в металлической фазе составляет $1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ [152]. Диоксид ванадия, таким образом, относят к так называемым «плохим металлам» [147]. Исследователи [153] отмечают, что для металлического VO_2 не выполняется условие Иоффе-Регеля, заключающееся в разрушении проводимости если длина свободного пробега электрона оказывается меньше постоянной решётки.

Для теоретического описания электронной структуры в диэлектрической фазе VO_2 LDA-расчёт неудовлетворителен, поскольку он не способен продемонстрировать возникновение запрещённой зоны [148; 149]. Применялись различные расширения DFT+LDA подхода, учитывающие межэлектронные корреляции, ведущие к открытию запрещённой зоны. В частности, популярным для описания электронной структуры VO_2 является метод LDA+ U , учитывающий кулоновскую энергию межэлектронного взаимодействия путём введения дополнительного энергетического вклада Хаббарда U [154—157]. Тем не менее, этот метод неспособен правильно описать магнитные свойства VO_2 в двух фазах, и металлизацию при повышении температуры выше T_C . Применялись также другие методы расчёта электронной структуры VO_2 , такие как расширение приближения локальной плотности и динамической теории среднего поля — LDA+DMFT [147; 158] (см. Рис. 2.3(б), нижняя часть), а также приближение, основанное на одночастичных функциях Грина и экранировании кулоновского взаимодействия — GW [159]. Каждый из данных подходов оказывается неспособен продемонстрировать тот или иной аспект фазового перехода в VO_2 — наличие запрещённой зоны, магнитные свойства основных состояний в обеих фазах, соотношение полных энергий R и M1 фаз, величину запрещённой зоны в диэлектрической фазе. В работе [149] приводится таблица, объединяющая плюсы и минусы различных методик расчёта электронной структуры VO_2 и их предсказательных способностей. Причиной, по которой у исследователей нет консенсуса об используемом методе расчёта, является сложный и до сих пор неясный механизм фазового перехода в VO_2 , осложнённый сосуществованием ПДМ и СФП (обсуждение современного состояния этого вопроса представлено в параграфе 2.1.4).

2.1.3 Изменение кристаллической структуры при фазовом переходе в VO₂

Кристаллическая структура диоксида ванадия подробно изучалась с использованием рентгеновской дифракции в работах [120; 132; 133; 160; 161], а также теоретических расчётов [148]. В высокотемпературной металлической фазе VO₂ имеет структуру рутила, пространственная группа $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14} , № 136), с атомами ванадия в окружении кислородных октаэдров (Рис. 2.2(а)). Разные авторы приводят несколько различные значения постоянных решётки диоксида ванадия, что может объясняться различными методами изготовления объёмных кристаллов и, следовательно, влиянием примесей [128]. Вдоль направления оси [001] в R фазе VO₂ — c_R — выстроены цепочки атомов ванадия (Рис. 2.2(а)). Расстояние между соседними атомами ванадия равно постоянной решётки и составляет $c_R=2.8514$ Å, постоянная решётки в ортогональном направлении $a_R=b_R=4.5546$ Å [132].

При СФП, ниже T_C , структура искажается до моноклинной $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , № 14). Первым, кто обратил внимание на моноклинный характер низкотемпературной фазы VO₂, был Г. Андерссон (G. Andersson) [160]. Основные изменения кристаллической решётки включают в себя, во-первых, сдвиги атомов ванадия в цепочках, и во-вторых, димеризацию, то есть сближения пар V-V, что совместно приводит к зигзагоподобной структуре (Рис. 2.2(б)). Расстояния между атомами ванадия в моноклинной M1 фазе составляют 2.619 Å и 3.164 Å, что больше чем постоянная решётки вдоль оси a_{M1} (сонаправлена с c_R): $a_{M1}=5.7517$ Å. Параметры решётки в двух других направлениях составляют $b_{M1}=4.5378$ Å, $c_{M1}=5.3825$ Å, а угол моноклинной структуры равен $\beta_{M1}=122.646^\circ$ [133] (см. Рис. 2.2(б)). Кислородные октаэдры при этом искажаются, адаптируясь к новому расположению атомов ванадия. В итоге в низкотемпературной моноклинной фазе атомы кислорода занимают две неэквивалентные позиции [128]. Также при переходе к моноклинной фазе в направлении c_R происходит удвоение ячейки. С учётом соотношений между кристаллическими осями моноклинной и тетрагональной структуры (Рис. 2.2): $a_{M1}=2c_R$, $b_{M1}=b_R$, $c_{M1} \cdot \sin \beta_{M1}=a_R$, изменения постоянных решётки при СФП (R->M1) составляют, в обозначениях R-фазы: $\Delta a_R/a_R=-0.49$ %, $\Delta b_R/b_R=-0.37$ % и $\Delta c_R/c_R=+0.86$ %. Изменение объёма элементарной ячейки при СФП составляет 0.044 % [161].

Многие исследователи отмечают существование смягчающейся фононной моды с частотой около 6 ТГц [162—165], которая соответствует колебаниям атомов ванадия вдоль V-V цепочки. Наличие этой моды связано с нестабильностью в R-точке зоны Бриллюэна тетрагональной структуры [166—168]. Некоторыми исследователями отмечается, что частота данной моды составляет 3 ТГц, а детектируемая величина 6 ТГц является особенностью метода измерений [163]. Исследования комбинационного рассеяния света [129; 165; 169—171] показывают 18 активных фононных мод в диэлектрической фазе VO₂, число которых при фазовом переходе сокращается до 4-х, представляющих собой широкие размытые линии в спектрах комбинационного рассеяния [165; 169].

2.1.4 Возможные механизмы фазового перехода в VO₂

При переходе из металлического состояния в диэлектрическое, в VO₂ возникает дополнительное моноклинное искажение кристаллического поля, а также появление димеров атомов ванадия вдоль V-V цепочек, как видно на Рис. 2.2 (см. также параграф 2.1.3). При этом основным изменением электронной структуры является расщепление $3d_{||}$ подзоны, а также сдвиг подзоны π^* выше по шкале энергий, как показано на Рис. 2.3(в). Димеризация атомов ванадия приводит к увеличению перекрытия $3d$ орбиталей ванадия в димерах и к расщеплению зоны $d_{||}$ на две с одинаковым числом подуровней — связывающую $d_{||}$ и антисвязывающую $d_{||}^*$, как показано на Рис. 2.3(в). Такое расщепление приводит к возникновению запрещённой зоны 0.2-0.5 эВ [150]. Помимо этого, в соответствие с моноклинным искажением структуры, происходит смещение атомов ванадия в октаэдрах кислорода из центров, что приводит к увеличению перекрытия орбиталей ванадия e_g^π и $2p$ орбиталей кислорода. Из-за усиления корреляционных эффектов, подзона π^* поднимается выше по шкале энергий (Рис. 2.3(в)), и возникает наблюдаемая в эксперименте [143] запрещённая зона между π^* и $d_{||}$ [150; 151]. Концентрация носителей после перехода в диэлектрическую фазу падает на 4 порядка, и составляет $7.9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [152].

Исследователи сходятся во мнении, что именно искажение V-V цепочек является существенным изменением структуры при фазовом переходе в VO₂, в пользу чего говорит и смягчение соответствующей фононной моды. В одной

из ранних работ в 1971 г. Дж. Гуденаф предположил, что именно димеризация атомов ванадия в V-V цепочках является механизмом, приводящим к ПДМ [127]. Данный механизм возникновения межэлектронных корреляций носит имя Р. Пайерлса (R. Peierls), и описывает нестабильность одномерной проводящей цепочки равноотстоящих атомов. Пайерлс показал [172], что в такой цепочке будет спонтанно возникать разбиение атомов на пары, приводящее к возникновению связывающих и антисвязывающих орбиталей, запрещённой зоны и нарушению проводимости вдоль цепочки. Это приведёт к зарядовому упорядочению, а нарушение проводимости объясняется электрон-электронным отталкиванием на соседних узлах цепочки, не позволяющим электронам одного узла свободно перейти на соседний узел. В итоге электроны оказываются локализованными в связывающих орбиталях димеров.

Многие исследователи подтверждали существенную роль, которую играет механизм Пайерлса в возникновении ПДМ в VO_2 . Так, именно нестабильность Пайерлса называется основным механизмом ПДМ в VO_2 в работах [126; 127; 164; 173; 174]. Однако, спустя 3 года после работы Гуденафа, Невилл Мотт предложил аргумент в пользу другого механизма возникновения межэлектронных корреляций в VO_2 — механизма Мотта-Хаббарда [175], отнеся тем самым VO_2 к так называемым «диэлектрикам Мотта» — модели, за которую в частности он был удостоен Нобелевской премии в 1977 году. Мотт отметил, что сильные корреляции в $d_{||}$ зоне экранированы в металлической фазе π^* зонами, однако это экранирование существенно уменьшается в диэлектрической фазе за счёт сдвига зоны π^* в область более высоких энергий вследствие антиферроэлектрического сдвига атомов ванадия (см. Рис. 2.3(в)). Кулоновское отталкивание U приводит к открытию запрещённой зоны в узкой $d_{||}$ зоне [176]. При данном механизме возникновение запрещённой зоны происходит вследствие межэлектронных взаимодействий двух разных по спине электронов, составляющих связь, на одном узле. Причину возникновения моттовских электронных корреляций можно также понять как появление потенциального барьера для перемещения электронов с узла на узел при увеличении расстояний между узлами вследствие кулоновского отталкивания, только в данном случае расстояние между узлами практически не меняется, а меняется сама величина U [177]. Определяющее значение межэлектронных корреляций и моттовского механизма перехода для ПДМ в VO_2 отмечали, помимо Мотта, многие другие исследователи [121; 178—180].

Механизм ПДМ в VO_2 до сих пор остаётся полем для обсуждения, поскольку теории, основанные на механизме Пайерлса или Мотта-Хаббарда, оказываются неспособны описать все особенности фазового перехода в диоксиде ванадия и имеют ограниченную предсказательную силу. Разбор слабых и сильных сторон каждого из подходов приведён, например, в [113] или [181]. В последние годы подавляющее большинство исследователей сходится во мнении, что ПДМ в диоксиде ванадия нельзя отнести к исключительному влиянию одного из механизмов. Так, авторы [162; 182] аргументируют, что ПДМ в VO_2 происходит за счёт механизма Пайерлса, модифицированного существенной ролью моттовских корреляций. С другой стороны, авторы работ [183—185] рассматривают решающий вклад механизма Мотта-Хаббарда, но признают существенное влияние неустойчивости Пайерлса на ПДМ. А в работе [143] авторы отмечают, что в ПДМ в VO_2 нельзя выделить ведущую роль ни одного из данных механизмов. Таким образом, полного теоретического описания как ПДМ, так и СФП в VO_2 , способного верно предсказать его свойства, всё ещё не построено, несмотря на десятилетия исследований. В работе [150] описывается поэтапная схема ПДМ в VO_2 , включающая действие как механизма Мотта-Хаббарда, так и Пайерлса, что также указывает на взаимосвязь и взаимное воздействие этих двух механизмов.

2.1.5 Фазовая диаграмма VO_2 под действием давления и температуры

Фазовый переход в VO_2 может быть вызван приложением статического давления [170; 178; 183; 186—188]. Авторы [186] (см. Рис. 2.4(а)) использовали полоски из диоксида ванадия субмикронной толщины, которые при фазовом переходе оставались в монокристаллическом состоянии. Полоски VO_2 помещались в алмазную наковальню с жидкостью, передающей давление, что является часто применяемым методом приложения гидростатического сжатия с величиной, достигающей нескольких десятков ГПа. В экспериментах исследовалось изменение спектров комбинационного рассеяния, а также электрической проводимости образцов (фазовые границы для VO_2 показаны красным и синим, соответственно, на Рис. 2.4(а)). Также, авторы [186] дополнили свои данные результатами рентгеновских измерений из работы [188] и [122] (чёрные квадраты и треугольники на Рис. 2.4(а), соответственно). При приложении гидростатического сжатия VO_2

совершает фазовый переход второго рода в структуру CaCl_2 , обозначенную как «M1'», которая остаётся моноклинной и диэлектрической. При дальнейшем повышении давления происходит ещё один фазовый переход, на этот раз первого рода, с областью сосуществования фаз $\sim 34\text{--}42$ ГПа, и этот переход сопровождается металлизацией VO_2 [186; 188]. Однако, в отличие от термически-индуцированного фазового перехода, металлическая фаза при приложении давления (обозначена «X») остаётся моноклинной.

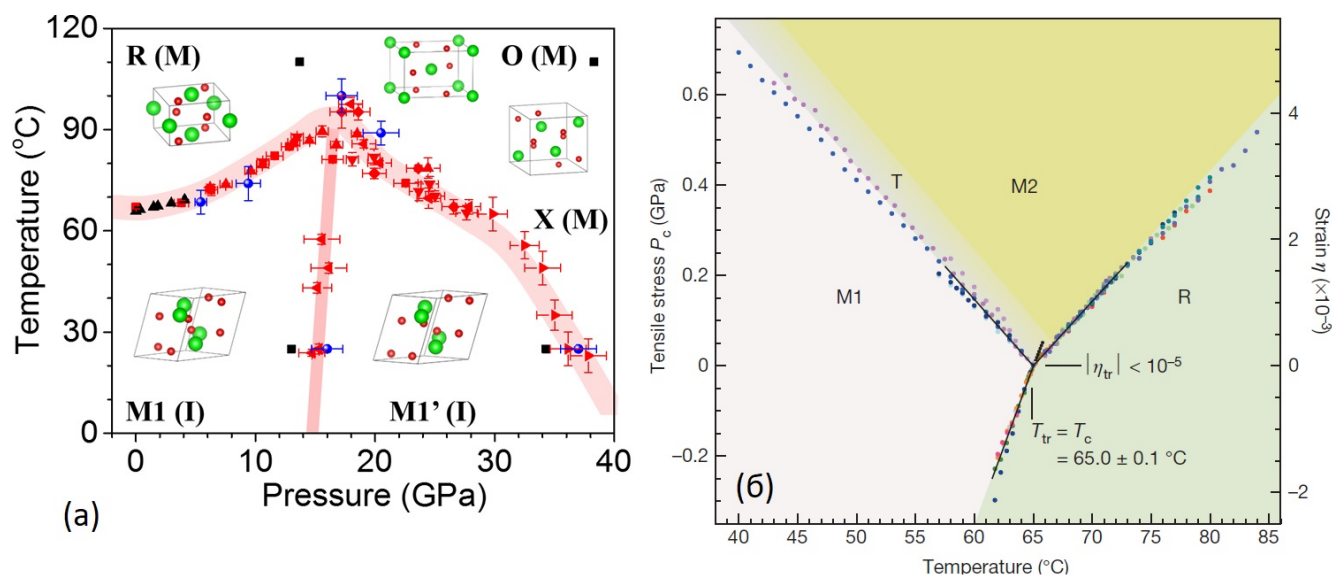


Рисунок 2.4 — Фазовые диаграммы VO_2 : (а) при гидростатическом давлении, полученная авторами [186]. Чёрными квадратами показаны данные из [188], чёрными треугольниками — из [122]. Показаны элементарные ячейки VO_2 в различных фазах: зелёным показаны атомы ванадия, красным — кислорода. (б) при одноосном сжатии вдоль V-V цепочек (оси c_R , см. Рис. 2.2), полученная авторами [125].

VO_2 может также находиться в фазе «M2», в которой димеризована половина цепочек атомов ванадия [189]. Кристаллическая структура тогда также будет моноклинной, пространственная группа симметрии $C2/m$ (C_{2h}^3 , № 12) [128]. Данная фаза метастабильна и стабилизируется приложением давления в $[110]_R$ направлении, превышающего 0.1 ГПа [189; 190], а также в небольших кристаллах VO_2 за счёт внутренних напряжений [168]. Как видно из фазовой диаграммы, показанной на Рис. 2.4(б), при приложении одноосного растяжения [125] моноклинная фаза M2 может также быть стабилизирована растяжением вдоль $[001]_R$ оси с давлением ~ 1.3 ГПа. VO_2 в M2 фазе также может быть трансформирован в металлическую R фазу, причём механизм ПДМ для M2 VO_2 определён однозначно как механизм Мотта-Хаббарда [191; 192]. На фазовой диаграмме VO_2 (Рис. 2.4(а)) также выделяют триклинную фазу, моноклинную металлическую, орторомбическую и более экзотические [186; 193].

Исследователи также изучали влияние одноосных деформаций на VO_2 [125; 189; 190; 194]. Особенно велика чувствительность фазового перехода к одноосной деформации вдоль направления ванадиевых V-V цепочек — c_R [125; 185; 195]. Для приложения одноосных деформаций обычно используются наноразмерные монокристаллические стержни из VO_2 , и они подвергаются деформации изгиба [195], однако авторы [125] исследовали удлинение таких стержней при их растяжении. Полученная авторами фазовая диаграмма представлена на Рис. 2.4(б). На фазовой диаграмме также отмечена пограничная область между M1 и M2 фазами, где может возникать триклинная диэлектрическая фаза VO_2 , обозначаемая «Т» [190].

Ещё один способ прикладывать деформацию к VO_2 связан с возникновением эпитаксиальных напряжений на интерфейсе с подложкой (см. также параграф 2.1.6). Такие напряжения возникают в плоскости интерфейса, таким образом дополняя гидростатические (трёхосные) и одноосные эксперименты. Так, в работе [196] VO_2 был выращен на пьезоэлектрической подложке PMN-PT, что позволило прикладывать деформацию в плоскости $(110)_R$. Авторы приложили сжимающую деформацию, измеряемую при помощи рентгеновской дифракции, и наблюдали уменьшение температуры фазового перехода на 1.7°C на каждые 10^{-3} деформации сжатия. В то же время, наличие деформации несоответствия в плоскости $(001)_R$, наблюдаемое в эпитаксиальных плёнках VO_2 на TiO_2 [197] и RuO_2 [198], приводит к изменению температуры фазового перехода на 2.5°C на каждые 10^{-3} деформации, то есть соответствующая фазовая граница оказывается более крутой. В работе [199] исследовалось изменение эпитаксиальных напряжений при нагреве тонкой плёнки VO_2 на сапфировой подложке. Авторы отмечают, что M1-фаза VO_2 стабилизируется эпитаксиальным сжатием вдоль осей a_{M1} и c_{M1} и эпитаксиальным растяжением вдоль оси b_{M1} , что приводит к повышению T_C . Также авторы данной работы наблюдали возникновение фазы «Mx», промежуточной между M1 и R, которая могла стабилизироваться эпитаксиальными напряжениями. Также стоит отметить, что благодаря влиянию эпитаксиальных деформаций, оказалось возможным опустить температуру фазового перехода в диоксиде ванадия до комнатной [200; 201], что продемонстрировано на Рис. 2.5. А в работе [202] изучалось влияние внутренних напряжений и количества дефектов на структурную эволюцию VO_2 при квазиравновесном фазовом переходе в тонких плёнках на сапфировых подложках. Было показано, что в более толстых плёнках, где внутренние напряжения релаксируют за счёт формирования дислокаций несоот-

ветствия, гистерезис оказывается шире, а температура фазового перехода меньше отличается от T_C объёмного VO_2 .

Таким образом, статическое воздействие на механическую подсистему VO_2 , то есть кристаллическую решётку, приводит к фазовому переходу с сопутствующими резкими изменениями электронной подсистемы. Стоит отметить, что влияние на фазовый переход в VO_2 деформаций, динамически меняющихся на пикосекундной временной шкале, ранее не изучалось. Типичные пикосекундные импульсы деформации не превышают амплитуды $\sim 10^{-3}$, однако этого должно быть достаточно для того, чтобы оказать заметное влияние на фазовый переход, судя по фазовой диаграмме на Рис. 2.4(б).

2.1.6 Особенности фазового перехода в наноразмерном VO_2

Фазовый переход в VO_2 имеет мартенситный характер [150], области новой фазы возникают на отдельных дефектах кристаллической решётки и расширяются со скоростью, достигающей скорости звука. Вследствие существенного изменения постоянных решётки при СФП — порядка 1 % — возникающие внутренние деформации приводят к раскалыванию объёмных образцов [130; 131]. Данный эффект отсутствует в плёнках VO_2 , способных выдерживать практически неограниченное количество циклов фазового перехода, если их толщина менее критической величины, составляющей $\lesssim 1$ мкм и зависящей от количества дефектов [203]. Объяснение данного факта заключается в том, что наноразмерные плёнки VO_2 состоят из зёрен, что приводит к релаксации избыточных напряжений за счёт поверхности границ [131]. По этой причине практическое использование получили именно наноразмерные плёнки и наноструктуры на основе VO_2 [137; 141; 181]. Стоит отметить, что в плёнках VO_2 толщиной меньше критической, зародыши новой фазы занимают строго по одному зерну [204]. Также, наноструктуры VO_2 могут выдерживать гораздо бóльшие деформации вплоть до $3 \cdot 10^{-2}$, по сравнению с объёмными кристаллами, разрушающимися при деформациях $2 \cdot 10^{-3}$. [135; 195].

Наноразмерные эпитаксиальные плёнки VO_2 часто выращиваются по методике импульсного лазерного осаждения (PLD) [173; 200; 204—208]. Для выращивания наноструктур VO_2 также применяются магнетронное распыление [112;

209; 210], распыление электронным лучом [199], молекулярно-пучковая эпитаксия [211] и другие методы [137].

В качестве подложек для выращивания плёнок VO_2 чаще всего используют сапфир Al_2O_3 различных ориентаций: на с-границе (001), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ [112; 173; 209; 210; 212–214], на г-границе (112), $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ [112; 173; 202; 209; 210; 212], м-границе [112; 209; 210; 215] и а-границе [210; 214]. Помимо сапфира, для получения эпитаксиальных плёнок VO_2 часто используется подложка рутила (диоксида титана, TiO_2) различных ориентаций, чаще всего [001] [197; 199–201; 215]. Использование различных подложек позволяет манипулировать температурой фазового перехода в VO_2 за счёт эпитаксиальных напряжений, см. Рис. 2.5. VO_2 также выращивали на иных подложках, кристаллических и аморфных, таких как SiO_2 [213; 216], MgO [213; 217], Si [204], PMN-PT [196].

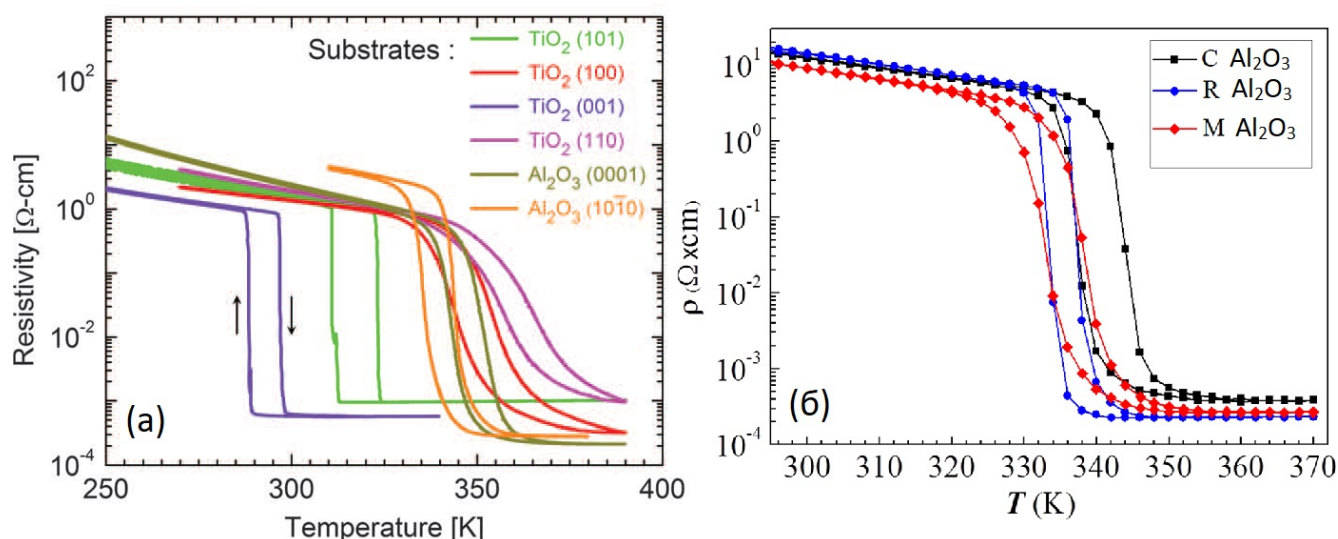


Рисунок 2.5 — Гистерезисные зависимости удельного электрического сопротивления от температуры для эпитаксиальных плёнок VO_2 , выращенных на различных подложках. (а) плёнки толщиной 10 нм на подложке рутила различных ориентаций, плёнки толщиной 20 нм на подложке сапфира различных ориентаций, показаны результаты работы [215]. (б) плёнки толщиной 120 нм на С, R и M гранях сапфира, показаны результаты работы [112].

2.2 Сверхбыстрый фазовый переход в наноструктурах VO_2

2.2.1 Сверхбыстрые фазовые переходы

В данном параграфе описывается так называемый «сверхбыстрый фазовый переход» — неравновесный процесс, происходящий быстрее характерных времён термализации и установления температурного равновесия в материале после возбуждения его фемтосекундным лазерным импульсом. В результате этого процесса материал трансформируется из термодинамической фазы в состояние, находящееся не в равновесии с окружающей средой, однако характеризующееся своими параметрами кристаллической и электронной структуры, и своими физическими свойствами, отличными от изначальной фазы материала, и имеющее границу раздела с ней. Трансформация в данное состояние происходит быстрее времён термализации электронов с решёткой, и является в этом смысле нетермической (см. Рис. 2.6). В случае с диоксидом ванадия, такое состояние обладает структурой решётки и электронных зон, аналогичным металлической тетрагональной фазе, возникающей при квазиравновесном фазовом переходе, который обсуждался ранее в настоящей Главе. Хотя это состояние не является равновесной термодинамической фазой [218], но далее оно будет называться словом «фаза», наряду с прочими короткоживущими состояниями, наблюдаемыми исследователями при сложной кинетике «сверхбыстрого фазового перехода» как наименование, широко принятое в литературе. Далее данные термины будут использоваться без кавычек.

Процесс сверхбыстрого, нетермического, фазового перехода подробно описан в обзоре К. Беннемана (K. Bennemann) [219], при этом неравновесная эволюция фотовозбуждённой системы описывается через термодинамические потенциалы, и фазы (стабильные или метастабильные) остаются определёнными как минимумы поверхности свободной энергии Гиббса G [220]. Сверхбыстрый фазовый переход описывается как мгновенная модификация поверхности G , связанная с изменением населённости электронных уровней вследствие поглощения квантов лазерного излучения (см. Рис. 2.6(a)) (см. также параграф 6.3.2). При этом могут измениться по величине или пропасть потенциальные барьеры, разделяющие различные минимумы G , как пояснено на Рис. 2.6(b). Если время

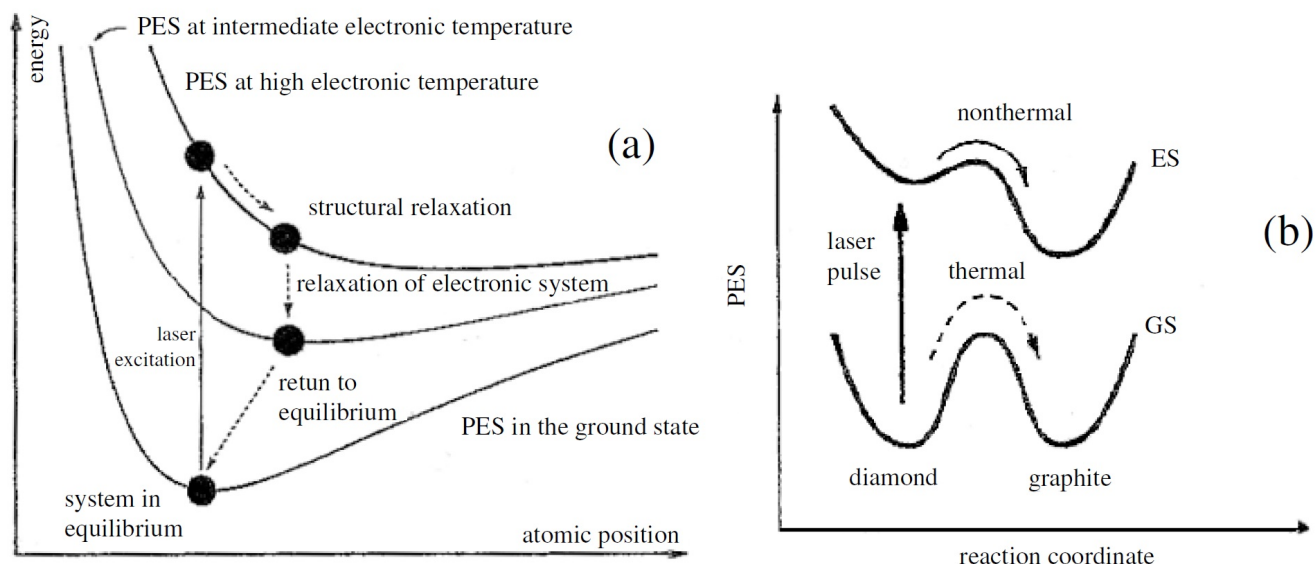


Рисунок 2.6 — Схема, иллюстрирующая изменение поверхности потенциальной энергии (PES) при сверхбыстром, нетермическом, фазовом переходе, описывающая (a) структурные изменения, и (b) переход между двумя состояниями на примере алмаз-графит. Схема взята из работы [219].

жизни фотовозбуждённых носителей достаточно велико, система может перейти из одного минимума в другой, т. е. изменить фазу.

2.2.2 Лазерно-индуцированный фазовый переход в VO_2

Фазовый переход в VO_2 может быть индуцирован лазерными импульсами. При этом действие лазерных импульсов влечёт изменение фазы, если VO_2 изначально был в диэлектрической моноклинной фазе, но не приводит к переходу для изначально металлического VO_2 . Разработка импульсных лазеров с небольшой длительностью импульсов позволила исследователям изучить скорость фазового превращения в VO_2 . Первая такая работа относится к 1971 году, где фазовый переход был индуцирован наносекундными импульсами рубинового лазера [221]. Следующие попытки измерить скорость перестройки электронных зон при фазовом переходе в VO_2 связывают уже с разработкой методики накачки-зондирования (принцип методики подробно описан в параграфе 3.2.1) и пикосекундных лазеров [222]. Ещё одна попытка была предпринята, когда длительность лазерных импульсов достигла 500 фс [216; 223]. Тем не менее, во всех указанных работах скорость, с которой происходило фазовое превращение, превышало разрешающую способность эксперимента, определяемую в первую очередь дли-

тельностью лазерного импульса, и вписывалось в картину квазиравновесного фазового перехода за счёт лазерно-индуцированного нагрева VO_2 . Стоит отметить, что все эксперименты с возбуждением фазового перехода в VO_2 при помощи импульсных лазерных источников производятся на наноструктурах и тонких плёнках диоксида ванадия поскольку, как отмечалось ранее (параграф 2.1.6), объёмные образцы не смогли бы выдержать большое количество обратимых фазовых трансформаций без раскалывания.

Следующая попытка была предпринята в 2001 году группой А. Каваллери (A. Cavalleri) [224], которая при помощи методики накачки-зондирования продемонстрировала изменение структуры электронных уровней и кристаллической структуры в плёнке диоксида ванадия толщиной 200 нм при возбуждении его лазерными импульсами с длительностью 50 фемтосекунд. Изменение структуры электронных уровней, связанное с ПДМ в VO_2 и исчезновением запрещённой зоны, исследовалось по изменению отражения на длине волны 800 нм, и показано на Рис. 2.7(а). Изменение кристаллической структуры определялось по изменению углового профиля дифракции импульсов рентгеновского излучения с временным разрешением ~ 200 фс, и показано на Рис. 2.7(б). Авторами было показано, что фазовый переход происходит на масштабе времени, короче чем разрешение эксперимента (100 фс), при том, что характерные длительности термической релаксации фононов в полупроводниках составляют несколько пикосекунд [225]. На основании этого результата авторы [224] сделали вывод о *нетермическом* характере лазерно-индуцированного фазового перехода в VO_2 . Таким образом, было впервые показано, что изменения свойств как электронной подсистемы, так и решётки VO_2 при воздействии фемтосекундного лазерного импульса происходит быстрее термализации электронов с решёткой, и было введено понятие *сверхбыстрого фазового перехода* диэлектрик-металл. В своей следующей работе, Каваллери с соавторами удалось увеличить разрешение эксперимента до 15 фс за счёт использования компрессора лазерных импульсов [164]. Таким образом, работа [224] стала первым исследованием сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 , и положила начало новой волне фундаментальных исследований механизма фазового перехода в диоксиде ванадия за счёт изучения неравновесной динамики различных подсистем материала на фемтосекундных временных масштабах [113; 137; 181]. Также, открытие сверхбыстрого фазового перехода повысило интерес к практическим применениям диоксида ванадия в связи с потенциально высоким быстродействием устройств на его основе и возможности

инициировать изменения оптических и структурных параметров VO_2 при помощи света [141; 181]. Важно отметить, что возникающая при сверхбыстром фазовом переходе металлическая рутиловая фаза VO_2 находится не в равновесии с окружающей средой, и релаксирует к моноклинной диэлектрической. Время этой релаксации зависит от термоконтакта между плёнкой VO_2 и подложкой, и составляет десятки наносекунд для таких подложек как Al_2O_3 и MgO , и достигает микросекунд для VO_2 на аморфном SiO_2 [213].

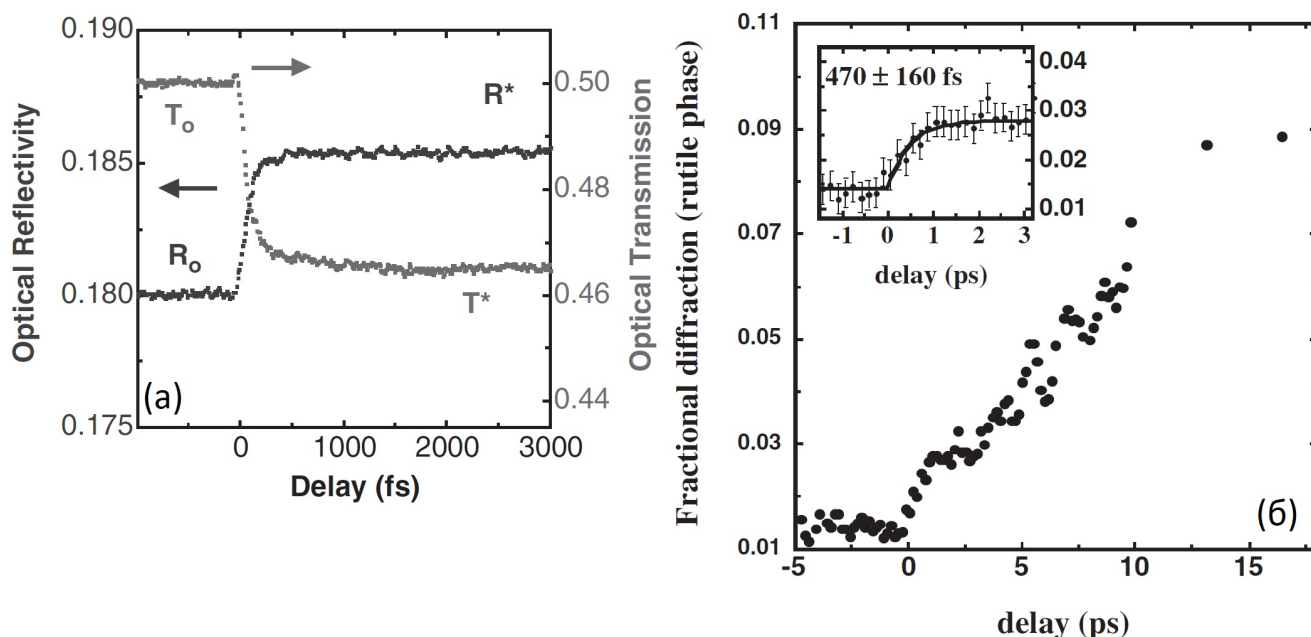


Рисунок 2.7 — Первая демонстрация сверхбыстрого фазового перехода в плёнке VO_2 толщиной 50 нм [164]. (а) Фемтосекундная динамика оптического отражения и оптического пропускания. (б) Субпикосекундная динамика интегральной рентгеновской дифракции.

Поскольку фазовый переход в VO_2 является переходом 1-го рода, то для возбуждения сверхбыстрого фазового перехода лазерными импульсами требуется, чтобы их плотность потока энергии W превосходила определенное пороговое значение W_T , которое для наноразмерных плёнок VO_2 составляет несколько мДж/см² [124; 162—164; 214] и зависит от толщины и морфологии плёнки. Эта величина практически не зависит от энергии фотонов возбуждающего лазерного импульса, если эта энергия превышает ширину запрещённой зоны диэлектрического VO_2 — 0.6 эВ [226]. Для энергий фотонов ниже величины запрещённой зоны возбуждение сверхбыстрого фазового перехода оказывается невозможным в объёмных образцах, но возможно в плёнках, и при этом W_T возрастает с увеличением длины волны [226; 227]. Величина пороговой объёмной плотности энергии J , необходимая для индуцирования сверхбыстрого фазового перехода, оказывается

близка к объёмной плотности энергии, затрачиваемой при квазиравновесном фазовом переходе, то есть скрытой теплоте фазового перехода $J_{\text{скр}}=2.35 \times 10^8$ Дж/м³ [124; 162; 214]. Также наблюдалось увеличение J при уменьшении температуры образца [124]. В работах [228; 229] сообщалось, что сверхбыстрый фазовый переход может возникать и при меньших значениях J , однако в этом случае конечная рутиловая фаза не будет стабилизирована, то есть произойдет только электронный фазовый переход. В недавней работе [230] авторы оспаривают данный вывод, полагая, что если аккуратно учесть все эффекты нагрева и метода возбуждения, то пороговая J будет одинаковой для структурного превращения и для металлизации.

Также различными исследователями изучалось воздействие статической деформации на сверхбыстрый фазовый переход в диоксиде ванадия. Так, в работе [183] изучалось влияние гидростатического давления на пороговую плотность энергии сверхбыстрого фазового перехода и была построена «неравновесная фазовая диаграмма», показывающая возникающие фотоиндуцированные фазы при различных давлениях и уровнях фотовозбуждения VO₂. В работе [214] рассматривались наноразмерные плёнки VO₂ различной толщины на различных подложках, имеющие таким образом различные внутренние напряжения и концентрации дефектов. Было продемонстрировано заметное влияние внутренних напряжений на скорость сверхбыстрого фазового перехода в первые 500 фс, что авторы отнесли к изменению поверхности потенциальной энергии из-за деформаций несоответствия между плёнкой VO₂ и подложкой. Также авторы данной работы сделали предположение, что фотоиндуцированная деформация в VO₂ может привести к ферроупругому фазовому переходу, таким образом высказав возможность воздействия такой деформации на сверхбыстрый СФП в VO₂.

Многочисленные эксперименты по возбуждению сверхбыстрого фазового перехода в VO₂ лазерными импульсами указывали на существование промежуточной неравновесной моноклинной металлической фазы, обозначаемой «M*», на протяжении нескольких пикосекунд после фотовозбуждения [183; 184; 228; 229]. К настоящему времени существование фазы M* считается экспериментально установленным фактом и свидетельствует в пользу мотт-халлбардовского механизма фазового перехода в VO₂, поскольку наличие промежуточной моноклинной металлической фазы позволяет разделить во времени ПДМ и СФП [183]. Этот факт, однако, подвергся сомнению в недавно вышедшей статье, носящей название «Действительно ли возникает промежуточная моноклинная металличе-

ская фаза?» [230], в которой авторы заявляют, что неверный учёт рассеяния тепла мог привести других исследований к выводу о существовании дополнительного порога в сверхбыстром фазовом переходе — и существования дополнительной фазы M^* , переход в которую происходит исключительно за счёт моттовских корреляций.

Наблюдаемые особенности, приписанные формированию промежуточной фазы M^* , являются проявлением немонотонности структурных превращений, происходящих в VO_2 при сверхбыстром фазовом переходе после возбуждения лазерным импульсом. На такие немонотонности обращали внимание многие исследователи [124; 228; 231—233]. Так, в работе [124] авторы использовали дифракцию быстрых электронов с фемтосекундным временным разрешением, чтобы получить картину изменений атомных позиций при превращении диоксида ванадия из моноклинной фазы в тетрагональную, изучая временную эволюцию брэгговских дифракционных пиков в трёх направлениях. Авторы исследовали монокристаллические образцы VO_2 и плёнки толщиной 100 нм на сапфировой подложке, и установили наличие нескольких стадий трансформации решётки, имеющих различное характерное время, схематически показанные на Рис. 2.8. В начальные 300 фс после фотовозбуждения происходит удлинение связей между атомами ванадия и последующее разрушение V-V димеров, симметрия решётки пока остаётся моноклинной. Скорость трансформации решётки ограничена половиной периода оптического фонона 6 ТГц, который часто связывают с СФП в VO_2 [162]. На следующем этапе, занимающем 10 пс, происходит сдвиговое движение атомов ванадия, V-V цепочки выпрямляются, структура становится тетрагональной. На заключительном этапе с характерным временем 100 пс монотонно изменяются постоянные решётки, приходя в соответствие со значениями для рутиловой металлической фазы VO_2 . Как отмечалось ранее, фотовозбуждённая фаза VO_2 , являясь, строго говоря, термодинамически неравновесной, релаксирует к равновесной моноклинной на нано- и микросекундном масштабе [213]. При этом, как отмечается в работе [163], движение атомов при сверхбыстром фазовом переходе является несогласованным даже в масштабах одного домена VO_2 , а сам сверхбыстрый переход близок к переходам порядок-беспорядок.

Помимо пороговой плотности энергии возбуждающих лазерных импульсов W_T , исследователи выделяют также плотность энергии, соответствующую насыщению сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 — W_S [162; 163; 214; 233]. Значения $W > W_S$ соответствуют ситуации, при которой весь засвеченный объём

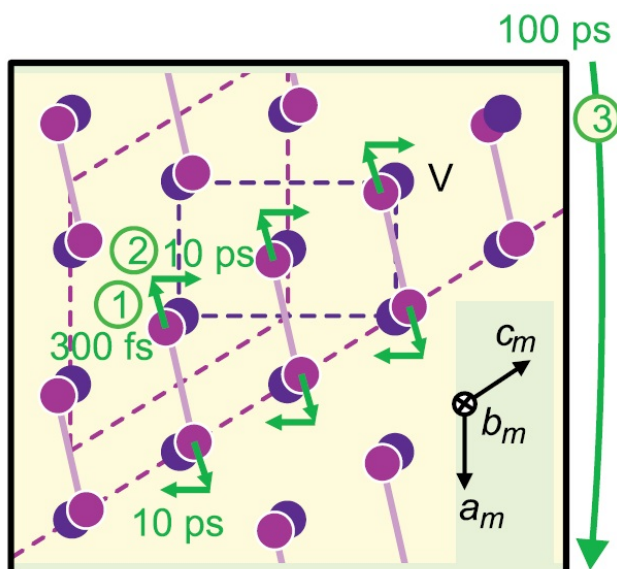


Рисунок 2.8 — Этапы эволюции кристаллической решётки VO_2 при сверхбыстром фазовом переходе в VO_2 и их характерные времена. Показаны атомы ванадия, картинка взята из работы [124].

VO_2 трансформируется в металлическую фазу под действием лазерного импульса, и поэтому дальнейшее увеличение W практически не изменяет наблюдаемый отклик. Величина W_S обычно в 4-5 раз превышает значение W_T [162]. Происхождение W_S связано с тем, что в плёнках VO_2 существует множество центров нуклеации металлической фазы, которым соответствует распределение пороговых значений W'_T [234]. При фотовозбуждении диоксида ванадия с определенным W за первую пикосекунду к переходу в металлическую фазу приведут только те центры нуклеации, для которых $W'_T < W$. В этом смысле, W_T является наименьшим из всех W'_T , а W_S — наибольшим. Таким образом, наличие диапазона между W_T и W_S определяет степень «размытости» сверхбыстрого фазового перехода, связанного с неоднородностями образца и наличием зёрен различных размеров. Стоит отметить, что различные исследователи обращали внимание на существенную микроскопическую неоднородность сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 , приводящую к тому, что даже в пределах одного монокристаллита динамика связанных со сверхбыстрым фазовым переходом изменений имеет различные характерные времена [163; 235].

В подавляющем большинстве экспериментов, сверхбыстрый фазовый переход в VO_2 возбуждался за счёт фемтосекундных лазерных импульсов с длиной волны видимого диапазона или ближнего ИК, однако в ряде работ исследователи использовали другие способы возбуждения. Так, в работах [231; 236] для возбуждения сверхбыстрого фазового перехода использовались пикосекундные (одноцикловые) импульсы терагерцового электромагнитного излучения, созданные

за счёт оптического выпрямления в кристаллах ниобата лития. Было показано, что сверхбыстрый фазовый переход происходит за счёт ренормализации зон и межзонного туннелирования при критическом электрическом поле в терагерцовом импульсе ~ 1 МВ/см², при этом плотность потока терагерцового излучения составляла 2 мДж/см², что по порядку величины совпадает с W_T . В работе [174] было показано, что импульсные магнитные поля с амплитудой ~ 500 Тл, направленные вдоль c_R оси, могут вызвать металлизацию в плёнках диоксида ванадия, легированного вольфрамом. Авторы оценили, что для чистого VO₂ критическое поле достигало бы 1000 Тл.

Таким образом, фазовый переход в VO₂ может возникать за счёт различных возбуждений, как статических так и динамических. Возможность воздействовать на фазовый переход в VO₂, как квазистатический так и сверхбыстрый, за счёт статических деформаций открывает вопрос о том, какое воздействие на *сверхбыстрый* фазовый переход окажут *импульсы* деформации, а также о том, способна ли сложная динамика решётки на фемто- и пикосекундном масштабе при сверхбыстром фазовом переходе привести к генерации импульсов деформации и какими параметрами — поляризацией, амплитудой, длительностью — они могут обладать. Ответу на эти вопросы посвящены оригинальные части настоящей диссертации, Главы 6 и 5, соответственно.

Глава 3. Образцы и экспериментальные методики

3.1 Эпитаксиальные наноразмерные слои VO_2 на подложках Al_2O_3

В работе использовалось две пары образцов, представляющих собой наноразмерные слои диоксида ванадия, эпитаксиально выращенные на сапфировых подложках. Такие образцы выдерживают множественные обратимые циклы сверхбыстрого фазового перехода, как отмечалось в параграфе 2.1.6, что критически важно для данной работы. Первая пара плёнок VO_2 была выращена на с-плоскости (001) сапфировой подложки, $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$. Вторая пара — на г-плоскости (012) сапфировой подложки, $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$. В каждой паре образцы отличались разным временем роста, что приводило к различной толщине полученных нанослоёв. Параметры полученных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Параметры образцов, использованных в работе

Слой VO_2	Подложка	Металлическая плёнка
Плёнка, 145 нм	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, 350 мкм	Al, 140 нм
Наноостровки	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, 350 мкм	Al, 140 нм
Плёнка, 100 нм	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$, 290 мкм	Cr, 30 нм
Плёнка, 35 нм	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$, 290 мкм	Cr, 30 нм

Образцы были выращены в Университете Пуэрто-Рико в группе С. Лысенко. Стоит отметить, что использованные в данной работе образцы и аналогичные им активно изучались С. Лысенко и соавторами в цикле работ, посвящённых исследованию сверхбыстрого фазового перехода в различных плёнках VO_2 при помощи оптического отражения, пропускания, рассеяния и рентгеновской дифракции [173; 202; 205; 207; 213; 214].

3.1.1 Рост и характеристика

Используемые в данной работе нанослои VO_2 создавались методом импульсного лазерного осаждения (PLD), который широко используется для выра-

щивания эпитаксиальных плёнок диоксида ванадия высокого качества [173; 200; 204—208]. В данной методике используется высокомощный лазер с длительностью импульсов несколько наносекунд для абляции металлической ванадиевой мишени высокой степени чистоты. Отделившиеся атомы ванадия осаждаются на находящуюся ниже нагретую подложку в атмосфере с содержанием кислорода и инертного газа. Такой метод позволяет достигать эпитаксиального характера роста плёнок VO_2 .

Процесс получения плёнок VO_2 на сапфировых подложках, использованных в данной работе, подробно описан в [173]. Нанослои были изготовлены в атмосфере кислорода и аргона при полном давлении 50 мТорр, измеренном мембранным ёмкостным датчиком. Потоки газов Ar и O_2 были независимо настроены контроллерами массового расхода, и составляли 10 и 15 $\text{см}^3/\text{мин}$ (н. у.), соответственно. Фоновое давление в камере составляло порядка 10^{-6} Торр. Вращающаяся мишень металлического ванадия была аблирована импульсным эксимерным KrF лазером Lambda Physics Complex 110, имеющим следующие параметры: длина волны 248 нм, длительность импульсов 20 нс, частота следования импульсов 10 Гц, плотность потока излучения 4 $\text{Дж}/\text{см}^2$. Температура подложки во время осаждения составляла 550 °С и достигалась при помощи резистивного нагревателя с пропорционально-интегрально-дифференциальным контроллером обратной связи. Таким образом, плёнки VO_2 выращивались в металлической фазе, поскольку температура роста превосходит T_C (см. параграф 2.1). После роста и охлаждения VO_2 переходил в диэлектрическую фазу.

Для роста VO_2 использовались монокристаллические сапфировые подложки двух ориентаций: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$. Рассогласование решёток для $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ довольно велико, и составляет $\sim 5\%$ [206]. Рост плёнок VO_2 на с-границе сапфира происходит в соответствии с так называемым «согласованием доменов» за счёт того, что отношение постоянной решётки VO_2 к постоянной решётки сапфировой подложки оказывается рациональным числом [199; 212]. Из-за такого характера роста, в плёнках $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ происходит практически полная релаксация эпитаксиальных напряжений. Плёнки VO_2 , выращенные на r-плоскости сапфира, также имеют существенное несоответствие решёток с подложкой $\sim 4\%$ [212]. В тонких плёнках эти напряжения не релаксируют, однако для плёнок толщиной более ~ 80 нм внутренние эпитаксиальные напряжения релаксируют через дефекты на поверхности [202]. На этапе роста образцов на r-плоскости

сапфира часть подложки была закрыта маской и осталась свободна от VO_2 , что было удобным при проведении экспериментов.

Кристаллическая структура и ориентация образцов были определены методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) с применением дифрактометра Bruker D8 Discover. Изучались как θ – 2θ сканы, так и азимутальные зависимости, что представляет собой необходимые измерения для полного определения структуры [112; 173; 212]. Данные измерения проводились коллегами из Университета Пуэрто-Рико, поставившими и сами образцы. Образцы кристаллизовались в чистой $M1$ фазе VO_2 , и дифракционных пиков, соответствующих иным фазам V-O, обнаружено не было.

В образцах на с-границе сапфира, в плоскости подложки располагались кристаллографические оси диоксида ванадия a_{M1} и c_{M1} , эпитаксиальное соотношение $(010)_{M1} \parallel (001)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Следовательно, ось b_{M1} диоксида ванадия была направлена перпендикулярно плоскости образца (см. Рис. 2.2), и соответствовала оси b_R при фазовом переходе. В плоскости образца VO_2 демонстрировал явное двойникование с тремя 120-градусными доменами, что является известным из литературы фактом [208; 212; 237]. Решётка VO_2 ориентирована вдоль трёх эквивалентных кристаллографических направлений Al_2O_3 подложки следующим образом: $[100]_{M1} \parallel [100]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[100]_{M1} \parallel [010]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ и $[100]_{M1} \parallel [\bar{1}\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

В образцах на г-границе сапфира, в плоскости подложки лежали оси b_{M1} и c_{M1} , эпитаксиальное соотношение $(100)_{M1} \parallel (012)_{\text{Al}_2\text{O}_3}$. Таким образом, ось a_{M1} , вдоль которой направлены цепочки атомов ванадия, направлена под углом $\beta - 90^\circ \approx 32^\circ$ к нормали образца. В плоскости подложки не было выявлено двойникования кристаллической решётки, и ориентации осей b_{M1} и c_{M1} определялись как: $[010]_{M1} \parallel [100]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, $[001]_{M1} \parallel [02\bar{1}]_{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

Толщины двух плёнок VO_2 , выращенных на $\text{Al}_2\text{O}_3(r)$ определялись при помощи эллипсометра (см. параграф 3.1.3) и составили 35 нм и 100 нм. Для определения толщин двух нанослоёв VO_2 на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(c)$ оказалось важна морфология, исследованная при помощи атомно-силовой микроскопии в параграфе 3.1.2 (см. также Рис. 3.1). Для более толстого нанослоя, диоксид ванадия целиком покрывал подложку, представляя собой сплошную гранулированную плёнку толщиной 145 нм, определённой при помощи механического профилометра с погрешностью менее 10 %. Более тонкий нанослой VO_2 покрывал подложку не целиком, его подробное описание приведено в параграфе 3.1.2. Определённые толщины использованных нанослоёв VO_2 приведены в таблице 1.

Для осуществления измерений по методике пикосекундной акустики, подложки образцов были сошлифованы и отполированы, чтобы уменьшить время распространения импульсов деформации через подложку, тем самым уменьшив эффекты акустического затухания (см. параграф 1.2.2). Для образцов на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ толщины подложек уменьшены до 350 мкм, для образцов на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ — до 290 мкм. Толщины подложек были измерены при помощи микрометра и приведены в таблице 1.

Также, на часть подложки, противоположную плёнке VO_2 , методом магнетронного напыления были нанесены поликристаллические металлические плёнки (см. таблицу 1). Для образцов на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ были нанесены плёнки алюминия толщиной 140 нм (определена по акустическому эху, см. пункт 3.2.2(A)). Для образцов на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ были нанесены плёнки Cr толщиной 30 нм (толщина определена при помощи атомно силовой микроскопии, см. параграф 3.1.2). Шлифовка подложек и напыление поликристаллических плёнок Cr и Al проводил Д. Шемионек (D. Schemionek) (Технический Университет Дортмунда).

3.1.2 Изучение морфологии поверхности АСМ-микроскопией

Морфология образцов изучалась при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). Измерения проводились с использованием сканирующего микроскопа компании NT-MDT, модель NTEGRA Auga, и кантилеверов с кремниевыми зондами ScanSens HA_NC (собственная частота 235 кГц $\pm 10\%$, диаметр острия < 10 нм). Микроскоп может работать в режиме контактного, полуконтактного или бесконтактного АСМ. Зондовый микроскоп был также снабжён оптическим микроскопом, магнитным держателем образца и пьезоэлектрическим сканером, позволяющим осуществлять сканирование в латеральной плоскости в области 100×100 мкм². Латеральное разрешение микроскопа составляет 0.2 нм, а вертикальное — 0.04 нм. Микроскоп располагался на столике вибрационной защиты с пассивной и активной системой подавления вибраций.

Измерения проводились в режиме полуконтактного АСМ. Полученные сканы имели разрешение 512×512 точек либо 1024×1024 . Сканирование производилось построчно. Частота сканирования каждой линии-строки составляла от 0.5 Гц до 2 Гц, в зависимости от необходимой точности изображения. Ка-

либровка АСМ производилась при помощи калибровочной решётки с глубиной канавок 120 нм.

Полученные АСМ изображения обрабатывались в программном пакете IA-9, разработанном в компании NT-MDT. При обработке из каждой линии-строки производилось вычитание кривой второго порядка для компенсации как влияния наклона образца, так и нелинейности пьезоэлектрического сканера. Дальнейшая обработка изображения зависела от конкретной задачи.

Первой задачей была характеристика морфологии плёнок VO_2 , выращенных на с-плоскости сапфира. Из литературы известно, что плёнки VO_2 на с-плоскости сапфира обладают худшим качеством поверхности, по сравнению с плёнками на г-плоскости сапфира [112; 173]. По этой причине образцы на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ подверглись подробному АСМ-исследованию с высоким латеральным разрешением и низкой скоростью сканирования.

АСМ-изображения показаны на Рис. 3.1(а) и 3.1(в). На них хорошо видна гранулированная структура плёнок VO_2 . Для эпитаксиальных нанослоёв VO_2 , выращенных на с-плоскости сапфира, гранулированный характер связан с релаксацией больших эпитаксиальных напряжений, составляющих 4.5 % вдоль a_{M1} и -4.7 % вдоль $c_{M1} \sin \beta$, а также отличием величины моноклинного угла $M1\text{-VO}_2$ от угла двойникования 120-градусных доменов на 2.2 % [206]. Наличие двойников и эффект «согласования доменов» при росте VO_2 на с-границе сапфира [199] приводит к наличию большого числа несогласованных центров роста, что объясняет наблюдаемый гранулированный характер плёнок.

На Рис. 3.1(а) показано АСМ-изображение плёнки толщиной 145 нм. Видно, что существенные просветы между зёрнами отсутствуют, и, несмотря на гранулированную структуру, плёнка целиком покрывает подложку. Используя встроенные методы программы IA-9, была получена гистограмма распределения высот на АСМ-изображении, представленная на Рис. 3.1(б). Видно, что высотная гистограмма симметрична, с большой среднеквадратичной шероховатостью, составляющей 40 нм. Средний латеральный размер зёрен составляет ~ 250 нм.

На АСМ-изображении второго образца, представленного на Рис. 3.1(в), отчётливо видно, что зёрна VO_2 отделены друг от друга, и между ними видна область с низкой шероховатостью — сапфировая подложка. Таким образом, диоксид ванадия не полностью заполняет поверхность подложки, и данный образец VO_2 нельзя интерпретировать как плёнку, его необходимо рассматривать как набор изолированных nanoостровков. Используя встроенные методы программы IA-9,

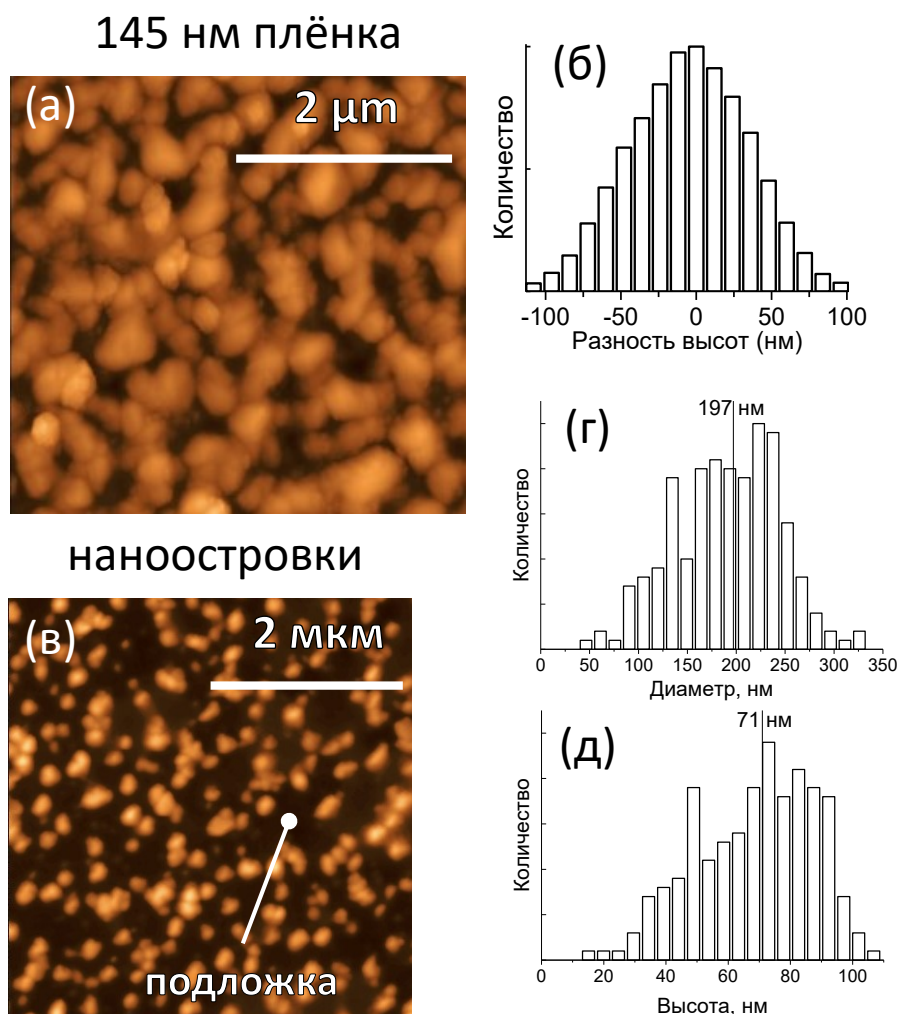


Рисунок 3.1 — (а) АСМ-изображение плёнки VO_2 толщиной 145 нм на с-плоскости сапфира. (б) Распределение точек изображения на панели (а) по высотам. (в) АСМ-изображение слоя наностроек на с-плоскости сапфира. (г) Распределение наностроек с панели (в) по высотам. (д) Распределение наностроек с панели (в) по латеральным размерам.

было произведено определение границ наностроек и получены распределения их диаметров и высот, представленные в виде гистограмм на Рис. 3.1(г) и 3.1(д), соответственно. Таким образом, высота наностроек составила 70 ± 20 нм, а диаметр составил 200 ± 50 нм.

Плёнки на Al_2O_3 (г) также исследовались методом АСМ, однако сканирование проводилось в максимальном латеральном диапазоне и с высокой скоростью, что не позволяло различить детали морфологии поверхности (см. Рис. 3.2(а)). Такие параметры сканирования были связаны со следующей задачей АСМ-исследований.

Вторая задача состояла в определении толщины выращенных плёнок за счёт АСМ-измерений в области границы ростовой маски. Образец размещался так, чтобы край плёнки располагался перпендикулярно направлению сканирования

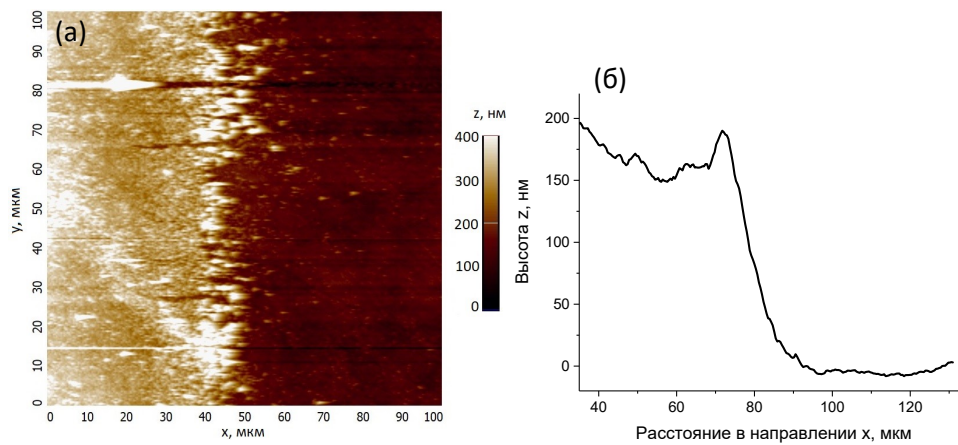


Рисунок 3.2 — (а) АСМ-изображение области границы ростовой маски плёнки VO_2 на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ подложке. (б) Усреднённое сечение поперёк границы маски на панели (а).

(см. Рис. 3.2(а)). Размещение образца в АСМ контролировалось при помощи оптического микроскопа. При обработке полученных АСМ-изображений дополнительно использовалось выравнивание по трём точкам, выбранным на подложке, производимое при помощи встроенного метода в программе IA-9. Затем производилось суммирование по всем линиям сканирования для усреднения шумов и артефактов сканирования. Стоит отметить, что метод АСМ позволял получить только приблизительные значения толщин плёнок из-за особенностей исследуемой границы между частью образца, покрытой плёнкой, и свободной от неё. Особенности границы представляли собой немонотонное изменение высоты вдоль линии сканирования, что приводило к ошибкам при компенсации нелинейности сканера, как видно на Рис. 3.2(б). Поэтому для более точного определения толщины плёнок диоксида ванадия применялась эллипсометрия (параграф 3.1.3). Тем не менее, описанный метод оказался удовлетворительным для определения толщины поликристаллической плёнки хрома, напылённой на задние стороны подложек $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ (см. параграф 3.1.1).

3.1.3 Определение толщин и оптических свойств нанослоёв методом эллипсометрии

Для точного определения толщин плёнок VO_2 на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$, были проведены эллипсометрические измерения совместно с В. С. Левицким (ФТИ им. А. Ф. Иоффе). Использовался спектральный эллипсометр Uvisell 2 (про-

изводство фирмы Horiba Scientific). Измерения производились при комнатной температуре в диапазоне энергий фотона от 1.55 эВ до 4.1 эВ с шагом сканирования 0.05 эВ. Свет был направлен на образец под углом 70° , световое пятно имело сечение $\sim 0.5 \times 1 \text{ см}^2$, что не превышало размеров образца. В ходе измерений определялись эллипсометрические углы Ψ_s и Δ_s , характеризующие амплитуду (Ψ_s) и фазу (Δ_s) луча света, отражённого от VO_2 . Чтобы привлечь внимание шероховатость плёнок, в оптическую модель был введен слой «50 % воздух/50 % VO_2 », расположенный на плёнке сплошного VO_2 , в свою очередь расположенного на сапфировой подложке.

Моделирование производилось в компьютерной программе Delta Psi, поставляемой вместе с эллипсометром. Для определения толщины плёнок была использована модель дисперсии Таук-Лоренца [238; 239]. Оптические константы диоксида ванадия были взяты из классической работы [144]. Полученные в результате моделирования толщины слоёв VO_2 с включённой половиной шероховатости составили $100 \pm 6 \text{ нм}$ и $36 \pm 4 \text{ нм}$.

Также эллипсометрические измерения использовались для определения показателя преломления N плёнки VO_2 толщиной 145 нм на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{с})$. Измерения выполнялись совместно с А. В. Муратовым (ФИАН). Использовалась такая же оптическая модель, описывающая образец как сплошной слой VO_2 на подложке, покрытый переходным слоем «50 % воздух/50 % VO_2 ». Толщина переходного слоя определялась измеренной шероховатостью исследуемой плёнки (см. Рис. 3.1(б)). Измерения проводились при комнатной температуре, поэтому был определён показатель преломления для VO_2 в диэлектрической фазе $N_{\text{диэл}}$, составивший $(1.91 \pm 0.06) + i(0.80 \pm 0.01)$.

Величина показателя преломления в металлической фазе VO_2 $N_{\text{мет}}$ была определена на основе $N_{\text{диэл}}$ при помощи масштабирования. Для этого были взяты спектральные зависимости N для тонкой плёнки VO_2 в двух фазах, полученные в литературе [240] по анализу спектров отражения и пропускания. Затем был высчитан коэффициент, связывающий измеренное значение $N_{\text{диэл}}$ и значение из [240] для длины волны $\lambda = 1028 \text{ нм}$, используемой в экспериментах. Этот коэффициент затем использовался чтобы оценить $N_{\text{мет}}$ по данным [240] на той же длине волны. Такой метод позволяет как учесть известные из литературы трансформации спектров показателя преломления VO_2 , так и особенность конкретного образца.

3.2 Экспериментальные методики

3.2.1 Основные экспериментальные методики

В этом параграфе представлены экспериментальные методы, лежащие в основе настоящей работы. При помощи описанных ниже методов осуществлялся сверхбыстрый фазовый переход в VO_2 и создавались пикосекундные импульсы деформации, а также детектировались связанные с данными явления изменения на субпикосекундной и пикосекундной временной шкале. Такое разрешение во времени обеспечивается стробоскопической методикой накачки-зондирования и использованием фемтосекундного лазера. Для решения каждой основной экспериментальной задачи соискателем создавалась (либо модифицировалась) уникальная специализированная установка фемтосекундной накачки-зондирования, описание и принцип работы которых представлен в пунктах данного параграфа.

А. Оптическая накачка-зондирование

Задача эксперимента по оптической накачке-зондированию заключалась в том, чтобы возбудить лазерно-индуцированный фазовый переход в образцах VO_2 и детектировать возникающие изменения оптических свойств с субпикосекундным разрешением. Изменения электронной структуры определялись по изменению оптического отражения в ИК-диапазоне, что является общепринятым методом при изучении сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 [113; 164]. Схема построенной для данной задачи экспериментальной установки представлена на Рис. 3.3.

Образец (о) крепился к медному держателю при помощи серебряной пасты для обеспечения хорошего термического контакта. Медный держатель был прикреплен к медной площадке резистивного нагревателя (н) также при помощи серебряной пасты. Нагреватель имел сопротивление 120 Ом, позволял проводить измерения в диапазоне температур 295-400 К. К медной площадке нагревателя при помощи зажима прикреплялась термопара типа К (хромель-алюмелевая)

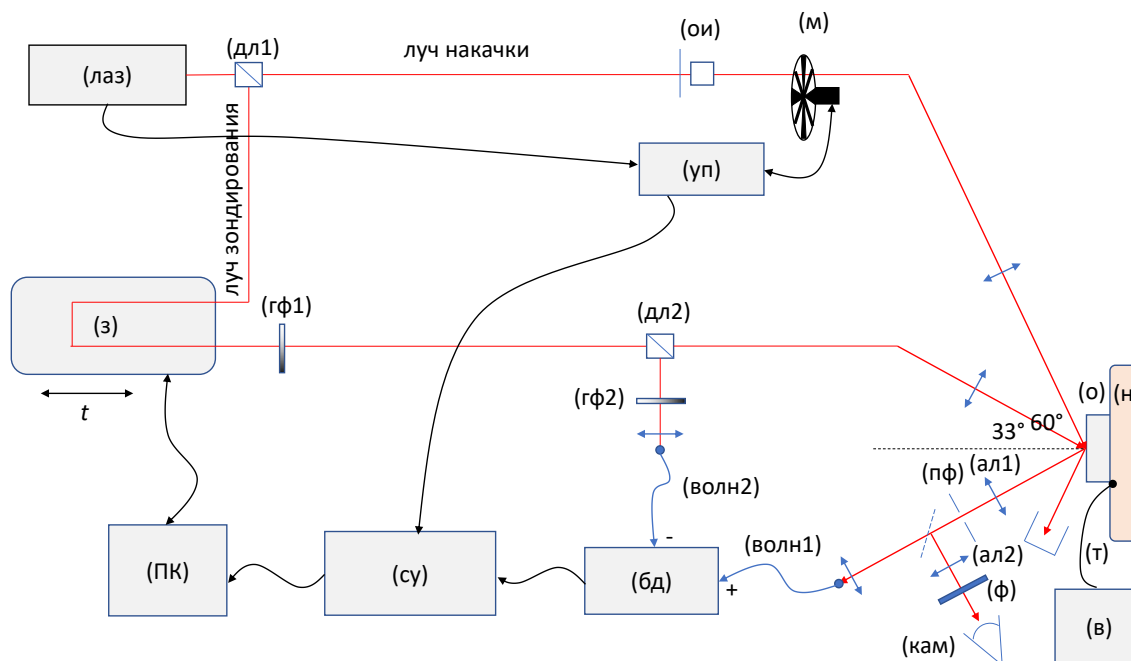


Рисунок 3.3 — Схема экспериментальной установки оптической накачки-зондирования. Элементы на схеме: (лаз) — лазерный источник, (дл) — делитель луча, (ои) — ослабитель интенсивности, (м) — модулятор, (уп) — блок управления модулятором, (з) — линия задержки, (гф) — градиентный фильтр, (о) — образец, (н) — нагреватель, (т) — термопара, (в) — вольтметр, (ал) — ахроматическая линза, (пф) — пространственный фильтр, (ф) — оптический фильтр, (кам) — камера, (волн) — вход в волновод, (бд) — балансный детектор, (су) — синхронный усилитель, (ПК) — лабораторный компьютер.

для контроля температуры (т), напряжение на которой считывалось вольтметром (в). Инструментальная точность определения температуры составляла ~ 2 К.

Лазерным источником (лаз) служил регенеративный усилитель PHAROS компании Light Conversion, с рабочим телом $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$, легированным иттербием. Центральная длина волны испускаемого излучения составляет $\lambda = 1028$ нм со спектральной шириной 15 нм, длительность импульсов 170 фс, частота следования лазерных импульсов могла варьироваться в диапазоне 5-200 кГц. В описываемой методике частота следования лазерных импульсов составляла $\nu = 5$ кГц, что позволяло добиться максимальных предельных величин плотности потока лазерной энергии W и гарантированно возбудить фазовый переход в VO_2 , а также обеспечить достаточное время между импульсами для релаксации материала в начальное состояние.

Лазерный луч из импульсного источника (лаз) был разделен на два — накачивающий и зондирующий — при помощи делителя луча (дл1) в соотношении 90:10 (Рис. 3.3). Зондирующий луч был направлен на моторизованную оп-

тическую линию задержки (з), представляющую собой уголкового отражатель на каретке, перемещающейся вдоль рельса длиной 300 мм при помощи прецизионного шагового двигателя. Минимальный шаг двигателя составляет 0.1 мкм, соответствующее минимальное изменение задержки импульса зондирования составляет 0.67 фс. После прохождения через линию задержки, луч зондирования был пропущен через градиентный фильтр (гф1) для изменения интенсивности. Зондирующий луч был линейно s-поляризован, и направлялся на образец (о) под углом 33° , и фокусировался на поверхности VO_2 при помощи линзы в пятно эллиптической формы размерами 24×29 мкм². Размер пятна луча зондирования был минимальным для использованной линзы, то есть образец находился в её фокусе. Отражённый луч проходил через ахроматическую линзу (ал1), фокусирующую его на щели пространственного фильтра (пф). Отфильтрованный зондирующий луч фокусировался короткофокусной линзой на вход оптического волновода (волн1). По оптическому волноводу (волн1) свет отражённого от образца зондирующего импульса попадал на положительный вход полупроводникового балансного детектора (бд) ThorLabs PDB450C.

От луча зондирования, до его попадания на образец, с помощью ещё одного делителя луча (дл2) отделялся опорный луч, используемый для реализации балансной схемы детектирования изменений интенсивности (Рис. 3.3). Опорный луч проходил через градиентный фильтр (гф2) и фокусировался короткофокусной линзой на вход в оптический волновод (волн2), по которому поступал на отрицательный вход балансного детектора (бд). Использование опорного луча было необходимо для применения балансной схемы детектирования, что позволяло компенсировать изменения во времени интенсивности лазерного источника, приводя к уменьшению шумов.

Луч накачки, отделённый при помощи делителя луча (дл1), проходил через ослабитель интенсивности (ои) на основе полуволновой пластинки и поляризующей призмы Глана-Тейлора. Принцип работы ослабителя основан на изменении угла линейной поляризации излучения, падающего на поляризующую призму, при помощи полуволновой пластики. Затем луч накачки проходил через модулятор (м) и фокусировался при помощи линзы на поверхность образца в пятно эллиптической формы с размерами 55×100 мкм². Размер пятна луча накачки выбирался так, чтобы превосходить размеры пятна луча зондирования, и тем самым повысить однородность возбуждения зондируемой области образца. Луч накачки

падал на образец со стороны VO_2 под углом 60° и был р-поляризован. Отражённый от образца луч накачки блокировался ловушкой излучения.

Пятна лучей накачки и зондирования должны быть сведены на поверхности VO_2 , чтобы производить детектирование в области наибольшего лазерного возбуждения. С этой целью линзы, фокусирующие лучи накачки и зондирования, размещались на микрометрических подвижках. Для контроля за сведением лазерных пятен, а также для обеспечения работы пространственного фильтра (пф), применялась визуализирующая схема, состоящая из ИК-камеры (кам), фильтра (ф), ахроматической линзы (ал2) и откидного зеркала. Две ахроматические линзы (ал1) и (ал2) располагались так, чтобы изображение образца переносилось сначала на щели пространственного фильтра (пф), а затем на матрицу камеры (кам), с которой полученное изображение передавалось на монитор. Поверхность щелей (пф) была в фокусе камеры. При настройке, образец освещался красным светом при помощи осветителя, за счёт применения ахроматических линз это обеспечивало одинаковые фокусные расстояния для визуального изображения поверхности образца и для луча зондирования ($\lambda=1028$ нм).

Длины оптических путей лучей накачки и зондирования подбирались так, чтобы при промежуточном положении каретки линии задержки (з) импульсы накачки и зондирования достигали образца одновременно. В эксперименте детектировалось изменение интенсивности импульса зондирования, отражённого от образца, при различных положениях каретки линии задержки (з) и, соответственно, различных величинах времени задержки t . Изменения интенсивности импульса зондирования при этом пропорциональны изменениям коэффициента отражения ΔR образца, индуцированным импульсом накачки. Величина задержки t в экспериментах могла принимать как положительные, так и отрицательные значения. За счёт повторения измерений ΔR для большого количества значений t , была стробоскопически получена эволюция изменения отражения во времени — $\Delta R(t)$.

Важно отметить, что для осуществления стробоскопической методики накачки-зондирования необходимо исполнение нескольких требований. Во-первых, любые процессы, возбуждаемые импульсом накачки, должны релаксировать за время между двумя последовательными импульсами из лазерного источника. Для используемой частоты повторений импульсов 5 кГц это время составляло 200 мкс, что более чем на два порядка выше характерного времени релаксации сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 [213]. Во-вторых, плотность

потока энергии импульсов зондирования должна быть невелика как по сравнению с плотностью потока энергии импульсов накачки, так и по сравнению с пороговыми значениями плотности энергии фазового перехода в VO_2 , W_T . Поэтому используемая в экспериментах плотность потока энергии импульсов зондирования не превышала 0.1 мДж/см^2 , что почти на два порядка ниже типичных значений W_T (см. параграф 2.2.2). В-третьих, каждая последующая пара импульсов накачки и зондирования должна инициировать идентичные процессы и достигать образца в идентичном начальном состоянии. Поэтому для каждого образца определялась величина плотности энергии импульса накачки, приводящая к необратимым повреждениям плёнки VO_2 , и в основных экспериментах значение W было ограничено 80 % от этой величины. Также после каждой серии измерений выполнялась проверка отсутствия необратимых изменений плёнки VO_2 , заключающаяся в повторении первого полученного сигнала в серии.

Для выделения изменения отражения ΔR , индуцированного импульсом накачки, использовалась методика синхронного детектирования, позволяющая существенно повысить точность измерений. Необходимая для этой методики модуляция возбуждения осуществлялась при помощи оптомеханического прерывателя (м), блокирующего прохождение луча накачки с определённой частотой. Для этого блок управления прерывателем (уп) был синхронизирован с лазерным источником (лаз), и частота модуляции составляла $1/8$ от частоты следования лазерных импульсов: $5000/8=625 \text{ Гц}$. Таким образом, из каждых восьми импульсов накачки 4 блокировались прерывателем, а 4 проходили и достигали образца.

В экспериментах, интенсивность зондирующих импульсов подбиралась так, чтобы балансный фотодетектор (бд) работал в линейном режиме с 30 % запасом по интенсивности. Такая величина определялась величиной ожидаемого изменения коэффициента отражения VO_2 при сверхбыстром фазовом переходе, составляющей $\sim 30 \%$, что основано на результатах статических измерений. Сигналы с двух фотодиодов балансного детектора (бд) вычитались, и разность была усилена в 10^5 раз за счёт внутренней схемы усиления детектора. Разностный усиленный сигнал нёс в себе информацию об изменении отражения ΔR , и был направлен в синхронный усилитель (су) Stanford Research SR830. Полоса пропускания детектора составляла 4 МГц, из-за чего, при частоте следования импульсов 5 кГц, скважность составляла 800, что могло вызывать ошибки в работе синхронного усилителя. Чтобы понизить скважность электрических импульсов использовалась интегрирующая RC-цепочка с постоянной времени 115 мкс. Син-

хронный усилитель осуществлял детектирование сигнала на частоте модуляции 625 Гц, постоянная времени синхронного усилителя была выставлена на значении 300 мс, что на два порядка превышает период модуляции $1/625 \text{ Гц} = 1.6 \text{ мс}$. Синхронный усилитель был настроен на детектирование отдельно X и Y компоненты сигнала, что позволяло сохранить информацию о знаке детектируемого изменения отражения. Общая чувствительность установки, оценённая по уровню шумов в измеренных сигналах, позволяла детектировать изменения отражения $\Delta R/R = 10^{-6}$ за одно сканирование (без усреднения).

В экспериментах измерялось изменение X-компоненты сигнала в зависимости от положения линии задержки (з). Для этого использовалась программа автоматизации эксперимента, запущенная на лабораторном компьютере (ПК). Программа управляла линией задержки (з) и считывала данные с синхронного усилителя (су).

Целью экспериментов было определение параметров возбуждаемого сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 — плотностей потока энергии порога и насыщения, W_T и W_S , соответственно. Для определения этих параметров необходимо построить зависимость величины отражения VO_2 от W . Для этого были получены серии откликов $\Delta R(t)$ для различных значений W с временным разрешением 333 фс в диапазоне от -2 до 10 пс (см. Рис. 3.4(a)). Величина плотности энергии импульса накачки W определялась при помощи полупроводникового измерителя мощности P_W оптического излучения Ophir с учётом длин осей эллиптического лазерного пятна a_1 и a_2 и частоты повторений лазерных импульсов ν по формуле:

$$W = \frac{8P_W}{\nu\pi a_1 a_2} \quad (3.1)$$

где учтено, что значение P_W измерялось после прохождения импульсами накачки через оптический прерыватель (м), блокирующий каждый второй импульс. Для этого фотодиод измерителя мощности устанавливался в пути луча накачки перед фокусирующей линзой и убирался при основных измерениях $\Delta R(t)$.

Поскольку сверхбыстрый фазовый переход совершается на субпикосекундном временном масштабе (см. параграф 2.2.2), то для определения величины W_T принято рассматривать скачок отражения света ΔR через 1 пс после момента фотовозбуждения фазового перехода [124; 162; 214], то есть до начала влияния температурных эффектов (см. Рис. 3.4). При этом величина W_T определяется по возникновению излома зависимости $\Delta R(t=1 \text{ пс})$ с ростом W , а величина насы-

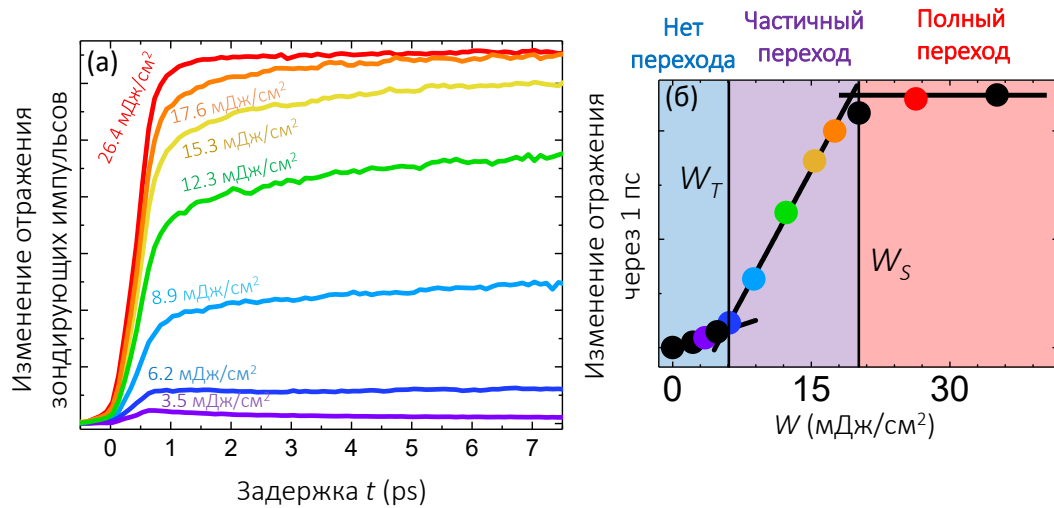


Рисунок 3.4 — (а) Зависимость изменения отражения зондирующих импульсов ΔR от времени задержки t относительно импульсов накачки при возбуждении сверхбыстрого фазового перехода в наноструктурах VO_2 . Разные кривые соответствуют разной величине лазерного возбуждения W . (б) Зависимость скачка ΔR в момент времени $t=1$ пс после фотовозбуждения от значения W , по которой определялись величины W_T и W_S .

щения W_S определяется как такая плотность потока энергии импульса накачки, выше которой наклон зависимости на Рис. 3.4 перестаёт изменяться.

Чтобы проверить, что импульсы накачки не вызывают сверхбыстрого фазового перехода, когда VO_2 изначально находится в металлической фазе, образец был нагрет до температуры 350 К. При этом сигналы $\Delta R(t)$ линейно зависели от величины W , как показано на Рис. 3.5.

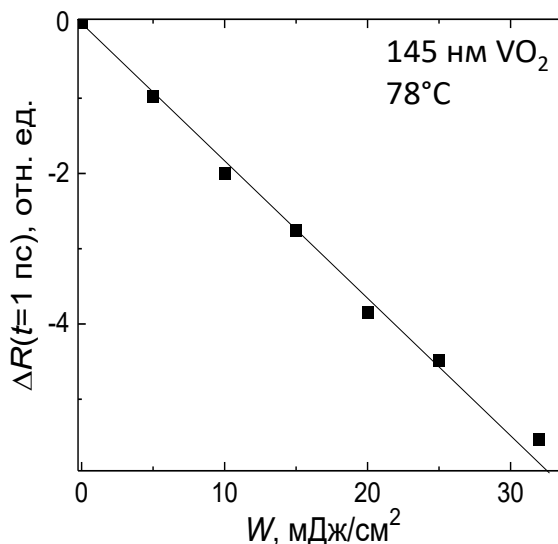


Рисунок 3.5 — Зависимость скачка отражения ΔR через $t=1$ пс после фотовозбуждения плёнки VO_2 толщиной 145 нм, нагретой до 78°C, от величины возбуждения W .

Б. Акустическая накачка-оптическое зондирование

В данном пункте описывается экспериментальная установка, построенная по схеме, часто используемой в пикосекундной акустике [13; 19; 54]. Задача описываемого метода состоит в генерации и детектировании пикосекундных импульсов деформации в исследуемых образцах. Он использовался для осуществления генерации импульсов деформации за счёт сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 (см. Главу 5) и определения фотоупругих свойств диоксида ванадия (см. Главу 4).

Экспериментальная установка (Рис. 3.6) построена по схеме оптической накачки-зондирования, и имеет много общего с экспериментальной установкой, описанной в предыдущем пункте (Рис. 3.3). Использовался тот же лазерный источник (лаз), луч из которого был разделён на лучи накачки и зондирования. Луч зондирования следует через те же элементы, что и на Рис. 3.3, однако его оптический путь удлинён на величину Δ , что схематически изображено пунктирной линией на Рис. 3.6. Причина такого удлинения оптического пути обсуждается ниже. Луч накачки проходит последовательно через ослабитель интенсивности (ои) и механический модулятор (м), и фокусируется линзой в круглое пятно диаметром 110 мкм на сторону образца (о), противоположную той, на которую сфокусирован луч зондирования. Это возможно благодаря отверстиям в держателе образца и нагревателе. Луч накачки имеет р-поляризацию, ортогональную лучу зондирования, и падает на образец под углом, близким к нормали. Размер пятна луча накачки подбирался так, чтобы превосходит размер пятна луча зондирования, однако в одном из экспериментов предъявлялись дополнительные требования к соотношению между размерами двух лучей, о чём подробно написано в конце данного пункта.

Для детектирования импульсов деформации, пятна лучей накачки и зондирования требовалось расположить точно напротив друг друга. Это связано с тем, что для использованных подложек $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ импульсы продольной деформации, инжектированные из опто-акустического преобразователя вдоль нормали z , также распространяются вдоль z . Этот факт, в свою очередь, объясняется существованием продольной акустической фононной моды с направлением вектора k_p вдоль нормали. Чтобы выставить пятна лучей накачки и зондирования напротив друг друга, плотность потока энергии накачивающего

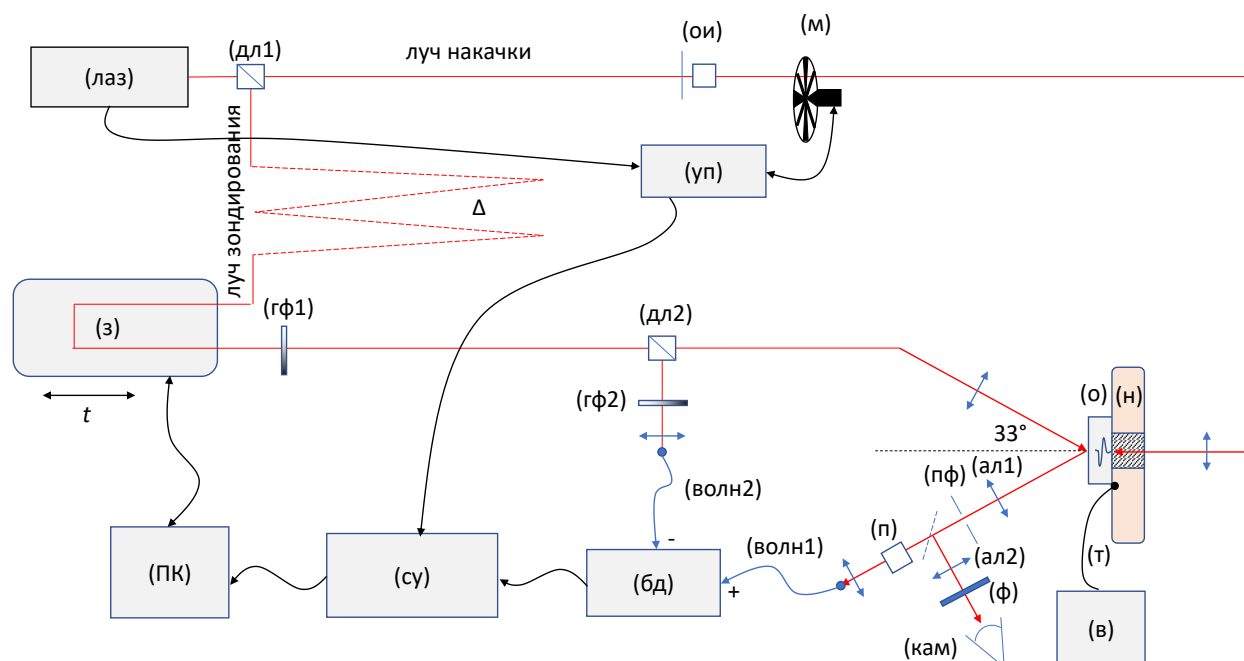


Рисунок 3.6 — Схема экспериментальной установки накачки-зондирования, где импульс накачки конвертируется в импульс деформации. Элементы на схеме: (лаз) — лазерный источник, (дл1) — делитель луча, (ои) — ослабитель интенсивности, (м) — модулятор, (уп) — блок управления модулятором, (з) — линия задержки, (гф) — градиентный фильтр, (о) — образец, (н) — нагреватель, (т) — термопара, (в) — вольтметр, (ал) — ахроматическая линза, (пф) — пространственный фильтр, (ф) — оптический фильтр, (кам) — камера, (п) — поляризатор, (волн) — вход в волновод, (бд) — балансный детектор, (су) — синхронный усилитель, (ПК) — лабораторный компьютер.

импульса кратковременно повышалась чтобы выплавить отверстие в материале преобразователя, и данное отверстие затем использовалось для сведения лучей с использованием системы визуализации, описанной в предыдущем пункте 3.2.1(А). Затем образец смещался в фокальной плоскости линз на область с неповреждённым преобразователем. Более тонкая настройка проводилась затем по амплитуде детектируемого сигнала.

Отражённый от образца (о) импульс зондирования после прохождения через пространственный фильтр (пф), также следовал через дополнительно установленную поляризующую призму Глана-Тейлора (п). Данный элемент выполняет функцию поляризационного фильтра, пропуская импульсы зондирования и блокируя импульсы накачки. Это позволило уменьшить фоновый сигнал на детекторе, вызванный рассеянным излучением импульсов накачки, на порядок величины.

В экспериментах, проведённых по данной методике, импульс накачки приводил к генерации импульса деформации (обозначен синим на Рис. 3.6)

в оптоакустическом преобразователе. Импульс деформации преодолевал толщину подложки D и попадал в детектирующую плёнку на противоположной стороне образца через время $\Delta = D/v_S$, где v_S — скорость звука в материале подложки. Для того, чтобы импульс накачки, конвертированный в импульс деформации, и импульс зондирования достигали детектирующей плёнки в одно и то же время, оптический путь луча зондирования был удлинен на величину $\Delta \cdot c$, где c — скорость света в вакууме, компенсируя разницу в скоростях света и звука при распространении через подложку. Для исследуемых образцов, величина $\Delta \cdot c$ составляла ~ 10 м, и введение дополнительной задержки было реализовано за счёт добавления зеркал в оптическую схему, показанных пунктиром на Рис. 3.6.

В экспериментах измерялось изменение коэффициента отражения ΔR детектирующей плёнки в зависимости от положения линии задержки (з). Нулевой задержкой принималось такое положение, при котором импульс зондирования и ведущий фронт импульса деформации одновременно достигали детектирующей плёнки. Детектирование импульса деформации определялось фотоупругим эффектом и эффектом изменения толщины детектирующей плёнки, как описано в параграфе 1.3.2 (см. также Главу 4).

В двух различных экспериментах, реализованных по данной методике, использовалось два значения частоты следования лазерных импульсов: либо $\nu=5$ кГц, либо $\nu=100$ кГц. Значение ν определяло плотность потока энергии отдельных лазерных импульсов накачки в соответствии с уравнением (3.1), таким образом смена величины ν позволяла уменьшить или увеличить W , сохраняя высокую чувствительность установки. Механический модулятор (м) в случае $\nu=5$ кГц был настроен также, как в предыдущем пункте 3.2.1(А). При использовании $\nu=100$ кГц, модулятор не был синхронизирован с частотой следования лазерных импульсов, и модулировал луч накачки на частоте 967 Гц. Частота выбрана вблизи максимально возможной для модулятора (1000 Гц), таким образом модулятор блокировал ~ 50 импульсов и пропускал ~ 50 импульсов. Дополнительный дробовой шум, возникающий вследствие отсутствия синхронизации, был, таким образом, порядка 1 %, и дополнительно уменьшался при интегрировании по 30000 периодам модуляции за счёт использования синхронного усилителя (су) с постоянной времени 300 мс.

Чтобы проводить измерения для VO_2 в двух начальных фазах — диэлектрической и металлической — использовался нагреватель (н), контролируемый

при помощи термопары (т) и вольтметра (в), описанных в предыдущем пункте 3.2.1(А).

В первом эксперименте в качестве опто-акустического преобразователя выступала плёнка алюминия, а детектирующей плёнкой служил нанослой диоксида ванадия. Для данного эксперимента частота повторения лазерных импульсов составляла 100 кГц, что отвечало относительно слабому возбуждению опто-акустического преобразователя $\lesssim 5$ мДж/см². В результате амплитуды генерируемых импульсов деформации были недостаточно велики, чтобы на распространении таких импульсов сказывалась акустическая нелинейность (см. параграф 1.2.3), что позволило изучать эволюцию формы откликов в Главе 4.

Во втором эксперименте опто-акустическим преобразователем выступала плёнка VO₂, а детектирующей плёнкой являлась поликристаллическая плёнка хрома. Для данного эксперимента частота повторения лазерных импульсов составляла 5 кГц, что позволяло достигать возбуждения опто-акустического преобразователя < 60 мДж/см², что существенно превосходит величины W_T и W_S для лазерно-индуцированного фазового перехода в VO₂. Столь большие уровни возбуждения приводили к высоким амплитудам деформации в генерируемых импульсах и к существенному влиянию нелинейных акустических эффектов, за счёт которых была определена величина фотогенерируемой деформации в Главе 5.

При детектировании импульсов деформации в нелинейном режиме, то есть, когда в импульсе деформации присутствует выраженный ударный фронт или акустические солитоны, возникают дополнительные экспериментальные требования к размерам лазерных лучей, используемых для генерации и детектирования таких импульсов деформации. В простейшем рассмотрении механизмы генерации деформации линейны по плотности потока энергии лазерного импульса (см. параграф 1.1.1), и амплитуда генерируемого импульса деформации в латеральной плоскости повторяет профиль распределения интенсивности лазерного пучка и описывается функцией Гаусса. Поскольку выраженность нелинейных эффектов определяется амплитудой генерируемой деформации, то они будут проявляться слабее при удалении от оси распространения $x = y = 0$. Эволюция формы импульса деформации (см. параграф 1.2.3) приведёт к тому, что фронт импульса деформации в латеральной плоскости после распространения через подложку будет отличаться от функции Гаусса (станет более узким).

Детектирование импульса деформации ведётся при помощи ещё одного лазерного импульса, также имеющего гауссово распределение интенсивности

в латеральной плоскости, поэтому даже при точной настройке положения лучей, детектируемый отклик будет усреднен по размеру пятна зондирующего импульса (Рис. 3.7). В результате, все особенности отклика, связанные с нелинейными эффектами, окажутся размыты, и степень этого размытия определяется соотношением размеров луча накачки a_H и луча зондирования a_3 . На Рис. 3.7 показано, как меняется отклик на акустический солитон при различном соотношении a_3/a_H [54]. Видно, что для эффективного отображения нелинейных эффектов импульсов деформации необходимо, чтобы размеры луча накачки превышали размеры луча зондирования в ~ 4 раза и более [54]. Размеры пятна луча накачки выбирались с учётом данного вывода: $a_3=25$ мкм, $a_H=110$ мкм, как отмечено ранее.

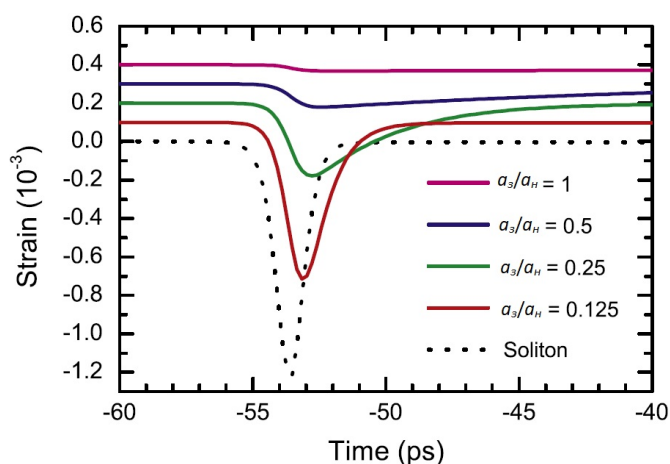


Рисунок 3.7 — Изменение сигнала при детектировании нелинейной акустической особенности (солитона) при различных отношениях размеров пятен лучей зондирования a_3 и накачки a_H .

Рисунок взят из работы [54].

В. Комбинированное акустическое и оптическое возбуждение

Описанная в данном пункте экспериментальная методика позволяет возбуждать плёнку VO_2 одновременно и фемтосекундным лазерным импульсом, и пикосекундным импульсом деформации, объединяя достоинства двух предыдущих методик (пункты 3.2.1(А) и 3.2.1(Б)). Задержкой между оптическим и акустическим возбуждением можно управлять. Данная методика использовалась для того, чтобы вызвать сверхбыстрый фазовый переход в наноструктурах VO_2 в тот момент, когда в них присутствует импульс деформации — его растяги-

вающая или сжимающая часть. Это позволило изучить влияние динамической деформации на сверхбыстрый фазовый переход в VO_2 , чему посвящена Глава 6.

Оптическая схема данного эксперимента представлена Рис. 3.8 и является комбинацией схем оптической накачки-зондирования (Рис. 3.3) и пикосекундной акустики (Рис. 3.6). В данной схеме используется сразу три луча из одного источника (лаз), разделённых при помощи делителей луча (дл1) и (дл3). Первый лазерный луч — луч зондирования, который используется чтобы получать информацию о состоянии образца за счёт измерения величины оптического отражения VO_2 . Его оптический путь идентичен пути, представленному на Рис. 3.6. Второй лазерный луч — луч накачки, который конвертируется в импульс деформации в опто-акустическом преобразователе. Его оптический путь идентичен пути, представленному на Рис. 3.6. Третий используемый лазерный луч — возбуждающий луч, который используется для возбуждения сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 , полного или частичного. Возбуждающий луч отделяется от луча зондирования при помощи делителя луча (дл3) после того, как совместно с лучом зондирования преодолел дополнительную задержку Δ . Этот луч следует через ослабитель интенсивности (ои1), после чего проходит через неавтоматизированную линию задержки (з2), позволяющую устанавливать фиксированную задержку t_1 для возбуждающего луча по отношению к лучу накачки при помощи микрометрического винта. После прохождения линии задержки (з2), возбуждающий луч направляется на образец со стороны диоксида ванадия, где фокусируется при помощи линзы в эллиптическое пятно размерами $55 \times 100 \text{ мкм}^2$. Возбуждающий луч р-поляризован, падает на образец под углом 60° , и после отражения от образца блокируется ловушкой излучения.

В схеме на Рис. 3.8 участвует три луча, поэтому между ними есть две независимые задержки — t и t_1 . Задержка t между импульсами накачки и зондирования регулируется при помощи моторизированной линии задержки (з1), как подробно описано в пункте 3.2.1(А), и служит для временного разрешения в эксперименте по методике накачки-зондирования. Вторая задержка t_1 между импульсами накачки и возбуждения регулируется линией задержки (з2), которая остаётся фиксированной для каждого эксперимента и может быть изменена между экспериментами с точностью 30 фс. Эта задержка регулирует время возбуждения сверхбыстрого фазового перехода в VO_2 относительно временного профиля импульса деформации. Поскольку импульс деформации на ~ 3 порядка длиннее, чем

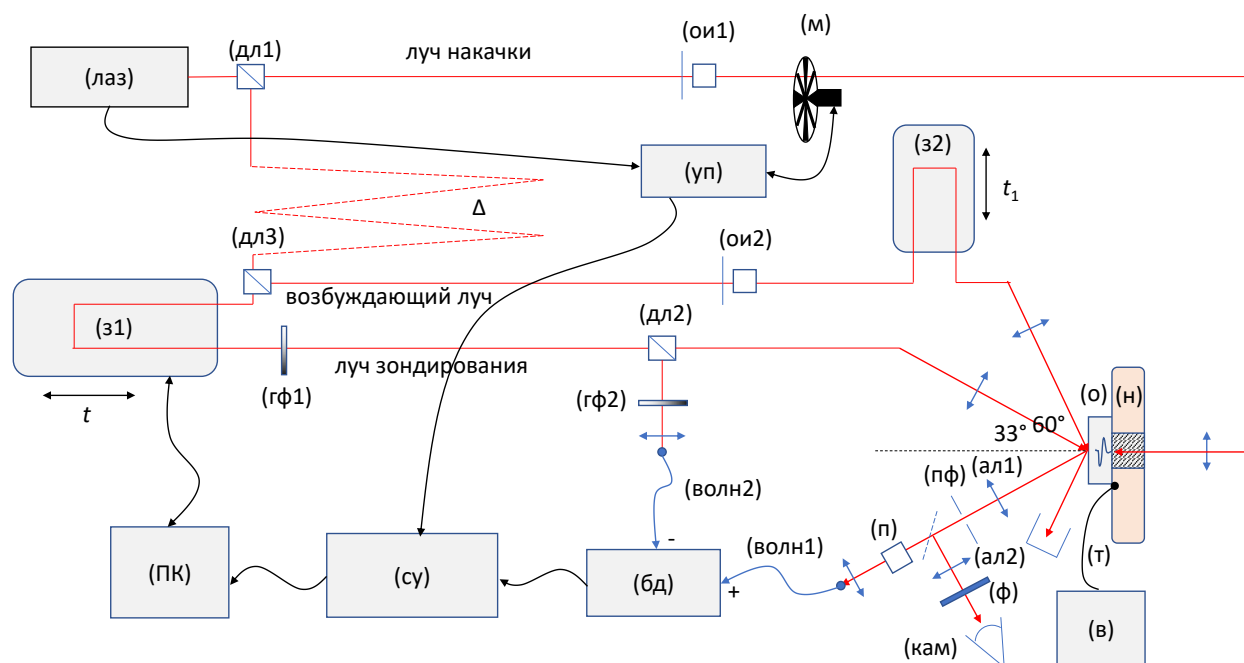


Рисунок 3.8 — Схема экспериментальной установки акустической накачки-зондирования. Элементы на схеме: (лаз) — лазерный источник, (дл) — делитель луча, (ои) — ослабитель интенсивности, (м) — модулятор, (уп) — блок управления модулятором, (з) — линия задержки, (гф) — градиентный фильтр, (о) — образец, (н) — нагреватель, (т) — термопара, (в) — вольтметр, (ал) — ахроматическая линза, (пф) — пространственный фильтр, (ф) — оптический фильтр, (кам) — камера, (п) — поляризатор, (волн) — вход в волновод, (бд) — балансный детектор, (су) — синхронный усилитель, (ПК) — лабораторный компьютер.

лазерный импульс, то задержка t_1 позволяет совершить оптическое возбуждение, когда в образце присутствует квазистатическое распределение деформации.

На Рис. 3.9 представлена временная ось, отсчитывающая время задержки импульса зондирования t относительно импульса накачки, на которой отображены основные моменты времени и задержки, имеющие место в данном эксперименте:

- (i) Для каждого импульса, испущенного лазерным источником (лаз), наиболее ранним событием является генерация импульса деформации за счёт импульса накачки.
- (ii) Затем, в течение времени Δ , происходит распространение импульса деформации через подложку.
- (iii) Ведущий фронт импульса деформации инжектируется в VO_2 , и момент времени, соответствующий этому событию, принимается за $t = 0$.
- (iv) В момент времени $t = t_1$ в VO_2 попадает лазерный импульс возбуждения, который может вызвать сверхбыстрый фазовый переход, если его плотность потока

энергии превосходит пороговое значение W_T для исследуемого образца.

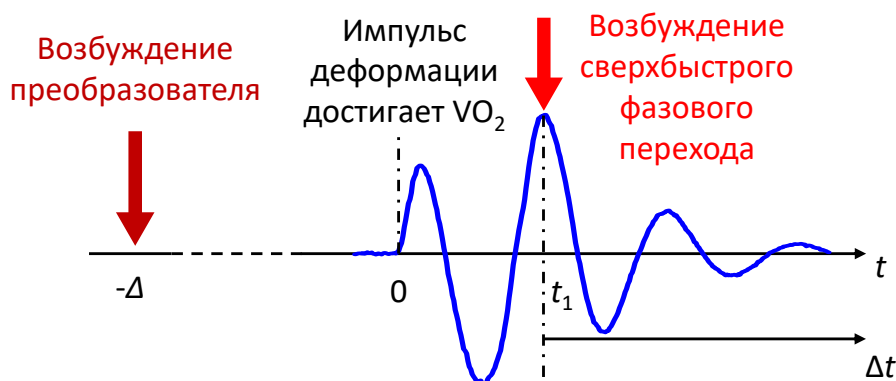


Рисунок 3.9 — Схема, поясняющая очерёдность событий при комбинированном возбуждении плёнки VO_2 лазерными и деформационными импульсами. Синим показан отклик на импульс деформации. Показана ось времени задержки t между импульсами зондирования и импульсом накачки, и отмечены ключевые моменты времени.

Величина Δ определяется толщиной подложки и скоростью звука в ней $\Delta = D \cdot v_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{с})} = 32$ нс, величина t_1 фиксируется для каждого отдельного эксперимента, а момент прихода импульса зондирования t фиксирован для измерения каждой отдельной экспериментальной точки. В экспериментах значение t варьировалось от -100 пс до 2000 пс, и было ограничено длиной линии задержки (31), а величина t_1 изменялась от -10 пс до 150 пс, и ограничивалась длительностью импульса деформации. Таким образом, в экспериментах были получены временные зависимости отражения $\Delta R(t, t_1)$, где t_1 выступает параметром.

Как и в пунктах 3.2.1(А) и 3.2.1(Б), образец был размещён на нагревателе (н), что позволяло производить эксперименты для двух начальных фаз диоксида ванадия — диэлектрической и металлической.

3.2.2 Методы дополнительных экспериментов

В данном параграфе представлены экспериментальные методики, позволившие дополнить данные, полученные с использованием основных методов (параграф 3.2.1), либо помочь с их интерпретацией. Для удобства, данные методы были реализованы на построенных установках, описанных в пунктах предыдущего параграфа.

А. Акустическое эхо

Методика акустического эха применялась для того, чтобы определить толщину напылённых металлических опто-акустических преобразователей (параграф 3.1.1).

Данный эксперимент выполнялся на установке оптической накачки-зондирования, изображённой на Рис. 3.3, и описанной в пункте 3.2.1(А). Образец размещался так, чтобы лазерные лучи накачки и зондирования падали на опто-акустический преобразователь, которым выступала плёнка алюминия в исследованных образцах. В эксперименте детектировалось изменение отражения $\Delta R(t)$ от алюминиевой плёнки в зависимости от времени задержки t , которое отсчитывалось от момента генерации импульса деформации. Также использовался более большой шаг линии задержки, чем в описанных ранее экспериментах, эквивалентный шагу по временной шкале 1 пс.

Попадая в алюминий, импульс накачки приводил к генерации импульса деформации за счёт термоупругого эффекта (см. пункт 1.1.1(Б)), который распространялся от приповерхностной области вглубь алюминиевой плёнки. После отражения от интерфейса плёнка/подложка, часть импульса деформации, которую называют акустическим эхом, возвращалась к внешней границе образца, где приводила к возмущению коэффициента отражения за счёт фотоупругого эффекта (см. вставку на Рис. 3.10). Измеренное время между моментом генерации импульса деформации и моментом детектирования эха позволило рассчитать среднюю толщину поликристаллической алюминиевой плёнки $d=138$ нм, используя широко известное значение скорости звука в алюминии $v_{Al}=6420$ м/с. Импульс накачки также приводил к нагреву опто-акустического преобразователя и диссипации тепловой энергии, что также изменяло оптические параметры алюминиевой плёнки и проявлялось в детектируемых сигналах как экспоненциально спадающий всплеск ΔR , хорошо заметный на Рис. 3.10. Аналогичный метод использовался во многих работах по пикосекундной акустике [9; 11; 17; 31] (см. также параграф 1.3.2).

Стоит отметить, что применение данного метода для определения толщины плёнки возможно только в том случае, если акустические импедансы Z плёнки и подложки существенно отличаются, так как ими определяется коэффициент акустического отражения \mathcal{R} в соответствии с уравнением (1.5). Так, была успешно определена толщина алюминиевого преобразователя на с-плоскости сапфировой

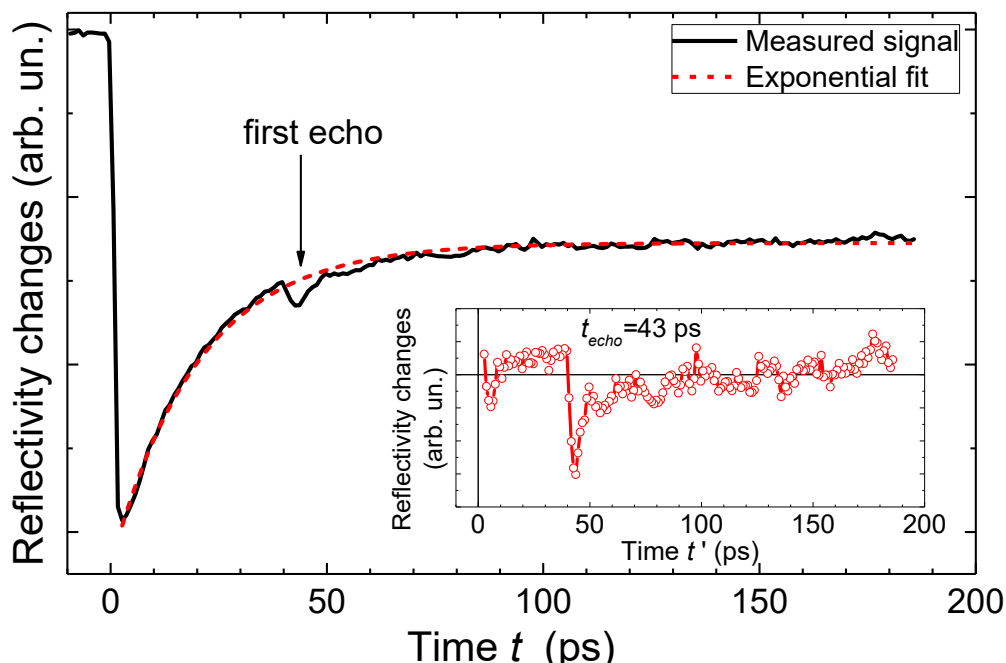


Рисунок 3.10 — Результаты измерения акустического эха в поликристаллической плёнке алюминия. На вставке из сигнала вычтена экспоненциальная функция (изображена красным пунктиром на основном рисунке).

подложки (Рис. 3.10), поскольку для данного интерфейса коэффициент акустического отражения велик и составляет $\mathcal{R}=44\%$. Однако данный метод было невозможно использовать для определения толщины хромового преобразователя на $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ подложке ($\mathcal{R}=0.01$) или для определения толщин плёнок диоксида ванадия ($\mathcal{R}=0.02$, получен с использованием значения скорости звука в VO_2 $v_{\text{VO}_2}=8700$ м/с в направлении b_{M1} , оценённого по работе [140]).

Б. Термический гистерезис

Эксперименты по измерению термического гистерезиса коэффициента отражения R в исследованных плёнках VO_2 проводились для того, чтобы определить температуру фазового перехода в конкретных образцах и выбрать величину нагрева образца при помощи нагревателя, заведомо переводящую VO_2 в металлическую фазу. Также эти эксперименты позволили определить, уменьшается или увеличивается значение R при фазовом переходе, что помогло при интерпретации знаков наблюдаемых откликов и настройке установки.

Данные эксперименты проводились на установке оптической накачки-зондирования, изображённой на Рис. 3.3. При этом использовался только

зондирующий луч, линия задержки (з) не использовалась. Использование лазерного источника (лаз) позволяло получить гистерезис оптического отражения на той длине волны $\lambda=1028$ нм, которая использовалась в основных экспериментах (параграф 3.2.1). Образец (о) крепился к нагревателю (н) так, чтобы лазерные импульсы попадали на часть, покрытую плёнкой VO_2 . Нагреватель (н) управлялся источником напряжения фирмы Voltcraft, и позволял изменять температуру образца в диапазоне 295-400 К — то есть от комнатной температуры и до температуры плавления некоторых элементов нагревателя. В экспериментах максимальная температура была ограничена величиной 390 К.

Описываемая методика предполагает измерение интенсивности отражённого импульса зондирования при постепенном контролируемом изменении температуры образца — сначала нагреть от 295 К до 390 К, затем охлаждению. Анализировался только сигнал с положительного канала балансного детектора (бд), связанного с волноводом (волн1), а волновод (волн2) не использовался. Отклик от детектора выводился на осциллограф с развёрткой, синхронизированной с частотой следования лазерных импульсов. В эксперименте строилась амплитуда наблюдаемых на осциллографе импульсов в зависимости от показаний вольтметра (в), соединённого с термопарой (т), при цикле нагрева-охлаждения.

Результаты для исследованных в настоящей работе образцов представлены на Рис. 3.11. Видно, что для нанослоёв VO_2 на с-плоскости сапфира (панели (а) и (б)) температура фазового перехода практически не отличается от $T_C=340$ К для объёмного VO_2 . Это связано с «согласованием доменов» при выращивании таких плёнок, приводящим к релаксации внутренних напряжений (см. параграф 3.1.1), и наблюдалось в литературе (см. Рис. 2.5). Для плёнок VO_2 на г-плоскости сапфира внутренние напряжения остаются сильными, вследствие чего величина T_C уменьшается на 10-20 К. При этом в плёнках VO_2 толщиной выше ~ 80 нм внутренние напряжения частично релаксируют через дефекты [202], благодаря чему температура фазового перехода оказывается ближе к значению для объёмного VO_2 . Эти эффекты наблюдаются в полученных результатах на Рис. 3.11(в)-(г) и согласуются с литературными данными, см. Рис. 2.5.

Несимметричная форма гистерезисов для некоторых образцов на Рис. 3.11 связана, по-видимому, с изменением интерференции зондирующего импульса в плёнке VO_2 , вызванного изменением показателя преломления при фазовом переходе. Отличие формы частей петли гистерезиса, отвечающих нагреву и охлаждению, могут быть связаны с различным рассогласованием решёток между

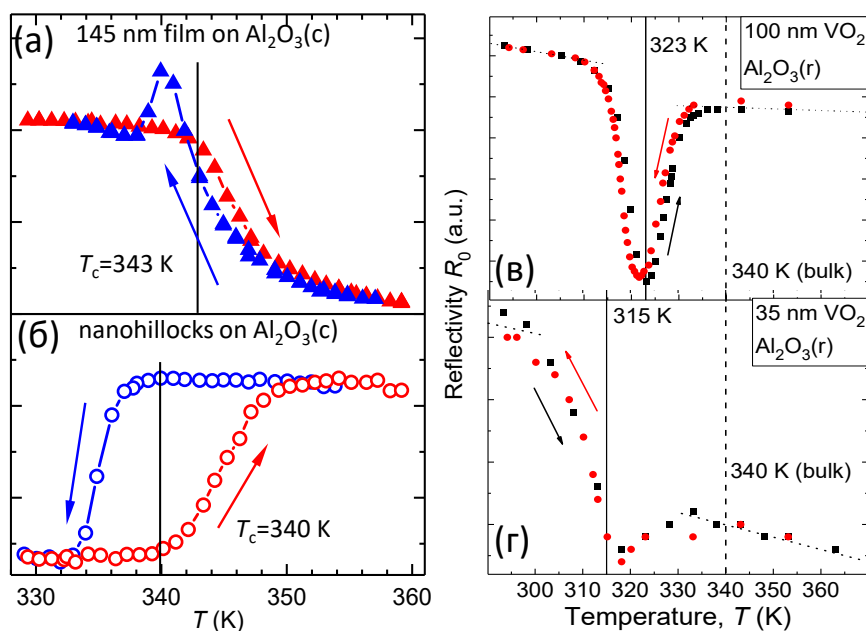


Рисунок 3.11 — Гистерезисы зависимости коэффициента отражения VO_2 для исследованных в данной работе образцов от температуры. (а) Для плёнки VO_2 толщиной 145 нм на подложке $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$, (б) для нанеоостровков VO_2 на подложке $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$; (в) для плёнки VO_2 толщиной 100 нм на подложке $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$, (г) для плёнки VO_2 толщиной 35 нм на подложке $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$. (См. параграф 3.1).

подложкой и плёнкой VO_2 в металлической и диэлектрической фазах. Такие особенности петель гистерезиса для плёнок VO_2 наблюдались в литературе [202].

Измерения температурных гистерезисов были автоматизированы при помощи программы для ЭВМ. Программа управляла источником напряжения, изменяя скорость нагрева образца для достижения требуемой температуры и её стабилизации. За счёт считывания показания термопары (t) через вольтметр (v), обеспечивалась обратная связь с использованием пропорционально-интегрально-дифференциального (PID) регулятора, реализованного программно. Программа поддерживала одинаковую скорость нагрева/охлаждения ~ 15 К/мин и ~ 5 К/мин, соответственно, и позволяла стабилизировать температуру на заданном значении с точностью 0.2 К. Значения амплитуды сигналов с осциллографа автоматически считывались программой и записывались в файл совместно со значением температуры образца в момент считывания.

В. Измерение оптического пропускания и отражения

Описываемая в данном пункте методика использовалась чтобы определить долю поглощённой энергии лазерных импульсов в VO_2 для корректного определения энергии, участвующей в генерации деформации в диоксиде ванадия (см. Главу 5). Использовались два образца с плёнками VO_2 толщиной 100 нм и 35 нм на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$.

Данный метод реализован на экспериментальной установке пикосекундной акустики, изображённой на Рис. 3.6. Из выхода лазерного источника (лаз) был задействован только луч накачки, луч зондирования не использовался, модуляция интенсивности луча накачки не осуществлялась. Образец располагался так, чтобы импульсы накачки падали на сторону, покрытую диоксидом ванадия. С противоположной стороны образца выбиралась область ростовой маски, свободная от металлической плёнки. Для используемой лазерной длины волны $\lambda=1028$ нм сапфир Al_2O_3 обладает высокой степенью прозрачности, и поэтому на интенсивность проходящего сквозь образец света оказывает влияние только поглощение в VO_2 и отражение от образца и границ раздела.

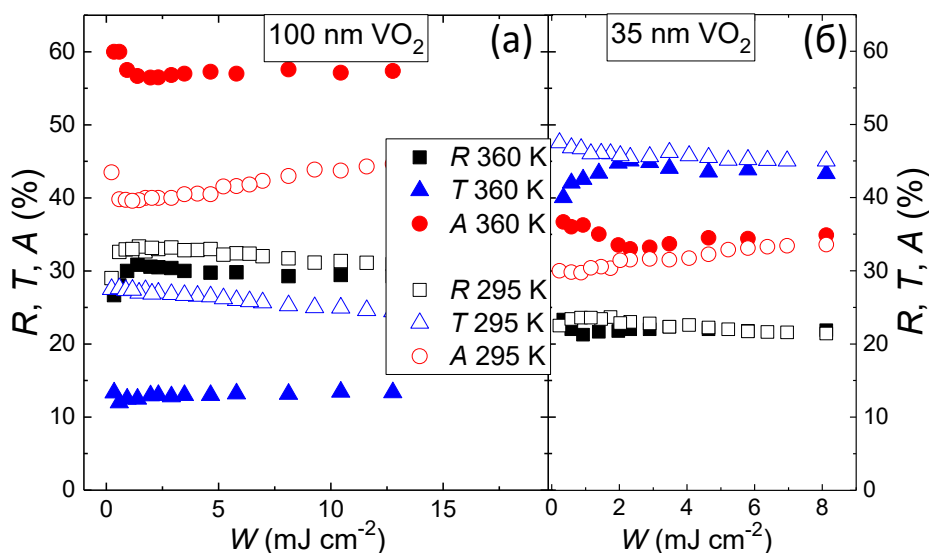


Рисунок 3.12 — Величины оптического пропускания T , отражения R и поглощения A плёнок VO_2 на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ в диэлектрической (открытые символы) и металлической (сплошные символы) фазах VO_2 при различных плотностях потока энергии лазерного возбуждения. (а) плёнка VO_2 толщиной 100 нм, (б) плёнка VO_2 толщиной 35 нм.

Интенсивность прошедших T и отражённых R лазерных импульсов измерялась при помощи полупроводникового измерителя мощности оптического

излучения Ophir, при стабильной работе лазера мощность и интенсивность излучения линейно связаны. Угол падения луча накачки на образец немного отличался от нуля, поэтому было возможным измерить мощность отражённых лазерных импульсов. Полученные значения мощности прошедшего и отражённого лазерного излучения нормировались на значение мощности падающего, таким образом доля поглощённой лазерной энергии определялась как $A=1-R-T$. Поскольку при сверхбыстром фазовом переходе в VO_2 изменяются оптические параметры материала, измерения коэффициента поглощения необходимо было провести для всего диапазона значений плотности потока энергии, использованных в основном эксперименте (см. Главу 5). Использование нагревателя (н) позволило провести измерения коэффициента поглощения и для VO_2 в металлической фазе. Значения A , R и T для двух образцов VO_2 в двух начальных фазах — диэлектрической и металлической — представлены на Рис. 3.12.

Глава 4. Использование пикосекундной акустики для определения фотоупругих параметров нанослоёв VO_2

В данной Главе представлены результаты работы по изучению фотоупругих свойств наноразмерных плёнок диоксида ванадия и их изменения при фазовом переходе. Результаты, представленные в данной Главе, опубликованы в статье [A1].

4.1 Проблема определения фотоупругих свойств наноструктур VO_2

Способность VO_2 переключаться между диэлектрическим и металлическим состоянием, а также изменять кристаллическую структуру под действием различных возбуждений, делает возможными перспективные применения данного материала. Наиболее активно применяются наноразмерные плёнки и наноструктуры из VO_2 , поскольку они способны выдерживать многочисленные циклы фазового перехода [130] (см. также параграф 2.1.6). Применения наноструктур диоксида ванадия включают в себя оптические переключатели [241], устройства оптической памяти [242; 243], мемристоры [244; 245], фотовозбуждаемые актуаторы [246—248], «умные» окна [249], терагерцовые модуляторы [250—252] и прочие [141]. Многие из современных применений VO_2 основаны на сверхбыстром лазерно-индуцируемом фазовом переходе в этом материале, благодаря чему обладают высоким быстродействием [141; 253].

Сосуществование изменений электронной структуры и кристаллической решётки во время фазового перехода указывает на важность электрон-фононной связи в VO_2 . Сложные механизмы, стоящие за ПДМ и СФП в этом материале, всё ещё являются предметами дискуссии в научной среде (см. параграф 2.1.4). Для того, чтобы сделать шаг к полному пониманию фазового перехода в VO_2 , а также воспользоваться всеми преимуществами материала для перспективных приложений, требуется тщательное описание его свойств в обеих фазах. В то время как оптические и электрические свойства VO_2 досконально изучены (см. Главу 2), упругие и фотоупругие свойства VO_2 во многом остаются неопределёнными. Имеющиеся в литературе данные об упругих параметрах VO_2 приводились в параграфе 2.1.1. Однако в перспективных приложениях диоксида

ванадия часто оказывается важным учёт изменения оптических свойств вследствие деформации — как эпитаксиальной деформации для наноструктур VO_2 , так и динамической деформации в случае быстрых наноактуаторов. Информация о фотоупругих свойствах диоксида ванадия также важна для возможных применений данного материала в пикосекундной акустике, поскольку детектирование импульсов деформации и вызываемых ими явлений ведётся оптически (см. параграф 1.3). К примеру, информация о фотоупругих свойствах VO_2 позволит оптимизировать воздействие импульсов деформации на сверхбыстрый фазовый переход (см. Главу 6).

Феноменологическое описание фотоупругого эффекта приводится в параграфе 1.3.1, где в том числе введена комплексная эффективная фотоупругая постоянная P (см. уравнение (1.8)). Фотоупругий эффект можно изучать, прикладывая к материалу одноосное механическое напряжение в различных кристаллографических направлениях и детектируя изменения комплексного показателя преломления [85]. Данный прямой метод предоставляет полную информацию обо всех элементах тензора фотоупругости \hat{P} , однако его область применения ограничена объёмными монокристаллическими образцами. Большая часть инновационных приложений диоксида ванадия требуют создания наноразмерных устройств, функционирующих на сверхбыстром временном масштабе. Таким образом, требуется методика, позволяющая определить фотоупругие свойства наноструктур диоксида ванадия на соответствующих пространственных и временных масштабах. Такой методикой является пикосекундная акустика, использующая фотоупругий эффект для детектирования динамической деформации с рекордно достижимыми частотами (см. параграф 1.3). Пикосекундная акустика, за счёт применения методики накачки-зондирования, позволяет детектировать даже незначительные ($\sim 10^{-6}$) изменения оптических параметров, вызванные деформацией (см. пункт 3.2.1(A)), что позволяет использовать длины волн различных диапазонов для определения фотоупругих свойств. Изменения оптических свойств $\sim 10^{-6}$ характерны для фотоупругого эффекта при использовании фотонов с энергией вдали от величины запрещённой зоны и иных особенностей зонной структуры.

Целью работы, описанной в данной Главе, являлось экспериментальное определение фотоупругих свойств наноразмерных образцов VO_2 и изучение изменения этих свойств при фазовом переходе. Были проведены измерения при помощи методики пикосекундной акустики, подробно описанной в пунк-

те 3.2.1(Б), для двух эпитаксиальных нанослоёв VO_2 . Измерения проводились как ниже, так и выше T_C . В экспериментах наблюдалось ярко выраженное изменение детектируемого фотоупругого отклика, когда нанослой VO_2 претерпевает ПДМ, что является признаком изменения фотоупругого эффекта при фазовом переходе. Также было проведено моделирование фотоупругих откликов в VO_2 , которое показало, что для относительно толстых (>100 нм) нанослоёв VO_2 временной профиль детектируемого сигнала сильно зависит от значения P . Наличие такой зависимости позволило оценить абсолютные величины P в VO_2 для диэлектрической и металлической фазы.

4.2 Используемые пикосекундные импульсы деформации

В данной работе использовались два образца VO_2 на подложках $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$: гранулированная плёнка толщиной 145 нм и наноструктуры со средней высотой 70 нм (см. параграф 3.1). АСМ-изображения данных образцов представлены на Рис. 3.1 совместно с высотными гистограммами. Температурные гистерезисы коэффициента отражения для плёнки и наноструктур представлены на Рис. 3.11(а) и 3.11(б), соответственно. Температура фазового перехода для плёнки толщиной 145 нм и наноструктур составила $T_C=343$ К и 340 К, соответственно, что согласуется со значением T_C для объёмного VO_2 — 340 К [113], и тем самым свидетельствует о невысоких внутренних напряжениях в изученных образцах [212].

Экспериментальная схема эксперимента пикосекундной акустики представлена на Рис. 3.6, её обсуждению посвящён пункт 3.2.1(Б). Использовалась частота следования лазерных импульсов $\nu=100$ кГц, диаметр пятна импульсов накачки на образце составлял $a_n=60$ мкм, максимальная плотность потока лазерной энергии составляла $W=18$ мДж/см². Импульсы накачки были направлены на алюминиевый опто-акустический преобразователь, импульсы зондирования направлялись на поверхность нанослоя VO_2 . Воздействие импульсов накачки на плёнку Al приводило к генерации биполярного пикосекундного импульса продольной деформации с длительностью ~ 20 пс и амплитудой до $\sim 10^{-4}$ за счёт термоупругого эффекта (см. параграф 1.1.1(Б)). Импульс деформации претерпевал множественные отражения на интерфейсах Al/ Al_2O_3 и Al/воздух и инжек-

тировался в сапфировую подложку. Глубина проникновения света в алюминий для $\lambda=1028$ нм составляет ~ 9 нм, поэтому импульсы накачки не достигают подложки и плёнки VO_2 , полностью поглощаясь в плёнке Al толщиной 140 нм.

Амплитуда импульса деформации, инжектированного в сапфировую подложку, уменьшалась вследствие акустического рассогласования между Al и Al_2O_3 . Для использованных плотностей потока энергии W , не наблюдалось акустических нелинейностей при распространении импульсов через подложку, что позволило оценить максимальную амплитуду импульса деформации $\varepsilon_{\text{нач}} < 10^{-4}$. Рассчитанный временной профиль импульса деформации с переотражениями, инжектируемого в подложку из преобразователя, показан на Рис. 4.1(а). Длительность импульса деформации подбиралась так, чтобы лучше всего соответствовать экспериментальным данным, о чём подробнее будет сказано в параграфе 4.5. Инжектированный импульс деформации проходит через сапфировую подложку толщиной 350 мкм со скоростью продольного звука $v_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{с})}=11230$ м/с, и достигает нанослоя VO_2 за $\Delta=32$ нс. При распространении в сапфировой подложке импульс деформации эволюционирует вследствие акустического затухания и дисперсии акустических фононов, как описано в параграфах 1.2.2 и 1.2.1. Подробнее о расчёте эволюции импульса деформации при распространении рассказано в параграфе 4.4.2. Временной профиль импульса деформации, достигшего VO_2 , $\varepsilon(t)$, показан на Рис. 4.1(б). Как видно из сравнения с Рис. 4.1(а), вследствие прохождения через подложку у импульса уменьшилась амплитуда и сгладилась форма, однако эти изменения не существенные (по сравнению, например, с Рис. 1.4(б)-(г)). Для использованных температур подложки $\varepsilon(t)$ лишь незначительно зависит от плотности потока энергии W , что позволило пренебречь изменением упругих констант подложки при нагреве и использовать одинаковую форму (Рис. 4.1(б)) для всех дальнейших расчётов. Тем не менее, при нагреве до 355 К изменялось время прохождения импульсом деформации сапфировой подложки Δ вследствие уменьшения скорости продольного звука в сапфире, поэтому в экспериментах при различных температурах момент времени, принимаемый за $t = 0$, различался.

Быстрое преобразование Фурье (FFT) от импульса деформации, входящего в плёнку VO_2 , показано на Рис. 4.1(в). Оно состоит из широкого пика, с центральной частотой $f_0 \sim 10$ ГГц и слабого сателлита на частоте $f_1 \sim 30$ ГГц. Величины f_0 и f_1 хорошо соотносятся с первыми двумя вибрационными резонансами Al пре-

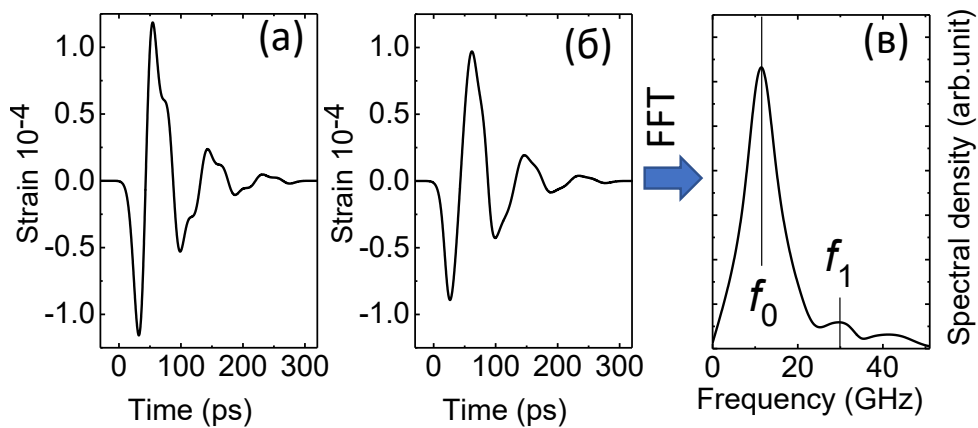


Рисунок 4.1 — Рассчитанные профили импульса деформации (а) инжектируемого в подложку, (б) прошедшего через подложку и инжектируемого в плёнку VO₂. (в) FFT от импульса на панели (б).

образователя с толщиной $d=140$ нм [254]:

$$f_j = \frac{(2j + 1)v_{Al}}{4d}, \quad (4.1)$$

Где $v_{Al}=6400$ м/с — скорость продольного звука в алюминии, $j=0, 1, \dots$ — номер моды.

4.3 Полученные фотоупругие отклики от нанослоёв VO₂

На Рис. 4.2 представлены нормированные экспериментальные зависимости изменения отражения, вызванного импульсом деформации, от времени $\Delta R(t)/R_0$, при двух температурах $T=295$ К (сплошные линии) и 355 К (пунктирные линии), то есть ниже и выше температуры фазового перехода, соответственно. FFT-спектры данных зависимостей показаны на Рис. 4.3. Цветные линии соответствуют результатам, полученным для различных значений плотности потока энергии импульсов накачки W в случае плёнки VO₂ толщиной 145 нм. Стоит отметить, что форма и особенно длительность $\Delta R(t)/R_0$ практически не зависит от W , что является подтверждением линейности акустического распространения в подложке для используемых значений W . Чёрными линиями показаны детектируемые сигналы в образце с наноструктурами VO₂. Все сигналы $\Delta R(t)/R_0$ имеют осциллирующий характер, с основным периодом ~ 100 пс, на который наложены компоненты с более низкой амплитудой и более высокой

частотой (см. Рис. 4.2). Спектры FFT, показанные на Рис. 4.3, состоят из двух спектральных пиков, расположенных в тех же частотных областях, что и пики в спектре FFT от рассчитанного импульса деформации, инжектированного в VO_2 (Рис. 4.1(в)). Низкочастотный пик с более высокой амплитудой расположен вблизи $f_0 \sim 10$ ГГц, а высокочастотный пик с более низкой амплитудой — вблизи $f_1 \sim 30$ ГГц, где f_0 и f_1 определяются уравнением (4.1).

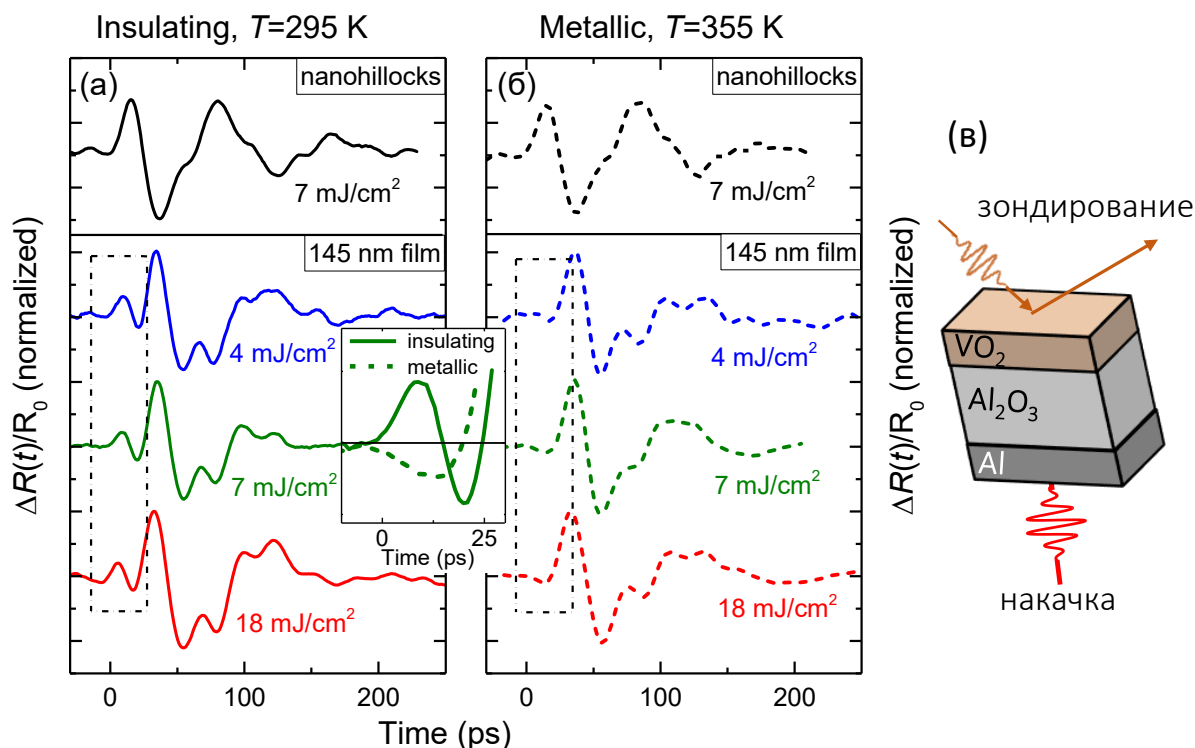


Рисунок 4.2 — Нормированные зависимости изменения отражения, вызванного импульсом деформации, от времени, $\Delta R(t)/R_0$ для двух температур $T=295$ К (а) и 355 К (б) и различных плотностей потока энергии накачки W . Верхние панели соответствуют результатам для nanoостровков VO_2 , а нижние — плёнке VO_2 толщиной 145 нм. Интервал времени, где форма $\Delta R(t)/R_0$ для плёнки толщиной 145 нм сильно зависит от фазы диоксида ванадия (диэлектрической или металлической) выделены пунктирными прямоугольниками. Вставка показывает увеличенную часть сигналов для плёнки VO_2 толщиной 145 нм при $W=7$ мДж/см² в диэлектрической (сплошная линия) и металлической (пунктирная линия) фазе. (в) Краткая схема эксперимента.

Как видно из сравнения кривых, полученных для плёнки VO_2 толщиной 145 нм (Рис. 4.2), форма отклика $\Delta R(t)/R_0$ зависит от фазы (диэлектрической или металлической) диоксида ванадия. Наиболее яркое различие наблюдается в раннем временном интервале $0-30$ пс, обозначенном на Рис. 4.2 штрихованными прямоугольниками и увеличенном на вставке на Рис. 4.2 для одного из значений W . Когда VO_2 находится в диэлектрической фазе, отклик $\Delta R(t)/R_0$ в обсуждаемом интервале времени меняет свой знак, что приводит к осцилляции с периодом

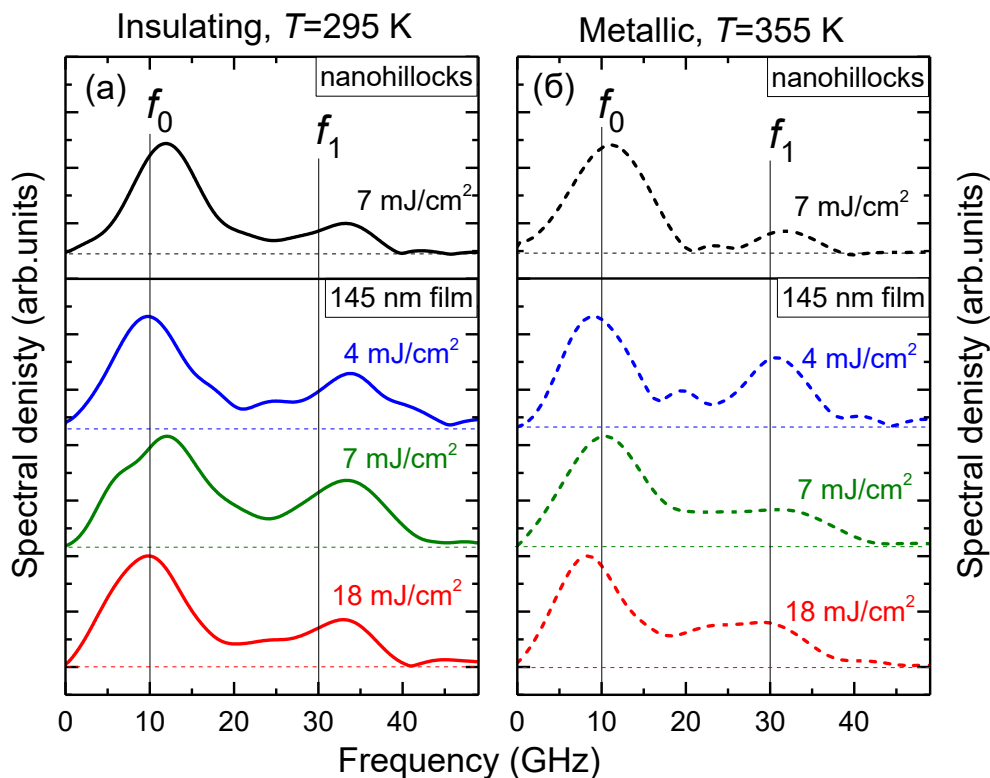


Рисунок 4.3 — Нормированные FFT-спектры сигналов $\Delta R(t)/R_0$, представленных на Рис. 4.2: для $T=295$ К (а) и 355 К (б). Верхние панели — результаты для nanoостровков VO_2 , нижние — для плёнки VO_2 толщиной 145 нм.

~ 30 пс. После этого, $\Delta R(t)/R_0$ увеличивается до максимального значения, наблюдаемого при $t=34$ пс. В металлической фазе в отклике $\Delta R(t)/R_0$ наблюдается только небольшое уменьшение отклика ниже нуля во временном интервале $0-30$ пс, предваряющее положительный пик. В отличие от плёнки VO_2 толщиной 145 нм, в образце с nanoостровками VO_2 существенного отличия форм $\Delta R(t)/R_0$, измеренных в диэлектрической и металлической фазах, не наблюдается (см. чёрные кривые на Рис. 4.2).

Различие формы откликов $\Delta R(t)/R_0$ для плёнки VO_2 толщиной 145 нм в диэлектрической и металлической фазах является основным экспериментальным результатом. В частности, отличие $\Delta R(t)/R_0$ в двух фазах при ранних временах $0-30$ пс наблюдается для всех плотностей потока энергии W , использованных в данных экспериментах. Важно, что это отличие наблюдается в том числе при различных позициях пятен накачки и зондирования на образце, из чего следует, что наблюдаемое отличие $\Delta R(t)/R_0$ в двух фазах VO_2 не связано с неоднородностями нанослоя VO_2 или опто-акустического преобразователя. Таким образом, на основе представленных результатов можно заключить, что различие $\Delta R(t)/R_0$ в диэлектрической и металлической фазах представляет собой про-

явление фазового перехода в VO_2 , которое, по сведениям соискателя, ранее не обсуждалось в многочисленной литературе, посвящённой оптическим свойствам диоксида ванадия. Для того чтобы выявить физические процессы и параметры материала, ответственные за различие временных эволюций $\Delta R(t)/R_0$ в диэлектрической и металлической фазах VO_2 , было проведено моделирование отклика $\Delta R(t)/R_0$ для плёнок диоксида ванадия. В моделировании анализировалась зависимость $\Delta R(t)/R_0$ от оптических, акустических и фотоупругих параметров плёнки. Данный анализ и сравнение с экспериментальными данными представлены в следующих параграфах 4.4 и 4.5.

4.4 Теоретический анализ полученных фотоупругих откликов

В данном параграфе описаны общие свойства пикоакустических сигналов $\Delta R(t)/R_0$ и их спектров в поглощающих плёнках. Для моделирования $\Delta R(t)/R_0$ были применены два различных подхода: аналитический и численный. В случае плёнок с комплексным показателем преломления численные методы, основанные на формализме матриц переноса, оказываются более продуктивными. Тем не менее, аналитический подход также остаётся полезным, поскольку он даёт информацию о различных вкладах, определяющих сигнал, полученный методом пикосекундной акустики. В этом параграфе рассматривается идеализированный случай однородной гладкой плёнки VO_2 . Применимость результатов такого анализа к реалистичным слоям VO_2 обсуждается в параграфе 4.5.

4.4.1 Аналитический подход

В данном подходе рассматривается сигнал, детектируемый в схеме пикосекундной акустики, показанной на Рис. 3.6, когда зондирующий свет с длиной волны λ падает на детектирующую плёнку толщины l , комплексным показателем преломления $N = n + ik$ и эффективной фотоупругой постоянной $dN/d\varepsilon = P = p + iq$ (см. уравнение (1.8)). Плёнка осаждена на прозрачной подложке с действительным показателем преломления n_0 .

Уравнение для относительного изменения отражения амплитуды электрического поля в присутствии динамической деформации в плёнке может быть получено на основе уравнения (1.9) в следующем виде [89] ($z=0$ на интерфейсе плёнка/воздух):

$$\frac{\Delta r(t)}{r_0} = \frac{4\pi i u(t)}{\lambda} + 2i \left\{ A_N \left[(N + P) \int_0^l \varepsilon(t, z) dz + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} P \int_0^l \varepsilon(t, z) \left(r_{12} e^{2ik_l(l-z)} + \frac{1}{r_{12}} e^{-2ik_l(l-z)} \right) dz \right] \right\} \quad (4.2)$$

Где r_{12} — амплитудный френелевский коэффициент отражения на границе плёнка/подложка, $k_l = 2\pi N/\lambda$ — волновой вектор света внутри плёнки, а A_N — комплексный коэффициент, зависящий от k_l и l , но не зависящий от деформации:

$$A_N = 2i \frac{r_{12} (1 - r_{01}^2)}{(r_{01} e^{-ik_l l} + r_{12} e^{ik_l l}) (e^{-ik_l l} + r_{12} e^{ik_l l})}. \quad (4.3)$$

Энергетический коэффициент отражения R связан с амплитудным коэффициентом r соотношением $R = r r^*$, где астериск обозначает комплексное сопряжение. Если учесть, что $\Delta R \ll R_0$, то:

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = 2 \operatorname{Re} \left(\frac{\Delta r(t)}{r_0} \right) \quad (4.4)$$

Подставив уравнение (4.2) в уравнение (4.4), можно получить уравнение для относительных изменений отражения $\Delta R(t)/R_0$, вызванного импульсом продольной деформации:

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = 4 \operatorname{Im} \left\{ A_N \left[(N + P) \int_0^l \varepsilon(t, z) dz + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} P \int_0^l \varepsilon(t, z) \left(r_{12} e^{2ik_l(l-z)} + \frac{1}{r_{12}} e^{-2ik_l(l-z)} \right) dz \right] \right\} \quad (4.5)$$

Уравнение (4.5) включает в себя два слагаемых. Первое слагаемое описывает вклад от модуляции смещения интерфейсов и, следовательно, толщины плёнки. Интеграл в этом слагаемом является действительной функцией t . В итоге, оптические параметры N и P воздействуют на знак и амплитуду, но не влияют на временную форму данного вклада. Второе слагаемое в уравнении (4.5) описывает вклад от фотоупругого эффекта. Для этого вклада оптические параметры N

и P могут влиять на форму $\Delta R(t)/R_0$, если их мнимые части не равны нулю. Также, поскольку два слагаемых в уравнении (4.5) по-разному зависят от P , то для динамической деформации $\varepsilon(t)$ временная форма отклика $\Delta R(t)/R_0$ будет зависеть от P . Эти качественные выводы подтверждаются численными расчётами, проведённых для случая плёнки VO_2 в следующем параграфе 4.4.2, и оказываются полезными для определения величин P из экспериментально полученных сигналов.

Стоит также отметить, что в случае, если детектирование импульса деформации производится в материале с высоким оптическим поглощением на длине волны детектирования, то пределы интегрирования в уравнении (4.5) оказываются ограничены глубиной проникновения света в детектирующую плёнку, или толщиной детектирующей плёнки. Для очень высоких величин поглощения, или при использовании для детектирования очень тонких плёнок (таких, что их толщина $l \ll \lambda$ и $l \ll v/(d\varepsilon/dt)$), выражение для изменения отражения при фотоупругом эффекте $\Delta R(t)/R_0$ принимает вид производной деформации по t и, следовательно, перестаёт зависеть от значения P .

4.4.2 Численные расчёты

Моделирование фотоупругих откликов проводилось в три этапа. Сначала был проведён расчёт профиля импульса деформации после его прохождения через подложку. Временной профиль импульса деформации на интерфейсе преобразователь/сапфир показан на Рис. 4.1(а). Эволюция импульса деформации при прохождении через подложку Al_2O_3 (с) была рассчитана путём решения уравнения Кортевега–де Фриза–Бургера (1.6) в спектральной области. Для этого использовалась программа виртуального эксперимента пикосекундной акустики RAVE, написанная А. Е. Федяниным (ФТИ им. А. Ф. Иоффе) на языке MATLAB. Необходимые для расчёта параметры акустической вязкости $\eta = 10^{-4}$ Н·с/м² и дисперсии $\beta = 10^{-17}$ м³/с в Al_2O_3 были взяты из [12]. Полученный временной профиль $\varepsilon(t)$ на интерфейсе сапфир/плёнка показан на Рис. 4.1(б).

Затем проводились численные расчёты $\Delta R(t)/R_0$, в которых учитывались оба вклада, описанных в параграфе 4.4.1. Для этих расчётов использовались коды, написанные на языке MATLAB Т. Чернюком (Т. Czerniuk) (Технический

Университет Дортмунда). Для этого сначала рассчитывались временное и пространственное распределение деформации и смещения атомов в плёнке VO_2 , вызываемые импульсом деформации $\varepsilon(t)$ в плёнку. Отражения акустического волнового пакета на интерфейсах плёнка/подложка и плёнка/воздух рассчитывались с учётом параметров акустического рассогласования сапфира и VO_2 . Наконец, изменение оптического отражения $\Delta R(t)/R_0$ было рассчитано с использованием формализма матриц переноса в плёнке с известными распределениями деформации $\varepsilon(z,t)$ и смещения атомов $u(z,t)$, комплексного показателя преломления N и эффективной фотоупругой постоянной P .

Параметры, использованные в расчётах $\Delta R(t)/R_0$, приведены в Таблице 2 включая погрешности определения. Продольная скорость звука в VO_2 была рассчитана по экспериментально измеренным кривым дисперсии фононов [126]. Использовались два значения N , соответствующие диэлектрической и металлической фазе VO_2 . Значение в диэлектрической фазе $N_{\text{диэл}}$ было измерено при помощи эллипсометрии при комнатной температуре (см. параграф 3.1.3), а значение в металлической фазе $N_{\text{мет}}$ было получено масштабированием результатов работы [240] как описано в параграфе 3.1.3. Комплексный фотоупругий параметр $P = p + iq = \rho_P \cdot \exp(i\varphi)$ варьировался в диапазоне $\rho_P=[0\dots 9]$, $\varphi=[0\dots 2\pi]$. Было обнаружено, что временной профиль $\Delta R(t)/R_0$ зависит от P . Чтобы продемонстрировать эту зависимость и сделать возможным сравнение с экспериментальными результатами, удобно провести анализ спектральных плотностей Фурье-амплитуд, S , в двух диапазонах частот 1-24 ГГц и 25-51 ГГц. Значения S в этих двух диапазонах в зависимости от значения P представлены на Рис. 4.4(а)-(г).

Зависимости S от P имеют выраженный минимум (синие полосы на Рис. 4.4(а)-(г)). Позиция и ориентация синих полос зависит от фазы VO_2 (диэлектрической или металлической) и спектрального диапазона, что является следствием зависимости временного профиля изменения отражения от P . Зависимость $\Delta R(t)/R_0$ и его спектров от P возникает благодаря фотоупругому эффекту, как следует из обсуждения уравнения (4.5) в параграфе 4.4.1. Из данных, показанных на Рис. 4.4, видно, что при изменении P в одной и той же фазе VO_2 , т. е. когда N не меняется, происходит заметное изменение относительных вкладов в форму фотоупругого отклика от низко- и высокочастотных спектральных компонент. Это отчётливо видно из примеров рассчитанных временных откликов $\Delta R(t)/R_0$, показанных на Рис. 4.4(д)-4.4(к) для различных значений P и N . К примеру,

145 nm film

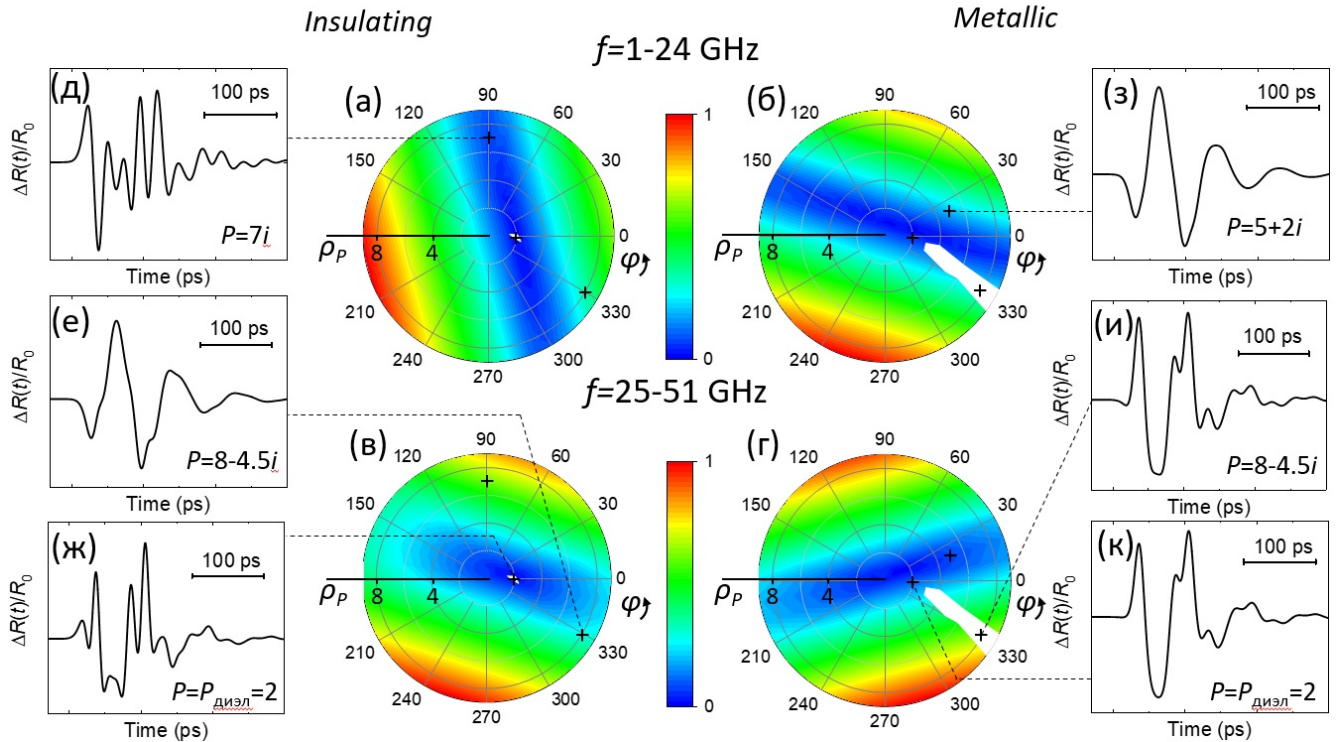


Рисунок 4.4 — Результаты моделирования фотоупругих откликов для диапазона значений эффективной фотоупругой постоянной $P = \rho_P \cdot \exp(i\varphi)$, $0 < \rho_P < 9$, $0 < \varphi < 360^\circ$ в диэлектрической (слева) и металлической (справа) фазе VO_2 . (а)-(г) Спектральные плотности S моделированных сигналов $\Delta R(t)/R_0$ в двух спектральных диапазонах: $f=1-24$ ГГц [(а) и (б)] и $f=25-51$ ГГц [(в) и (г)]. Белые области обозначают диапазон значений P , в котором достигается наилучшее согласие с экспериментальными результатами, с учётом погрешностей параметров моделирования. Чёрными крестиками выделен набор значений P , для которых представлены моделированные сигналы $\Delta R(t)/R_0$ на панелях [(д)-(к)].

панели (д), (ж) и (и) представляют собой примеры с чётко выраженными высокочастотными осцилляциями. На панелях (е) и (з) представлены примеры, когда, напротив, доминируют низкочастотные осцилляции. Относительная амплитуда низко- и высокочастотного вклада меняется для одинаковых значений P , но разных значений N , как видно из сравнения панелей (е) и (и), (ж) и (к).

Таким образом, анализируя временные сигналы $\Delta R(t)/R_0$ и их Фурье-спектры, можно определить область значений P , позволяющих хорошо описать основные особенности экспериментальных данных в диэлектрической и металлической фазах в изучаемых плёнках. Детали процедуры, использованной в настоящей Главе для определения значений P в изученных образцах приводятся в следующем параграфе 4.5.

Как отмечалось в параграфе 4.4.1, для тонких плёнок форма отклика $\Delta R(t)/R_0$ остаётся неизменной для всех значений P . В проведённых расчётах

Таблица 2 — Упругие и оптические параметры VO_2 и подложки $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ на длине волны $\lambda=1028$ нм, использованные в расчётах

Диоксид ванадия $[020]_{M1}$	
Плотность (кг/м^3)	4570
Продольная скорость звука, v_{VO_2} (м/с)	7850 ± 800
Показатель преломления (диэлектрик), $N_{\text{диэл}}$	$(1.91 \pm 0.06) + i(0.8 \pm 0.01)$
Показатель преломления (металл), $N_{\text{мет}}$	$(1.50 \pm 0.05) + i(1.59 \pm 0.02)$
Подложка сапфир $[001]$	
Плотность (кг/м^3)	3950
Продольная скорость звука, $v_{\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})}$ (м/с)	11230
Показатель преломления, n_0	1.8

пограничная толщина плёнки VO_2 , ниже которой амплитуда отклика перестаёт зависеть от эффективной фотоупругой постоянной, составила ~ 100 нм. Тем не менее, знак $\Delta R(t)/R_0$ для таких тонких плёнок всё ещё чувствителен к значению P .

4.5 Сравнение результатов расчётов и экспериментов и определение фотоупругих параметров VO_2

Анализ, представленный в предыдущем параграфе 4.4, позволяет получить значения P в диэлектрической и металлической фазах VO_2 по сравнению результатов расчётов с экспериментально измеренными $\Delta R(t)/R_0$. Прежде чем провести такое сравнение, необходимо обратить внимание на различие между экспериментально изученными нанослоями VO_2 и идеализированным случаем сплошной однородной плёнки, использованным в моделировании. Основное отличие заключается в том, что реальные нанослои VO_2 являются гранулированными (см. параграф 3.1.2). Так, плёнка толщиной 145 нм состоит из зёрен с разбросом по высотам $\Delta l = \pm 40$ нм и средним латеральным размером ~ 250 нм (см. Рис. 3.1(a)), что близко к длине волны ~ 300 нм фононов с частотой 30 ГГц, и оптической длине волны $\lambda/n=540$ нм. Таким образом, рассеяние фононов и ди-

фракция света на свободной поверхности VO_2 частично разрушает когерентность фононов, составляющих импульс деформации, при отражении от границы. Это приводит к затуханию высокочастотных спектральных компонент в детектируемом сигнале [255]. Важно, что рассеяние фононов и дифракция света начинают влиять на сигнал только при значениях задержки $t > T_0$, где T_0 представляет собой время прохождения импульса деформации от интерфейса плёнка/подложка до свободной поверхности. Для плёнки толщиной 145 нм, $T_0 \sim l/v_{\text{VO}_2} = 17$ пс, где $v_{\text{VO}_2} = 7850$ м/с — скорость продольного звука в соответствующем направлении VO_2 (см. Таблицу 2). Однако процессы затухания начинают проявляться в детектируемых сигналах на более больших временах, связанных с временем нарастания переднего края импульса деформации $\varepsilon(t)$, инжектируемого в VO_2 , которое в наших экспериментах составляет ~ 30 пс (см. Рис. 4.1(б)). Такое качественное рассмотрение приводит к выводу о том, что сравнение измеренных и смоделированных сигналов $\Delta R(t)/R_0$ для плёнки толщиной 145 нм можно проводить только для t , не превышающих нескольких десятков пикосекунд.

На Рис. 4.5 показаны нормированные измеренные и рассчитанные сигналы $\Delta R(t)/R_0$. Соответствующие Фурье-спектры представлены на Рис. 4.6. Результаты моделирования, произведенного для плёнки с $l=145$ нм, показаны сплошными синими линиями. Характерная особенность формы откликов $\Delta R(t)/R_0$ при ранних временах $t < 30$ пс в сигналах в диэлектрической фазе выделена пунктирными прямоугольниками на Рис. 4.5(а). Как видно, эта особенность надёжно воспроизводится в смоделированном сигнале. Хорошее согласие получено для $P_{\text{диэл}}=2$, для которого и общая форма, и относительные амплитуды особенностей в нормированном временном сигнале соответствуют экспериментальному результату. Высокочастотная особенность формы весьма чувствительна к значению эффективной фотоупругой постоянной, как видно по очень узкому диапазону значений P (см. белую область на Рис. 4.4(а) и 4.4(в)), для которых относительные амплитуды в выделенном временном интервале находятся в пределах 30 % от экспериментально полученных значений, с учётом неопределенности параметров расчёта (таблица 2). Применение такого же критерия для сравнения между экспериментальными и расчётными $\Delta R(t)/R_0$ в металлической фазе VO_2 привело к существенно большему диапазону подходящих значений P (см. белые области на Рис. 4.4(б) и 4.4(г)). Это связано с тем, что форма фотоупругого отклика для металлического VO_2 более простая, чем для диэлектрического VO_2 , и в основном определяется фотоупругим вкладом

(см. уравнение (4.5)), в то время как интерференционный вклад оказывается подавлен из-за более высокого значения $\kappa_{\text{мет}}$. Отклик для диэлектрического VO_2 , как видно в представленных результатах, определяется противоборством обоих вкладов, имеющих близкую амплитуду. Рассчитанный $\Delta R(t)/R_0$, соответствующий лучшему согласию с экспериментом, показан сплошными синими кривыми на Рис. 4.5(б) для $P_{\text{мет}} = 3 - 0.5i$. Стоит отметить отличное согласие с экспериментом (чёрная кривая) в воспроизведении небольшой впадины при $t \sim 20$ пс.

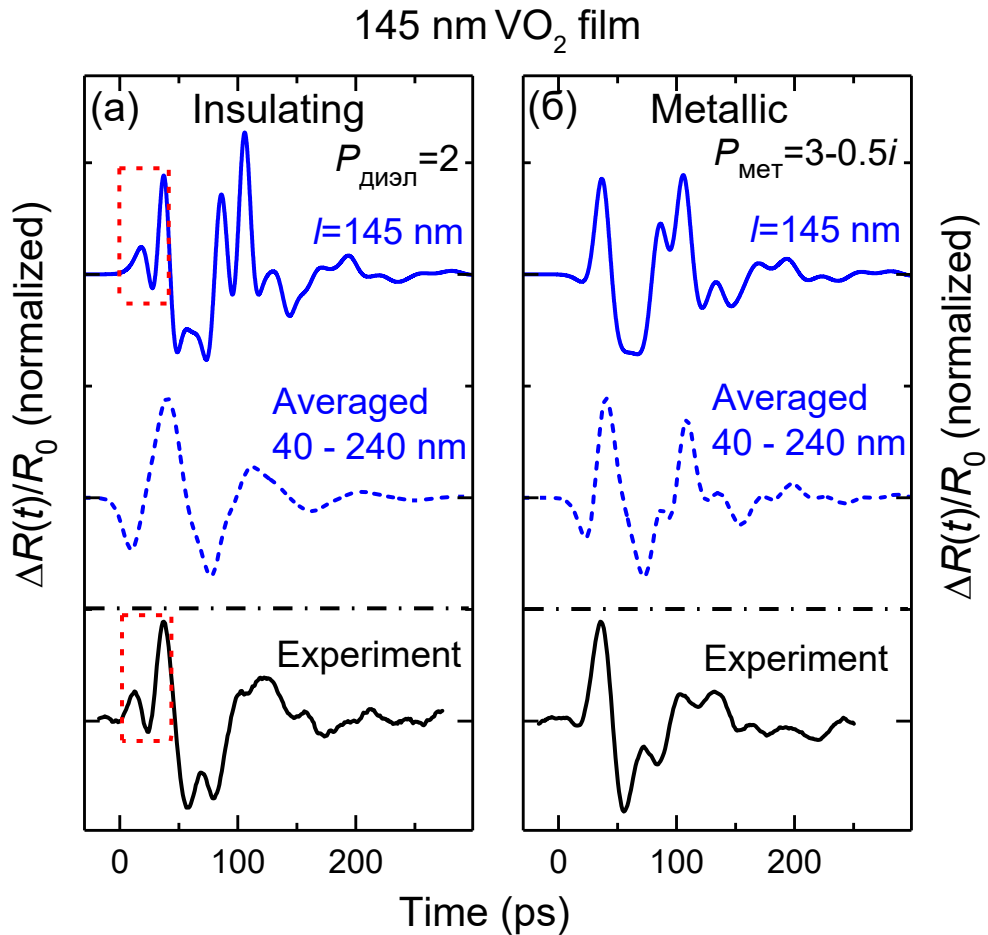


Рисунок 4.5 — Измеренные (чёрные кривые) и моделированные (синие кривые) сигналы пикосекундной акустики $\Delta R(t)/R_0$ для плёнки VO_2 толщиной 145 нм в диэлектрической (а) и металлической (б) фазе. Сплошные синие линии соответствуют моделированию, проведённому для гладкой плоскопараллельной плёнки толщиной 145 нм. Синие пунктирные кривые представляют собой результат усреднения $\Delta R(t)/R_0$ по плоским плёнкам с толщинами 40-240 нм.

Для более больших значений задержки $t > 45$ пс, амплитуда высокочастотной осцилляции в измеренном $\Delta R(t)/R_0$ оказывается подавлена по сравнению с моделированными сигналами как в диэлектрической, так и в металлической фазе. Чтобы продемонстрировать влияние шероховатостей на отклик в данном временном интервале было произведено взвешенное усреднение сигналов $\Delta R(t)/R_0$ по диапазону толщин 37-241 нм с шагом 12 нм. Веса для $\Delta R(t)/R_0$ с каждой

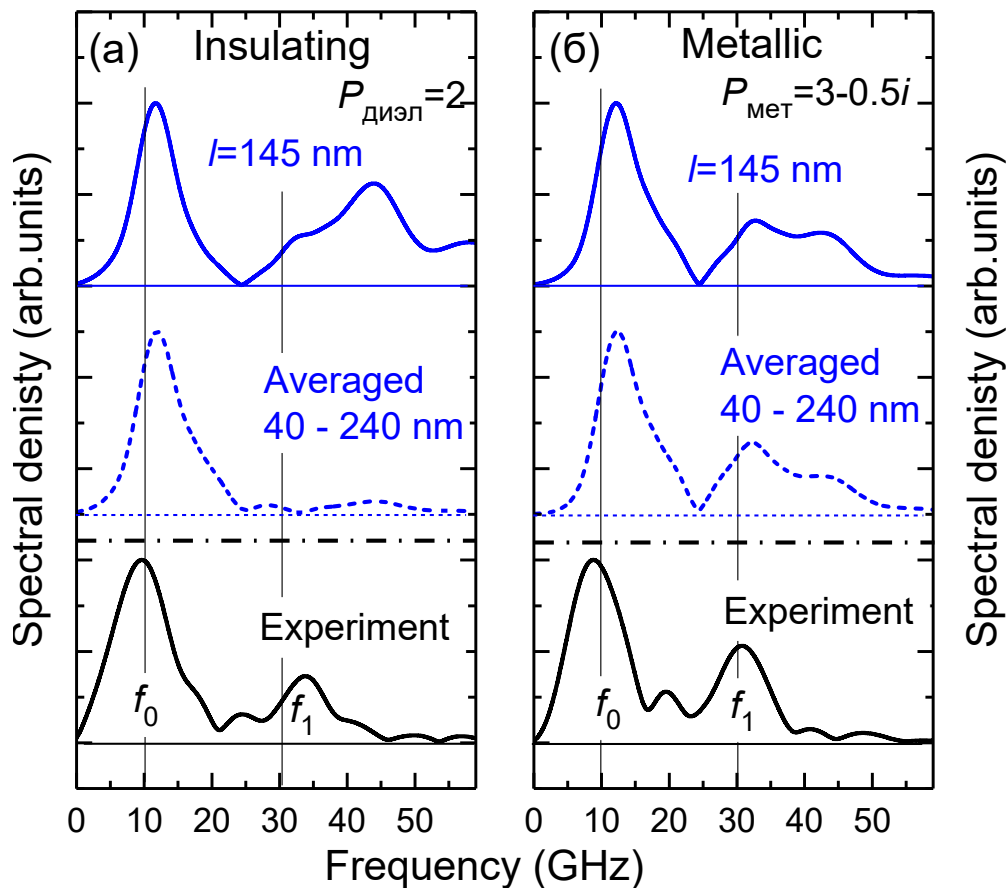


Рисунок 4.6 — FFT от измеренных (чёрные линии) и моделированных (синие линии) сигналов пикосекундной акустики $\Delta R(t)/R_0$, представленных на Рис. 4.5, в диэлектрической (а) и металлической (б) фазах. Сплошные синие кривые соответствуют моделированию для плёнки толщиной 145 нм, пунктирные — усреднению результатов для плёнок с толщинами 40-240 нм.

конкретной толщиной были взяты в соответствии с гистограммой распределения высот АСМ-изображения образца (см. Рис. 3.1(б)). Проведённое таким образом моделирование шероховатости предполагает, что латеральный размер гранул и иных неоднородностей гораздо больше длин волн фотонов и фононов. Хотя данное условие не выполняется для изученной плёнки толщиной 145 нм, столь простой модели оказывается достаточно чтобы на качественном уровне показать, как неоднородности плёнки изменяют $\Delta R(t)/R_0$. Моделированные усреднённые $\Delta R(t)/R_0$ для обеих фаз VO_2 показаны штрихованными синими кривыми на Рис. 4.5, соответствующие Фурье-спектры представлены на Рис. 4.6. Видно, что при усреднении характерная высокочастотная особенность на ранних значениях задержки $t < 30 \text{ пс}$ в сигналах для диэлектрической фазы пропадает, однако при больших значениях задержки $t > 45 \text{ пс}$ $\Delta R(t)/R_0$ демонстрируют хорошее согласие с экспериментально полученным сигналом, в том числе и Фурье-спектры

(Рис. 4.6(а)). Для металлической фазы, согласие между усреднённым моделированными и экспериментальным сигналом $\Delta R(t)/R_0$ и их FFT остаётся довольно хорошим во всём диапазоне задержек.

На основе сравнения между экспериментальными и моделированными данными были сделаны следующие выводы о величинах эффективных фотоупругих постоянных P диоксида ванадия:

1. Значения P различны в диэлектрической и металлической фазах;
2. $P_{\text{диэл}}$ в диэлектрической фазе имеет пренебрежимо малую отрицательную мнимую часть $|q_{\text{диэл}}| < 0.05$, которая гораздо меньше действительной части $p_{\text{диэл}} = 2$;
3. В металлической фазе имеется неоднозначность в определении $p_{\text{мет}}$ и $q_{\text{мет}}$. Экспериментальные данные могут быть описаны любой парой значений $p_{\text{мет}}$ и $q_{\text{мет}}$, лежащих на луче (Рис. 4.4(б)-4.4(г)), описываемом уравнением $q = -0.8p + 1.9$, начинающемся с точки $P_{\text{мет}} = 3 - 0.5i$ и продолжающимся в область больших значений p и q ;
4. Абсолютные значения p и q в металлической фазе одного порядка величины;
5. В металлической фазе знак p положительный, а знак q остаётся отрицательным.

Малая величина мнимой части $|q| \ll |p|$ в диэлектрической фазе означает, что сжатие нанослоя VO_2 в направлении нормали z не влечёт за собой существенной модификации оптического поглощения. Данный результат нельзя объяснить, рассматривая в качестве основного механизма фотоупругого эффекта деформационный потенциал [63]. Действительно, если именно деформационный потенциал Ξ определяет фотоупругий эффект, то $P = \Xi \partial N / \partial E$, где E — энергия фотона. Эллипсометрические измерения плёнки VO_2 толщиной 145 нм в диэлектрической фазе показали, что вблизи длины волны $\lambda = 1028$ нм $|\partial n / \partial E| \sim |\partial \kappa / \partial E|$. Следовательно, предполагая механизм деформационного потенциала, можно ожидать $|p| \sim |q|$, что не соответствует полученному в работе результату. Таким образом, для объяснения величины P в диэлектрической фазе VO_2 необходимо использовать более сложный анализ, учитывающий изменение всей электронной зонной структуры при приложении деформации, как, например, в работе [147]. Возможные величины P в металлической фазе показаны как белые области на Рис. 4.4(б) и 4.4(г), растянутые до бесконечных значений P . Разумно предположить, что физически реализуемые значения фотоупругого параметра ограничены и соот-

ветствуют небольшим значениям ρ_P . Определённая таким образом величина $P_{\text{мет}}$ лежит в той же области, что и известные значения P в металлах [11; 35].

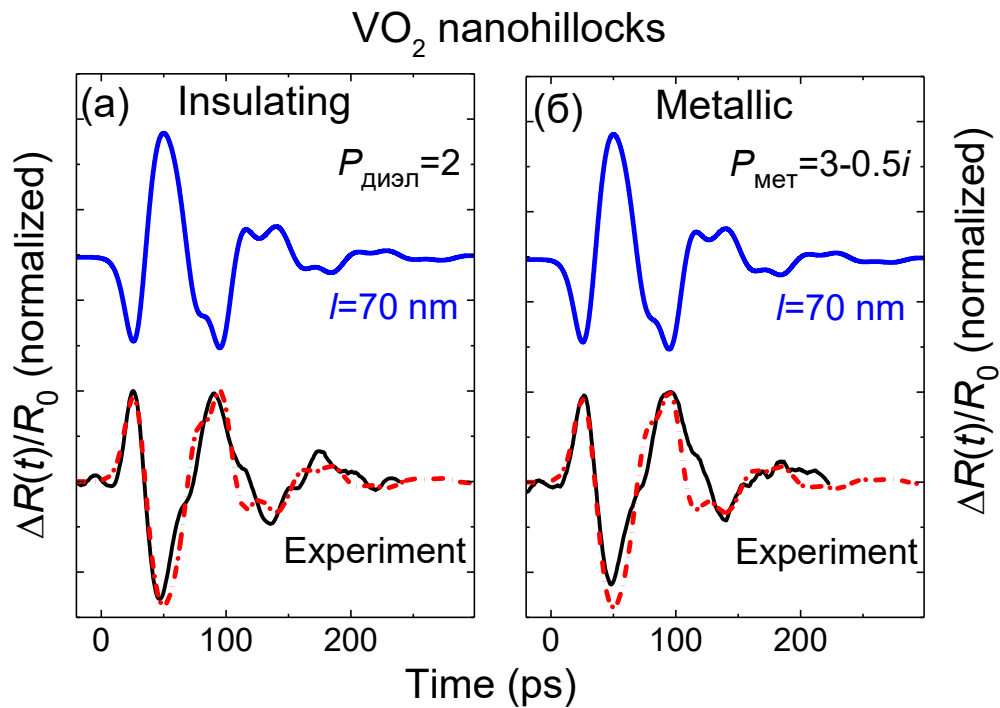


Рисунок 4.7 — Детектируемые в эксперименте отклики $\Delta R(t)/R_0$ для наностроек VO₂ в диэлектрической (а) и металлической (б) фазах. Чёрные линии соответствуют измеренным $\Delta R(t)/R_0$. Синие линии соответствуют результатам моделирования $\Delta R(t)/R_0$, проведённым для плоскопараллельной плёнки толщиной 70 нм с такими же значениями P , как на Рис. 4.5. Красным штрих-пунктиром показаны инвертированные моделированные кривые.

Теперь обратимся к обсуждению результатов для наностроек VO₂. Проведённое моделирование показывает, что плёнка с толщиной $l=70$ нм, соответствующей средней высоте наностроек, является достаточно тонкой, чтобы пропала зависимость временного профиля $\Delta R(t)/R_0$ от P , за исключением начальной фазы осцилляций — 0 или π . Результаты проведённого моделирования в диэлектрической и металлической фазах показаны сплошными синими линиями на Рис. 4.7 совместно с экспериментально полученными чёрными кривыми. В моделировании использовались значения $P_{\text{диэл}}$ и $P_{\text{мет}}$, определённые из сравнения расчётных и экспериментальных сигналов для плёнки толщиной 145 нм. Видно, что в моделированных сигналах наблюдаемые осцилляции находятся в противофазе с полученными экспериментально $\Delta R(t)/R_0$. Однако временные профили моделированных и измеренных сигналов находятся в хорошем согласии, как видно из сравнения сплошных чёрных и пунктирных красных кривых на Рис. 4.7, где красная кривая представляет собой результат расчёта, взятый с обратным знаком. Согласие между расчётными и экспериментально полученными формами

$\Delta R(t)/R_0$ на Рис. 4.7 также означает, что профиль моделированного импульса деформации хорошо согласуется с профилем реального импульса, поскольку в пределе тонкого слоя $\Delta R(t)/R_0 \propto d\varepsilon(t)/dt$ (см. параграф 4.4.1). Тем не менее, различие в знаке означает, что величины P , полученные для плёнки толщиной 145 нм, не подходят для наностроек VO_2 и, следовательно, значения P отличаются в двух образцах и в двух фазах VO_2 (см. Рис. 4.8). Независимость временной

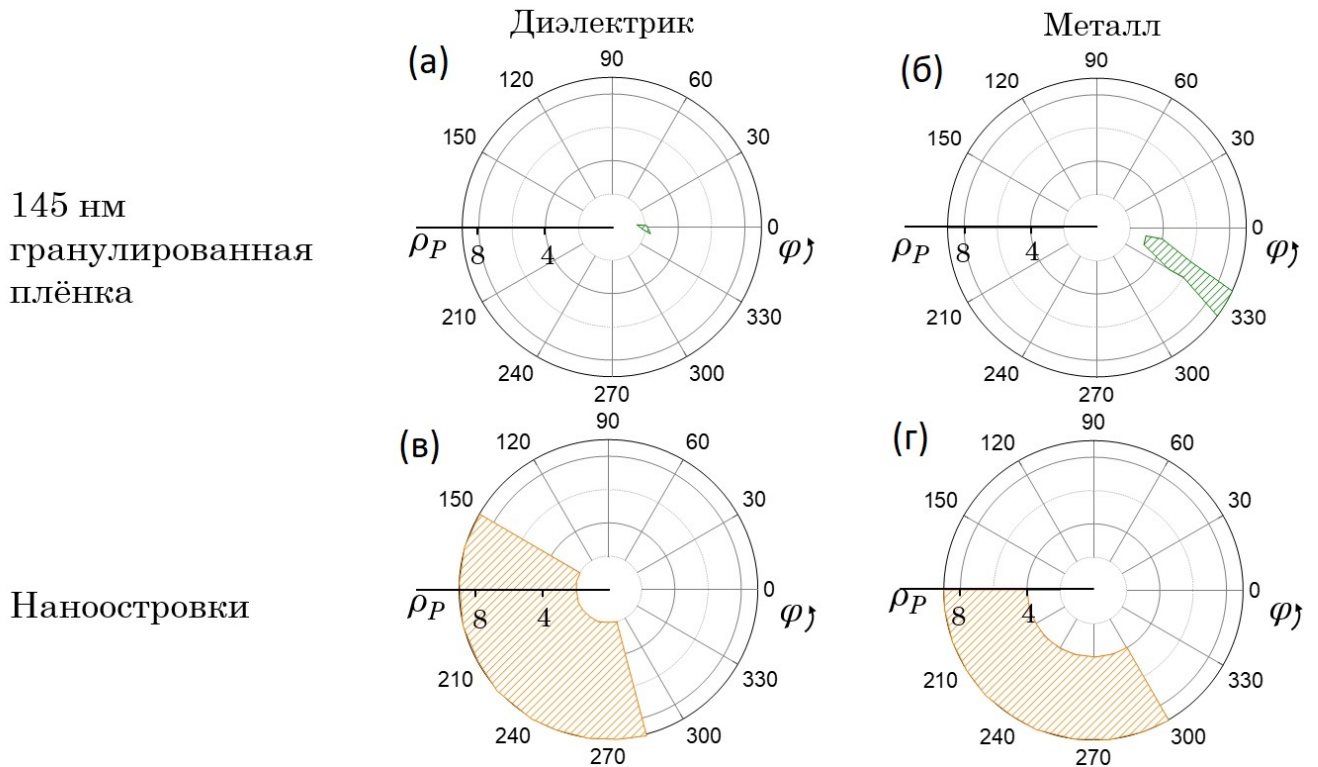


Рисунок 4.8 — Области значений P на комплексной плоскости, соответствующие согласно с экспериментальными данными в пределах 30 % для плёнки толщиной 145 нм [(а) и (б)] и наностроек VO_2 [(в) и (г)] в диэлектрической [(а) и (в)] и металлической [(б) и (г)] фазах.

формы $\Delta R(t)/R_0$ от эффективной фотоупругой постоянной для $l=70$ нм не позволяет получить значение P с той же точностью, как для плёнки толщиной 145 нм. Можно только заключить, что $\rho_P > 2$, $150^\circ < \varphi < 285^\circ$ в диэлектрической фазе и $\rho_P > 4$, $180^\circ < \varphi < 300^\circ$ в металлической фазе, как показано на Рис. 4.8. Отличие значений эффективных фотоупругих постоянных P в двух изученных нанослоях VO_2 указывает на различную динамику фононов в данных образцах. Действительно, наностройки изолированы на подложке, и сжатие в направлении z приведёт к растяжению в направлениях x и y вследствие эффекта Пуассона. Таким образом, за значение эффективной фотоупругой постоянной P в наностройках отвечает большее число компонент полного тензора фотоупругости \hat{P} , чем в случае сплошной гранулированной плёнки, и для объяснения отличия величин

P в двух образцах потребуется получить информацию о дополнительных компонентах \hat{P} . Подобный анализ потребует более сложного подхода [16] и точного контроля за формой наностроек VO_2 , что является перспективной задачей для дальнейших исследований.

4.6 Основные выводы по итогам Главы

По итогам представленной в настоящей Главе работы были сделаны следующие выводы:

- Впервые получены значения эффективной фотоупругой постоянной для наноразмерных слоёв диоксида ванадия в двух фазах и для двух образцов с различной морфологией.
- Показано, что при фазовом переходе в VO_2 изменяется как диэлектрическая проницаемость, так и значение эффективной фотоупругой постоянной P .
- В диэлектрической фазе VO_2 $P=2$ с пренебрежимо малой отрицательной мнимой частью. В металлической фазе VO_2 действительная и мнимая части P одного порядка величины, и действительная часть положительна, а мнимая часть отрицательна.
- Показано, что в плёнках VO_2 различной морфологии на наблюдаемый фотоупругий эффект оказывают влияние недиагональные элементы тензора фотоупругости через эффект Пуассона.

Глава 5. Генерация пикосекундных импульсов деформации за счёт сверхбыстрого фазового перехода в VO₂

В данной Главе изменение кристаллической решётки при сверхбыстром фазовом переходе в наноразмерных плёнках диоксида ванадия использовалось для генерации пикосекундных импульсов деформации. Результаты, представленные в данной Главе, опубликованы в статье [A2].

5.1 Проблемы генерации высокоамплитудных пикосекундных импульсов деформации

Для того, чтобы воспользоваться всеми преимуществами пикосекундной акустики (см. параграф 1.4), необходимо оптимизировать процессы генерации импульсов деформации, поэтому критически важным является подбор оптоакустического преобразователя. Как обсуждается в параграфе 1.1.1, параметры генерируемого импульса деформации, такие как амплитуда, временной и пространственный профиль, частотный состав и другие, определяются механизмами, ответственными за трансформацию оптического возбуждения в механическое напряжение в преобразователе. В металлах, таких как Al, Cr, Au [11; 32; 35], основной вклад в оптически генерируемое механическое напряжение происходит от термоупругого эффекта, о котором подробно рассказано в пункте 1.1.1(Б). Однако термоупругий эффект неизбежно сопровождается рассеиванием тепла в преобразователе, приводящем к его нежелательному нагреву. В конечном счёте, для плотности энергии лазерного импульса $\sim 10\text{-}100$ мДж/см², температура термоупругого преобразователя нарастает на $\sim 10^3$ К, приводя к его разрушению. Это ограничивает амплитуды фотогенерируемой деформации значениями порядка 10^{-3} [12; 63; 103], а также может повредить изучаемые образцы. Даже при использовании значительно меньших плотностей возбуждения лазерных импульсов, тепло может воздействовать на чувствительные объекты, такие как живые клетки или квазидвумерные слои. Другие известные механизмы генерации импульсов деформации, такие как давление нагретого электронного газа в металлах [36; 256], деформационный потенциал в полупроводниках [9; 29] и

экранирование электрического поля фотовозбуждёнными носителями в сегнетоэлектриках [31], не решают полностью проблему нагрева преобразователя, поскольку значительная доля поглощённой световой энергии всё ещё конвертируется в тепло после релаксации возбуждённых электронов. Даже при возбуждении полупроводникового преобразователя фотонами с длиной волны вблизи края запрещённой зоны, при высоких плотностях потока энергии лазерного импульса нагрев всё равно происходит вследствие Оже-процессов [29]. В итоге, генерация пикосекундных импульсов деформации с уменьшенным нагревом преобразователя и значительными амплитудами $\sim 10^{-2}$ остаётся непростой задачей [14; 40; 50; 51; 56; 257]. Следовательно, чтобы раскрыть всю полноту практического потенциала применения пикосекундной акустики, необходим поиск новых механизмов фотоиндуцированной генерации деформации и соответствующих материалов, превосходящих известные на данный момент по эффективности, возможности управления генерируемым импульсом деформации, а также обеспечивающие существенное снижение нагрева оптоакустического преобразователя.

В данной Главе предлагается использовать в качестве нового оптоакустического преобразователя диоксид ванадия, а в качестве нового механизма генерации деформации — быстрые структурные изменения при сверхбыстром фотоиндуцированном фазовом переходе (подробнее описан в параграфе 2.2.2). Поскольку фазовый переход в VO_2 является переходом 1-го рода и сам требует энергии $J_{\text{скр}}$, соответствующая доля энергии лазерного импульса будет потрачена на фазовый переход без нагрева кристаллической решётки. А так как СФП в VO_2 сопровождается изменением постоянной решётки $\sim 1\%$, он может создать практически мгновенные механические напряжения, тем самым приведя к генерации пикосекундного импульса деформации существенной амплитуды. Неисследованный вопрос состоит в том, способны ли механические напряжения, возникающие при оптически-индуцированных СФП в сильно-коррелированных материалах, привести к нетермическому сверхбыстрому вкладу в фотогенерируемую деформацию, который был бы сравним или даже превосходил вклад от традиционно используемого термоупругого эффекта. Таким образом, основная задача данной Главы состоит в том, чтобы экспериментально продемонстрировать генерацию импульса деформации при СФП в плёнке VO_2 , определить природу вкладов в возникающую в VO_2 деформацию, и дать количественную оценку вклада от деформации, непосредственно связанной со структурным фазовым переходом.

5.2 Фотогенерация импульсов деформации в плёнках VO₂

5.2.1 Методика определения амплитуды фотогенерируемой деформации

Эксперименты были построены так, чтобы с однозначностью извлечь амплитуду, поляризацию и временной профиль импульса деформации, испущенного из плёнки VO₂ после её возбуждения фемтосекундным лазерным импульсом. Для этой цели, использовалось два образца, представляющие собой эпитаксиальные плёнки VO₂ толщинами 100 нм и 35 нм на г-границе монокристаллической сапфировой подложки Al₂O₃(г) толщиной $D=290$ мкм, на задней части которой был напылён слой поликристаллического Cr толщиной 30 нм (см. параграф 3.1). Ориентация VO₂ подробно описана в параграфе 3.1.1, плёнки на Al₂O₃(г) бездвойниковые, плоскость (100)_{M1} параллельна поверхности, и при СФП происходит существенное изменение постоянной решётки вдоль $a_{M1} \rightarrow c_R$. Величина этого изменения, согласно литературным данным, составляет -1% для объёмного VO₂ [161] и -0.4% для плёнки толщиной 120 нм [112].

Эксперименты проводились по методике пикосекундной акустики, описанной в пункте 3.2.1(В), на установке, схема которой представлена на Рис. 3.6. Импульсы накачки были направлены на плёнку диоксида ванадия, импульсы зондирования были направлены на хромовую плёнку с задержкой $\Delta = D/v_{Al_2O_3(г)}=28$ нс, где $v_{Al_2O_3(г)}=10800$ м/с — скорость продольного звука в Al₂O₃(г) подложке. В экспериментах частота следования лазерных импульсов составляла 5 кГц, что позволяло использовать высокие значения плотности потока энергии накачки W и возбуждать сверхбыстрый фазовый переход в VO₂. Длина волны лазерных импульсов $\lambda=1028$ нм соответствует энергии фотонов 1.2 эВ, что превышает ширину запрещённой зоны VO₂ в диэлектрической фазе, составляющую 0.6 эВ [143]. VO₂ выступает в роли оптоакустического преобразователя, в котором генерируется деформация амплитуды ϵ_0 на пикосекундной временной шкале. Толстая Al₂O₃ подложка выступает в роли нелинейного анализатора деформации, позволяя определить амплитуду импульса деформации, инжектированного со стороны слоя VO₂, по характеру его изменения при прохождении через Al₂O₃. Плёнка хрома служит стандартным фотоупругим детектором (см. параграф 1.3.2). Благодаря согласованию акустических

импедансов, в экспериментах не наблюдалось переотражений импульса деформации ни на интерфейсе VO_2 /подложка, ни на интерфейсе подложка/Cr (см. пункт 3.2.2(A)).

Для объяснения того, как сапфировая подложка выступает анализатором сгенерированной деформации, было проведено компьютерное моделирование. Временной профиль механического напряжения, создаваемого в плёнке VO_2 при оптическом возбуждении, рассматривался в виде функции Хэвисайда. Такой подход является типичным для рассмотрения термоупругого механизма в металлах [9] и означает мгновенное возникновение фотоиндуцированного механического напряжения. Для плёнок VO_2 с толщинами $d=100$ нм и 35 нм, использованных в экспериментах, разумно предположить однородное распределение фотогенерируемого механического напряжения по области пространства, где произошло поглощения лазерного импульса. Величина глубины проникновения света используемой длины волны $\lambda=1028$ нм в VO_2 , ζ_{VO_2} , составляет ~ 150 нм для VO_2 в диэлектрической фазе и ~ 70 нм в металлической, рассчитанное на основе приводимых в литературе оптических параметров VO_2 в двух фазах: $N_{\text{диэл}}=3+0.5i$, $N_{\text{мет}}=1.6+1.4i$ [144]. Такие значения ζ_{VO_2} также подтверждаются проведёнными измерениями коэффициента поглощения (см. пункт 3.2.2(B)). Сапфир оптически прозрачен на длине волны $\lambda=1028$ нм. Поэтому при оценке длительности генерируемого импульса деформации для образца с $d=35$ нм использовалось значение толщины плёнки VO_2 , а для образца с $d=100$ нм в диэлектрической фазе использовалось значение d , а в металлической — ζ_{VO_2} .

Созданное лазерным импульсом механическое напряжение приводит к расширению преобразователя Δd вдоль нормали к поверхности на временном масштабе $d/v_{\text{VO}_2} \sim 10$ пс. Скорости звука v_{VO_2} в диэлектрической и металлической фазах VO_2 вдоль осей a_{M1} и c_R составляют 9740 м/с и 9480 м/с, соответственно, и были получены из рассчитанных значений упругих постоянных, представленных в [140], и плотности массы диоксида ванадия $\rho_{\text{VO}_2}=4.57$ г/см³. Деформация $\varepsilon_0 = \Delta d/d$, генерируемая в VO_2 , приводит к появлению биполярного импульса деформации $\varepsilon_0(t, x=0)$, инжектируемого в сапфировую подложку [9]. Амплитуда этого инжектированного импульса деформации составляет $\varepsilon_{\text{нач}} \sim \varepsilon_0/2$, т. е. равна амплитуде биполярного импульса деформации в VO_2 , вследствие хорошего соответствия акустических импедансов Z плёнки VO_2 и сапфировой подложки: $Z_{\text{VO}_2}/Z_{\text{Al}_2\text{O}_3}=1.03$. Последнее также объясняет отсутствие переотражений на интерфейсе VO_2 /подложка во временном профиле импульса деформации, в отличие

от алюминиевого преобразователя (см. Рис. 4.1). Передний фронт импульса деформация, инжектируемого в $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$, сформирован деформацией сжатия, за которой следует область деформации растяжения.

Расчёты производились для различных значений деформации $\varepsilon_0 = \Delta d/d$, сгенерированной в преобразователе из VO_2 , соответствующих различным плотностям потока энергии импульса накачки W . Форма генерируемого импульса деформации была приближена производной функции Гаусса (см. обсуждение применимости такого приближения в параграфе 1.1.3), как показано на Рис. 5.1(а) для плёнки толщиной 100 нм и двух значений фотонерерируемой амплитуды в преобразователе $\varepsilon_0=10^{-4}$ (синяя кривая) и 10^{-2} (красная кривая).

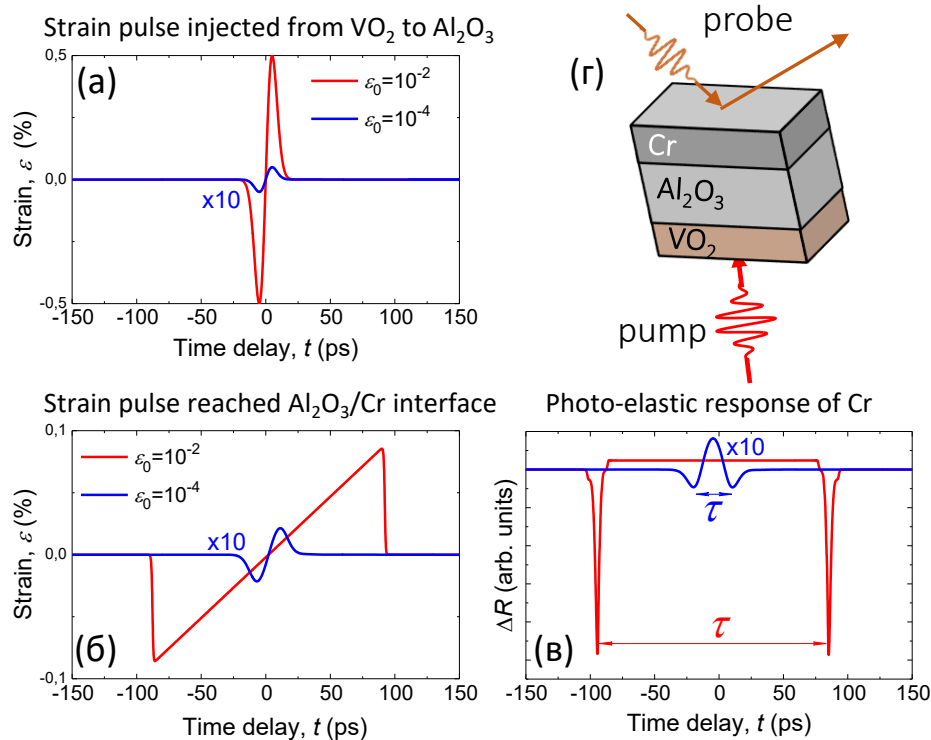


Рисунок 5.1 — Рассчитанные временные профили импульсов деформации $\varepsilon(t)$, соответствующие фотосгенерированной в VO_2 деформации $\varepsilon_0=10^{-4}$ (синие кривые) и $\varepsilon_0=10^{-2}$ (красные кривые), (а) в момент инъекции в сапфировую подложку, и (б) после прохождения через неё. (v) Рассчитанный фотоупругий отклик на импульсы деформации на панели (б) в Cr плёнке. (r) Краткая схема эксперимента.

Распространение импульса деформации через подложку $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ толщиной 290 мкм описывается уравнением (1.6) (Кортевега–де Фриза–Бургерса). Нелинейный параметр $C_{\text{нл}}=-3.51 \cdot 10^{12}$ Н/м² был рассчитан с использованием упругих постоянных Al_2O_3 [258]. Параметр дисперсии акустических фононов $\beta=3.5 \cdot 10^{-17}$ м³/с и акустическая вязкость $\eta=6 \cdot 10^{-4}$ Н·с/м² были взяты такими же, как для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{c})$ [12]. $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}=3980$ кг/м³ — плотность массы сапфира.

Уравнение (1.6) было решено численно при помощи программы виртуального эксперимента пикосекундной акустики PAVE, написанной А. Е. Федяниным (ФТИ им А. Ф. Иоффе) в среде MATLAB, с использованием метода конечных разностей. На Рисунке 5.1(б) показаны импульсы деформации двух начальных амплитуд с Рис. 5.1(а), трансформированные при прохождении через $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ подложку толщиной 290 мкм.

После прохождения через сапфировую подложку, импульс деформации инжектировался в плёнку Cr толщиной 30 нм. Акустический импеданс хрома практически равен импедансу сапфира, благодаря чему акустические переотражения на интерфейсе отсутствуют. Плёнка Cr выступала в роли детектора деформации $\varepsilon(t)$, которая модифицирует её диэлектрическую проницаемость за счёт фотоупругого эффекта (см. параграф 1.3.1). Использовалось приближение изотропного материала, а также рассматривалось нормальное падение как света, так и продольного звука, что позволило существенно упростить формулу (1.7) до вида:

$$\Delta\epsilon = -\mathcal{P}_{11}\varepsilon \quad (5.1)$$

Изменение отражения от Cr плёнки при прохождении деформации через неё $\Delta R(t)$ было рассчитано в программе PAVE с использованием формализма матриц переноса и функции Грина. Соответствующие кривые показаны на Рис. 5.1(в) для импульсов деформации с панели (б). Видно, что с увеличением амплитуды деформации ε_0 отклик $\Delta R(t)$ приобретает форму, состоящую из двух отрицательных пиков с равными амплитудами, разнесённых во времени на величину τ , которая определяет длительностью импульса деформации. Для $\varepsilon_0 \rightarrow 0$, τ приближается к минимальному значению τ_0 , определяемому начальной длительностью сгенерированного импульса деформации, а также затуханием высокочастотных компонент импульса при распространении через сапфировую подложку (см. параграф 1.2.2) и дисперсией акустических фононов (параграф 1.2.1). Следуя описанным выше этапам, были рассчитаны зависимости длительности импульса τ от величины ε_0 , сгенерированной в плёнке VO_2 толщиной 100 нм, находящейся в диэлектрической (синяя линия) или металлической (красная линия) фазе (Рис. 5.2). Соотношение между ε_0 и τ служит калибровкой, позволяющей вычислить величину деформации ε_0 , сгенерированной в VO_2 , по измеренным фотоупругим откликам $\Delta R(t)$. Калибровочные кривые $\tau(\varepsilon_0)$, полученные

для образца с толщиной VO_2 35 нм в двух фазах, оказываются практически идентичными (см. зелёные кривые на Рис. 5.2).

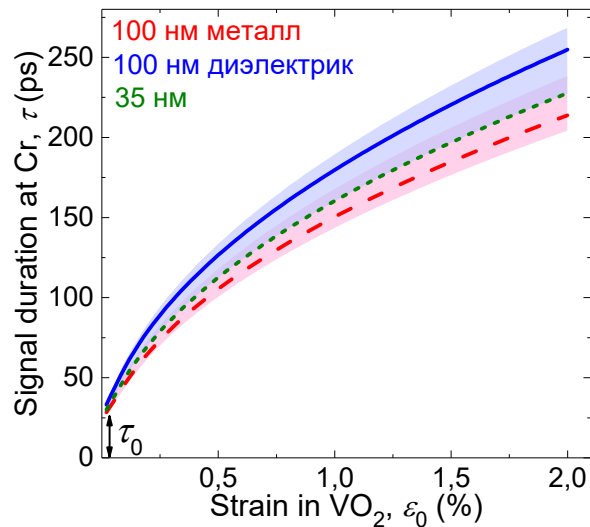


Рисунок 5.2 — Калибровочные кривые $\tau(\epsilon_0)$, позволяющие связать длительность измеряемого сигнала τ и амплитуду фотогенерируемой деформации ϵ_0 . Кривые рассчитаны для изученных образцов: плёнки VO_2 толщиной 100 нм в диэлектрической и металлической фазах (синяя и красная кривые) и плёнки VO_2 толщиной 35 нм (зелёная кривая, одинаковая для диэлектрической и металлической фазы). Полупрозрачные области помечают диапазон погрешности расчёта для плёнки VO_2 толщиной 100 нм (см. параграф 5.2.3).

5.2.2 Детектируемые в эксперименте импульсы деформации

Гистерезисы оптического отражения при нагреве и охлаждении образца (см. пункт 3.2.2(Б) и Рис. 3.11(в)-(г)) показывают, что плёнки VO_2 с толщинами 100 нм и 35 нм претерпевают фазовый переход при температурах $T_C=323$ К и $T_C=315$ К, соответственно.

Исследования параметров сверхбыстрого фазового перехода в данных образцах проводились по методике, описанной в пункте 3.2.1(А). Полученные зависимости скачка изменения отражения слоёв VO_2 через 1 пс после возбуждения сверхбыстрого фазового перехода, $\Delta R(t=1 \text{ пс})$, от плотности потока энергии возбуждающих импульсов W представлены на Рис. 5.3(а) и 5.3(б) для плёнок VO_2 толщиной 100 нм и 35 нм, соответственно. По данным зависимостям были определены плотности потока лазерной энергии, соответствующие порогу $W_T^{(0)}$

и насыщению $W_S^{(0)}$, представляющие собой основные параметры сверхбыстрого фазового перехода (см. параграф 2.2.2). Таким образом, значение $W_T^{(0)}$ и $W_S^{(0)}$ для плёнки VO_2 толщиной 100 нм составили 1.5 мДж/см² и 6 мДж/см², соответственно. Для плёнки толщиной 35 нм, $W_T^{(0)}=0.5$ мДж/см², а $W_S^{(0)}=2.7$ мДж/см² (см. Рис. 5.3).

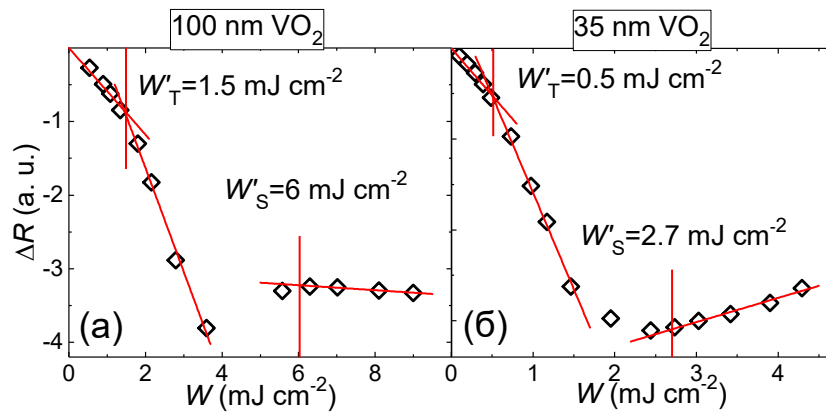


Рисунок 5.3 — Зависимость изменения отражения $\Delta R(t=1$ пс) через 1 пс после фотовозбуждения VO_2 от плотности потока энергии накачки для плёнок VO_2 толщиной 100 нм (а) и 35 нм (б).

Эксперимент был выполнен на установке, показанной на Рис. 3.3.

Данный эксперимент выполнялся на установке, схема которой представлена на Рис. 3.3, поэтому для применения полученных значений порога и насыщения в основном эксперименте (Рис. 3.6) необходимо было произвести пересчёт данных значений. Помимо отличия размеров лазерных пятен на образце, необходимо было учесть различие углов падения в установке, использованной для определения $W_T^{(0)}$ и $W_S^{(0)}$ (60°) и в основных экспериментах (0°). Поскольку импульсы накачки были р-поляризованы, бóльшая доля плотности энергии лазерного импульса попадала на плёнку VO_2 , когда угол падения составлял 60° . Следовательно, плотности потока энергии, соответствующей порогу и насыщению сверхбыстрого фазового перехода в основных экспериментах, были выше, когда луч накачки падал на слой VO_2 по нормали. Пересчитанные величины, показанные на Рис. 5.4, составляют: $W_T=2$ мДж/см², $W_S=8$ мДж/см² для плёнки VO_2 толщиной 100 нм и $W_T=0.7$ мДж/см², $W_S=3.6$ мДж/см² для плёнки толщиной 35 нм.

Эксперименты проводились при комнатной температуре $T=295$ К, при которой плёнки VO_2 находятся в диэлектрической фазе ($T < T_C$) и оптические импульсы могут возбуждать сверхбыстрый фазовый переход, и при $T=350$ К ($T > T_C$), т. е. когда VO_2 термически переведён в металлическую фазу, и, следовательно, лазерно-индуцированный фазовый переход не возбуждается. В обоих

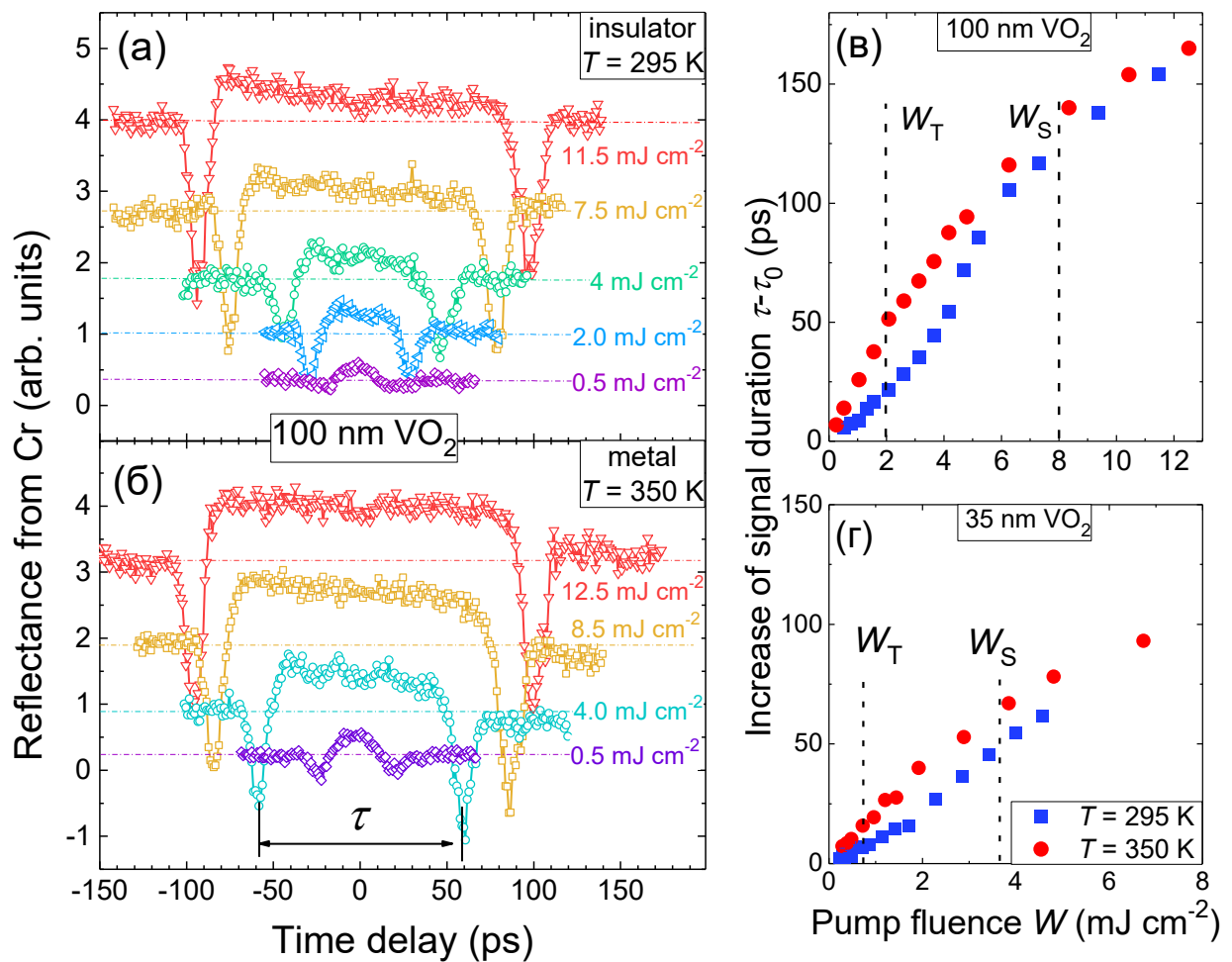


Рисунок 5.4 — Экспериментально детектируемые импульсы деформации, сгенерированные при фотовозбуждении VO₂. (а)-(б) Зависимость оптического отражения плёнки хрома от времени, связанная с инъекцией импульсов деформации, сгенерированных в преобразователе из VO₂ толщиной 100 нм, изначально пребывающем в диэлектрической (а) или металлической (б) фазе. $t=0$ соответствует временной задержке между импульсами накачки и зондирования 28 нс, требуемой для прохождения импульса деформации через сапфировую подложку. (в)-(г) Зависимости длительности сигнала $\Delta\tau = \tau - \tau_0$ от W для плёнки VO₂ толщиной 100 нм (в) и плёнки VO₂ толщиной 35 нм (г), пребывающей изначально в диэлектрической (синие квадраты) или металлической (красные круги) фазе. Вертикальные линии обозначают значения W_T и W_S .

случаях плотность потока энергии накачивающих импульсов, использованных для генерации деформации в VO₂, варьировалась в диапазоне, включающем как величину W_T , так и W_S .

На Рис. 5.4(а) и 5.4(б) показаны временные зависимости коэффициента отражения Cr плёнки $\Delta R(t)$, измеренные в образце с плёнкой VO₂ толщиной 100 нм при $T=295$ К и $T=350$ К, соответственно. $t=0$ на Рис. 5.4(а,б) соответствует задержке 28 нс с момента возбуждения плёнки VO₂ лазерным импульсом. Эта задержка равна времени прохождения через сапфировую подложку с продольной скоростью звука, следовательно детектируются именно продольные

импульсы деформации. Основные особенности $\Delta R(t)$ соответствуют предсказанным в моделировании (Рис. 5.1(в)), и включают в себя два отрицательных пика $\Delta R(t)$ с практически одинаковыми амплитудами. По мере увеличения плотности потока энергии возбуждения W , положительная часть сигнала между отрицательными пиками начинает образовывать плато, и длительность сигнала τ увеличивается. Этот факт свидетельствует о генерации деформации растяжения в VO_2 . При генерации деформации сжатия образовывались бы импульсы деформации обратной полярности, и тогда длительность сигнала, детектируемого после прохождения через подложку, сокращалась бы с ростом W [54], чего не наблюдалось. В проведённых экспериментах длительность сигнала достигала значений $\tau=200\pm 5$ пс для обеих начальных температур образца, что превосходит значения, приведённые в литературе для металлических преобразователей на сапфировых подложках [12; 46; 54]. Такие высокие значения τ указывают на высокую амплитуду $\epsilon_0 \sim 1.5 \cdot 10^{-2}$ деформации растяжения, сгенерированной в VO_2 , как видно по калибровочным кривым $\tau(\epsilon_0)$ на Рис. 5.2, и, следовательно, высокую начальную амплитуду импульсов деформации, испускаемых в подложку $\epsilon_{\text{нач}} \sim 8 \cdot 10^{-3}$. При устремлении W к нулю, величина $\tau_0 \rightarrow 37$ пс для $T=295$ К и $\tau_0 \rightarrow 31$ пс для $T=350$ К. Чтобы выяснить, вносит ли сверхбыстрый фазовый переход существенный вклад в высокую амплитуду генерируемой деформации, было детально исследовано, как τ изменяется при увеличении плотности потока энергии возбуждения как для диэлектрической, так и для металлической фазы VO_2 , чему посвящён следующий параграф 5.2.3.

5.2.3 Определение амплитуды фотогенерируемой деформации

На Рис. 5.4(в) и 5.4(г) показана зависимость удлинения сигнала $\Delta\tau = \tau - \tau_0$ от плотности потока энергии возбуждения W для двух начальных температур образца. Для VO_2 , возбуждаемого в диэлектрической и металлической фазе, наблюдается существенное отличие зависимостей $\Delta\tau(W)$, хотя максимальные значения $\Delta\tau$, достигаемые при наибольших использованных W , имеют близкие значения (см. Рис. 5.4(а)-(б)). Видно, что для плёнки VO_2 толщиной 100 нм, возбуждаемой в диэлектрической фазе (синие символы на Рис. 5.4(в)), наблюдается сверхлинейный рост $\Delta\tau(W)$ в диапазоне значений плотности потока энергии

накачки W между порогом W_T и насыщением W_S сверхбыстрого фазового перехода. Когда образец изначально пребывает в металлической фазе, сверхлинейного поведения не наблюдается (см. красные символы на Рис. 5.4(в)). При повышении плотности потока энергии накачки $W > W_S$, наклон зависимости $\Delta\tau(W)$ в диэлектрической фазе VO_2 существенно уменьшается, и становится близок к величине наклона $\Delta\tau(W)$ для VO_2 в металлической фазе при похожих плотностях потока энергии накачки. Качественно похожее поведение наблюдается и в образце с преобразователем VO_2 толщиной 35 нм (Рис. 5.4(г)).

Наблюдаемые зависимости $\Delta\tau(W)$ для VO_2 в диэлектрической и металлической фазах в диапазоне $W_T < W < W_S$ представляют собой первое свидетельство того, что сверхбыстрый фазовый переход вносит существенный вклад в генерацию деформации. Этот факт является главным экспериментальным результатом, представленным в настоящей Главе. Для дальнейшего анализа возникающей фотоиндуцированной деформации в VO_2 при сверхбыстром фазовом переходе были построены зависимости динамической деформации ε_0 в VO_2 от поглощенной объёмной плотности энергии возбуждения J . Данный анализ учитывает изменение оптического поглощения VO_2 при фазовом переходе, полученного в пункте 3.2.2(В) (см. Рис. 3.12). Деформация $\varepsilon_0(J)$ была рассчитана на основе экспериментально полученных данных о $\Delta\tau(W)$ с использованием калибровочных кривых, представленных на Рис. 5.2.

Зависимости $\varepsilon_0(J)$ для двух исследованных плёнок и для двух начальных температур (соответствующих диэлектрической или металлической фазе VO_2) показаны на Рис. 5.5(а)-(б). Хорошо видно, что характер зависимости ε_0 от J отличается в диэлектрической и металлической фазе VO_2 . Как видно на Рис. 5.5(а), в случае диэлектрической фазы VO_2 зависимость $\varepsilon_0(J)$ нелинейна. Для поглощённой плотности энергии меньше порогового значения $J_T=0.75 \cdot 10^8$ Дж/м³, $\varepsilon_0(J)$ можно достаточно точно описать линейным возрастанием. Однако, когда $J > J_T$, $\varepsilon_0(J)$ начинает возрастать с большей скоростью. Когда лазерное возбуждение превышает насыщение сверхбыстрого фазового перехода, $J > J_S$, $\varepsilon_0(J)$ возобновляет линейную зависимость с более большим наклоном, чем был при $J < J_T$. Зависимость $\varepsilon_0(J)$ в металлической фазе VO_2 хорошо описывается линейным ростом при всех J (Рис. 5.5(б)) с наклоном более большим, чем для диэлектрической фазы (Рис. 5.5(а)) как при $J < J_T$ так и при $J > J_S$. Данные наблюдения подтверждают предварительный вывод о явной роли сверхбыстрого СФП в процессе фотогенерации деформации, сделанном на основе зависимости $\Delta\tau(W)$. Также на-

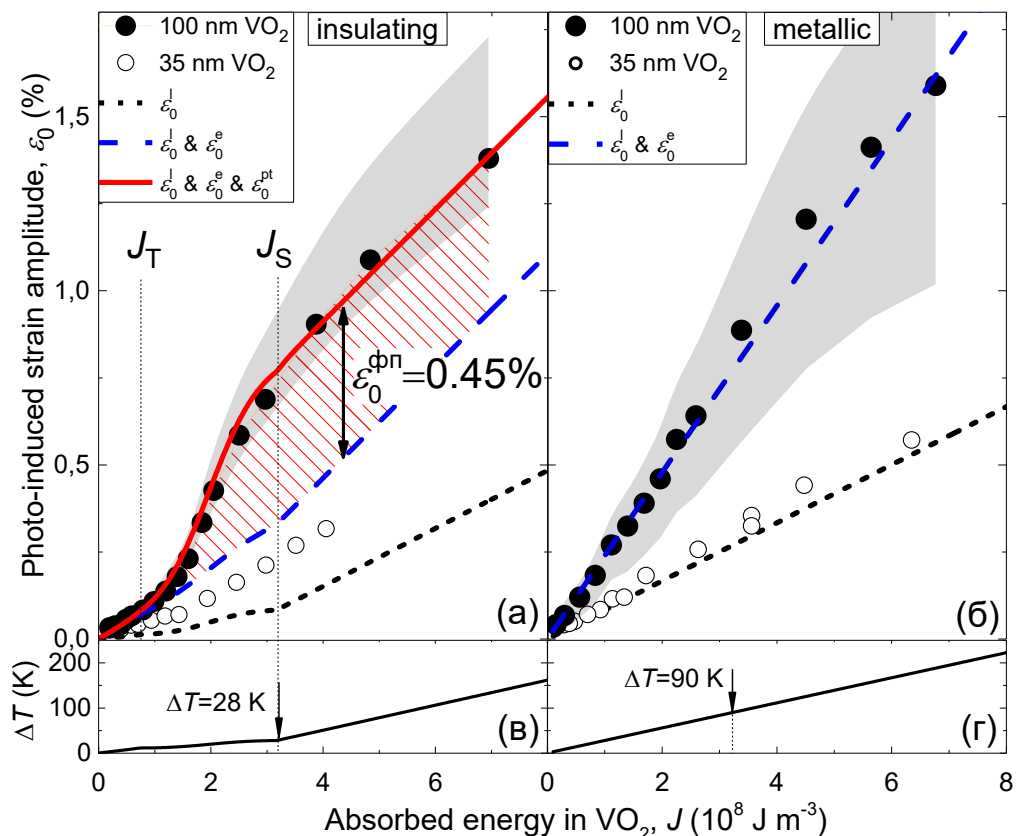


Рисунок 5.5 — (а)-(б) Величина деформации ε_0 в зависимости от поглощённой энергии лазерных импульсов накачки, J когда плёнка VO_2 изначально пребывает в диэлектрической (а) или металлической (б) фазе. Символами отмечены экспериментальные данные, полученные из сопоставления Рис. 5.4(в,г) и Рис. 5.2 для VO_2 толщиной 100 нм (сплошные символы) и VO_2 толщиной 35 нм (пустые символы). Серая область отмечает неточность значений для плёнки толщиной 100 нм, происходящую из неточности калибровочных кривых Рис 5.2 (см. параграф 5.2.3). Линиями показаны результаты расчётов фотогенерируемой деформации с использованием уравнения (5.8) с учётом: только термоупругого вклада ε_0^l (точечные чёрные кривые); термоупругого и электронного вкладов $\varepsilon_0^l + \varepsilon_0^e$ (пунктирные синие кривые) и всех рассматриваемых вкладов (красная кривая), включая вклад от сверхбыстрого фазового перехода $\varepsilon_0^{\text{фп}}$ (заштрихованная область). (в)-(г) Рассчитанные величины нагрева плёнки VO_2 толщиной 100 нм при возбуждении в диэлектрической (в) или металлической (г) фазе.

блюдается существенное отличие между абсолютными значениями деформации, сгенерированной в преобразователе на основе VO_2 толщиной 100 нм (закрашенные символы) и 35 нм (пустые символы) в обоих фазах.

А. Анализ ошибок в моделировании распространения и детектирования импульса деформации

В модели генерации импульса деформации, использованной для построения калибровочных кривых $\tau \rightarrow \varepsilon_0$, основная неточность связана с упругими параметрами плёнки VO_2 . Для того чтобы моделировать импульс деформации, инжектированный из плёнки VO_2 в сапфир, необходимо знать плотность массы, глубину проникновения света, продольную скорость звука и толщину VO_2 . Плотностью массы и скоростью звука v_{VO_2} определяют переотражения импульса деформации на интерфейсе с сапфировой подложкой, а глубиной проникновения света и скоростью звука определяется начальная длительность импульса деформации, которая имеет сильное влияние на результат моделирования. Значение глубины проникновения света в VO_2 , рассчитанное по оптическим параметрам в [144], согласуется с экспериментально полученными величинами оптического поглощения (см. Рис. 3.12). Наименее точно известно значение скорости звука в VO_2 в двух фазах, как отмечалось в параграфе 2.1.1, поэтому настоящее рассмотрение концентрируется на неточностях в определении v_{VO_2} .

Нижний предел для значения скорости звука был определён на основании формы фотоупругого отклика (см. Рис. 5.4(a)-(б)), а именно по относительным амплитудам резких отрицательных пиков. Моделирование показывает, что уменьшение скорости звука в VO_2 приводит к уменьшению амплитуды одного из этих пиков относительно другого. Нижняя граница скорости звука в VO_2 определялась с учётом экспериментальной погрешности и уровня шумов. В качестве верхнего предела для v_{VO_2} было взято значение 11500 м/с [139], поскольку это самая большая величина скорости звука, когда-либо показанная в литературе. Хотя эта величина была определена только для металлической фазы VO_2 , то же значение использовалось и для диэлектрической фазы VO_2 в качестве разумной оценки. Стоит отметить, что чем выше значение скорости звука, тем короче будут длительности начальных импульсов деформации, соответствующих измеренным длительностям сигнала τ , что подразумевает более существенное влияние нелинейных эффектов, и тем самым приводит к ещё бóльшей оценке для величины деформации, сгенерированной в плёнке VO_2 .

Таким образом, для учёта погрешностей моделирования использовался нижеследующий диапазон скоростей звука в плёнке VO_2 на g -плоскости сапфи-

ра: для диэлектрической фазы: 9300 м/с — 11500 м/с, для металлической фазы: 7500 м/с — 11500 м/с.

Диапазон несоответствия для калибровочных кривых $\tau \rightarrow \varepsilon_0$, показанный на Рис. 5.2 как затенённые области, был рассчитан с использованием указанных границ v_{VO_2} . Диапазон несоответствия для значений фотосгенерированных деформаций (затенённая область на Рис. 5.5(а)-(б)) является следствием диапазона несоответствия калибровочных кривых, использованных для преобразования экспериментальных точек для получения Рис. 5.5(а)-(б).

5.3 Выделение вклада сверхбыстрого фазового перехода в фотогенерируемую деформацию

5.3.1 Выделение вкладов в фотогенерируемую деформацию в VO_2

Сначала рассматривается ситуация, при которой импульсы накачки возбуждают VO_2 в диэлектрической фазе. Чтобы выделить влияние сверхбыстрого фазового перехода на процесс генерации деформации, рассматривается три механизма, которые, как ожидается, вносят основной вклад в процесс генерации механического напряжения при оптическом возбуждении VO_2 : термоупругий эффект, деформационный потенциал, и вклад со стороны СФП. Из рассмотрения исключён обратный пьезоэлектрический эффект, поскольку кристаллическая структура VO_2 обладает центром инверсии как ниже, так и выше T_C . Как обсуждалось выше, импульсы деформации, инжектированные в сапфировую подложку, имеют биполярную форму (Рис. 5.1(а)) и, следовательно, временные эволюции всех вкладов в механическое напряжение, генерируемое в VO_2 , могут быть смоделированы в виде функции Хэвисайда [9]. Суммарное механическое напряжение приводит к изменению толщины Δd плёнки VO_2 , происходящему в течение времени $\sim d/v_{\text{VO}_2}$. Таким образом, для преобразователя толщиной 100 нм время возникновения деформации составляет порядка ~ 10 пс. Соответствующая амплитуда генерируемой деформации составляет $\varepsilon_0 = \Delta d/d$.

Первый вклад в ε_0 связан с нагревом кристаллической решётки лазерным импульсом, обозначается ε_0^l и носит название термоупругого вклада

(см. пункт 1.1.1(Б)). Изменение температуры решётки после термализации электронов и фононов (т. е. через ~ 1 пс после момента фотовозбуждения для металлов [11; 25; 32], см. Рис. 1.1) можно описать через теплоёмкость единицы объёма материала преобразователя C и объёмную плотность поглощённой энергии лазерного импульса: $\Delta T = J/C$ [9]. Здесь сделано предположение, что вся поглощённая энергия лазерного импульса в конечном счёте пойдёт на нагрев решётки в области, где произошло поглощение. Как описывалось в пункте 1.1.1(Б), это приведёт к возникновению термоупругого механического напряжения в материале преобразователя. Это напряжение приведёт к генерации деформации, величина которой описывается выражением [9]:

$$\varepsilon_{0,д(м)}^l = \frac{\alpha_{д(м)}\delta_{д(м)}}{C_{д(м)}} J \quad (5.2)$$

Где α — линейный коэффициент термического расширения в направлении, перпендикулярном плоскости преобразователя, δ — доля полной поглощённой энергии, которая перешла в тепло за время ~ 1 пс. Индексы «д(м)» отмечают диэлектрическую(металлическую) фазу диоксида ванадия. В диэлектрической фазе только энергия, превосходящая величину запрещённой зоны VO_2 (0.6 эВ), передаётся решётке за время < 1 пс, поэтому $\delta_{д}=0.42$, определённое из соотношения энергии фотонов в импульсе возбуждения и ширины запрещённой зоны. Для металлической фазы полагается, что, подобно простым металлам, вся энергия J принимает участие в сверхбыстром нагреве решётки и, соответственно, $\delta_{м}=1$. Прочие параметры имели следующие значения: $\alpha_{д}=1 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$, $\alpha_{м}=3 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ [161]; $C_{д}=3 \cdot 10^6 \text{ Дж/К} \cdot \text{м}^3$, $C_{м}=3.6 \cdot 10^6 \text{ Дж/К} \cdot \text{м}^3$ [122].

Второй вклад ε_0^e в ε_0 связан с фотовозбуждёнными электронами, и может присутствовать в обоих фазах VO_2 . Этот вклад носит название деформационного потенциала и подробно рассмотрен в пункте 1.1.1(А). В полупроводниках величина данного вклада зависит от значения деформационного потенциала $\Xi_{д}$. При оптическом возбуждении VO_2 в металлической фазе эффект нагрева за счёт электронного газа описывается с помощью электронного коэффициента Грюнайзена [8; 256]. Учитывая, что увеличение температуры электронов пропорционально J , оказывается удобным ввести коэффициент $\Xi_{м}$, являющийся аналогом деформационного потенциала. Тогда, выражение для деформации, возникающей за счёт изменения объёма вследствие фотогенерации механического напряжения по механизму деформационного потенциала (уравнение (1.2)), мож-

но записать [8; 9]:

$$\varepsilon_{0,д(м)}^e(J) = -\Xi_{д(м)} \frac{n_e(J)}{B} = -\Xi_{д(м)} \frac{\lambda}{Bhc} J, \quad (5.3)$$

где h — постоянная Планка. В расчётах использовалась величина $B=4.3 \cdot 10^{11}$ Па [140], которая полагалась одинаковой в диэлектрической и металлической фазе VO_2 . Значение деформационного потенциала Ξ подбиралось так, чтобы термоупругий и электронный вклады хорошо описывали экспериментальную зависимость $\varepsilon_0(J)$ при $J < J_T$ для плёнки VO_2 толщиной 100 нм в диэлектрической фазе (Рис. 5.5(а)), и во всём диапазоне J для плёнки VO_2 толщиной 100 нм в металлической фазе (Рис. 5.5(б)).

В данном параграфе рассматривается влияние сверхбыстрого фазового перехода на генерацию деформации, когда лазерные импульсы с плотностью энергии $J > J_T$ возбуждают VO_2 , который изначально находился в диэлектрической фазе (Рис. 5.5(а)). Во-первых, в диапазоне между J_T и J_S , доля возбуждённого материала, совершившего сверхбыстрый фазовый переход, возрастает от 0 до 1, что может привести к дополнительному вкладу $\varepsilon_0^{\text{фп}}$ в генерируемую деформацию с весом, зависящим от J . При высоких плотностях потока энергии возбуждения $J > J_S$, вклад в деформацию от сверхбыстрого СФП не будет зависеть от J и будет равен величине $\varepsilon_0^{\text{фп}}$. Во-вторых, существенно, что сверхбыстрый фазовый переход как переход первого рода требует энергии. Следовательно, при расчёте термоупругого вклада в генерируемую деформацию (уравнение (5.2)), необходимо принять во внимание, что перенос энергии к решётке уменьшен на величину ΔJ , расходуемую на сверхбыстрый фазовый переход.

Из предыдущих работ известно, что пороговая энергия сверхбыстрого фазового перехода J_T увеличивается при уменьшении начальной температуры образца [124]. Научным сообществом признаётся, что металлическая фаза, возникающая при сверхбыстром фазовом переходе в VO_2 , может быть стабилизирована на время порядка нескольких сотен пикосекунд, если энергия лазерного импульса, поглощённая в образце, достаточна для нагрева образца выше T_C и превышает величину J_T . На основе сказанного, разумно предположить, что в проведённых экспериментах при $J = J_S$ температурный нагрев составляет $\Delta T = T_C - 295 \text{ К} = 28 \text{ К}$. Сверхбыстрый фазовый переход на ранних этапах является нетермическим (см. параграф 2.2.2), и металлическая фаза возникает на фемтосекундном временном масштабе, что быстрее времени, необходимого

для нагрева решётки (см. Рис. 1.1). Таким образом, предполагается, что дополнительная энергия $J - \Delta J$ при больших значениях возбуждения $J > J_S$ приводит к нагреву решётки и отвечает за термоупругий вклад $\varepsilon_{0,m}^l$, который описывается параметрами уже фотоиндуцированной металлической фазы. Таким образом, для $J = J_S$, увеличение температуры можно записать в виде $\Delta T = \delta_m(J_S - \Delta J)/C_m = 28$ К, откуда можно получить $\Delta J \sim 2.2 \cdot 10^8$ Дж/м³ для VO₂ толщиной 100 нм. Стоит отметить, что эта величина близка к значению скрытой теплоты фазового перехода $J_{\text{скр}} = 2.35 \cdot 10^8$ Дж/м³ [122].

Увеличение доли VO₂ при сверхбыстром фазовом переходе с 0 до 1 по мере того, как поглощённая плотность энергии возрастает от J_T до J_S , определяется распределением областей нуклеации новой фазы в образце по значениям пороговой плотности энергии, которое было аппроксимировано Гауссовой функцией ошибки, центрированной на $J_0 = (J_T + J_S)/2$, с параметром дисперсии σ_0 . Вследствие наличия неоднородностей в VO₂ [214; 235], распределения значений J_T и J_S также описываются Гауссовыми функциями ошибки с более узкими дисперсиями σ_T и σ_S , соответственно. Тогда веса для вкладов диэлектрической и металлической фазы в фотогенерируемую деформацию будут иметь следующие значения, в зависимости от диапазона плотности поглощённой энергии J :

1. $J < J_T$. Для таких J сверхбыстрый фазовый переход не наступает, и поглощённая энергия идёт на нагрев решётки, описываемый параметрами диэлектрического VO₂. Учитывая возможное распределение J_T с дисперсией σ_T , вес этого «полностью диэлектрического» вклада в термоупругий механизм и механизм деформационного потенциала будет описываться следующим выражением:

$$0.5 \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \frac{J - J_T}{\sqrt{2}\sigma_T} \right] \quad (5.4)$$

2. $J_T < J < J_S$. При дальнейшем увеличении J , доля материала в диэлектрической фазе уменьшается и достигает нуля при $J = J_S$. Вес вклада диэлектрической фазы рассчитывается как

$$0.5 \cdot \left[1 - \left(\operatorname{erf} \frac{J - J_T}{\sqrt{2}\sigma_T} \right) \left(\operatorname{erf} \frac{J - J_0}{\sqrt{2}\sigma_0} \right) \right] \quad (5.5)$$

С другой стороны, доля металлической фазы растёт по мере увеличения J , и вес металлической фазы описывается выражением

$$0.5 \cdot \left[1 - \left(\operatorname{erf} \frac{J - J_S}{\sqrt{2}\sigma_S} \right) \left(\operatorname{erf} \frac{J - J_0}{\sqrt{2}\sigma_0} \right) \right] \quad (5.6)$$

3. $J \geq J_S$. Для таких значений J нагрев решётки всего фотовозбуждённого материала описывается параметрами металлической фазы, и вес этого «полностью металлического» вклада равняется

$$0.5 \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \frac{J - J_S}{\sqrt{2}\sigma_S} \right] \quad (5.7)$$

В проведённых расчётах использовались термодинамические и упругие параметры фазы (диэлектрической или металлической), устанавливающейся до завершения фазового перехода [113]. Поэтому в расчёты увеличения температуры и генерации деформации не включена доля поглощённой энергии ΔJ , затраченной на сверхбыстрый СФП. Таким образом, величины энергии, учитываемой при расчётах, составляют: J при $J < J_T$; J_T при $J_T < J < J_S$; и $J - \Delta J$ при $J \geq J_S$.

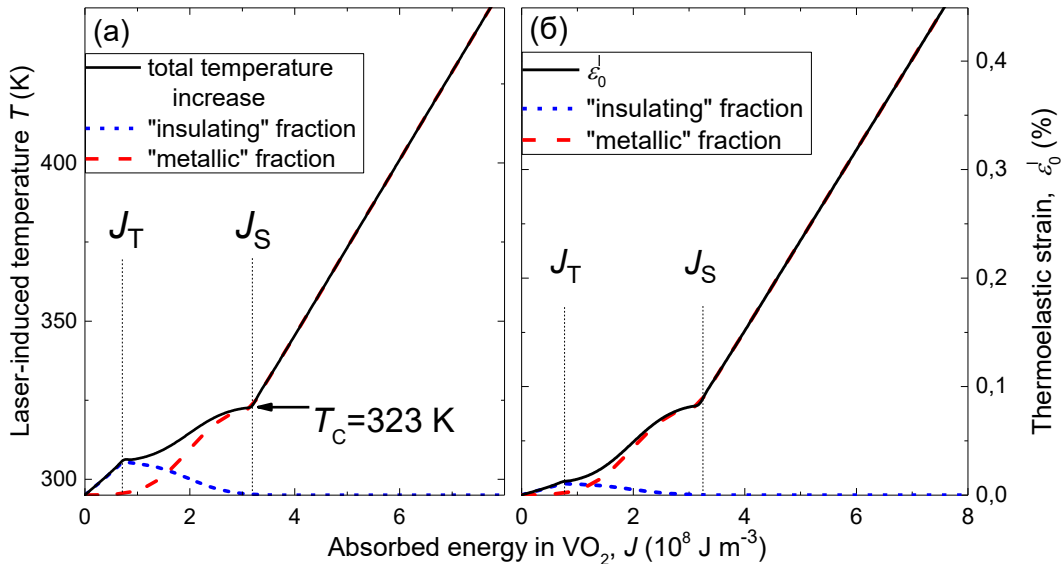


Рисунок 5.6 — Рассчитанные зависимости от поглощённой энергии (а) температуры решётки $T(J)$ и (б) связанного с ней термоупругого вклада в фотогенерируемую деформацию $\varepsilon_0^l(J)$, для плёнки VO_2 толщиной 100 нм, пребывающей в диэлектрической фазе с начальной температурой 295 К. Синими точечными линиями показан вклад от диэлектрического VO_2 , красными штрихованными — металлического. Чёрной сплошной линией показаны суммарные $T(J)$ и $\varepsilon_0^l(J)$.

На Рисунке 5.6(а) показана температура кристаллической решётки в результате лазерно-индуцированного нагрева доли материала, остающейся в диэлектрической фазе (синяя точечная кривая) и материала, претерпевшего сверхбыстрый фазовый переход (красная штрихованная кривая). Итоговая температура материала показана чёрной сплошной линией. Начальная температура образца составляла 295 К. В расчётах использовались следующие значения: $J_T = 0.75 \cdot 10^8$ Дж/м³, $J_S = 3.16 \cdot 10^8$ Дж/м³, $\sigma_0 = (J_S - J_T)/4$, $\sigma_T = \sigma_S = (J_S - J_T)/40$. На Рис. 5.6(б)

показана зависимость деформации, сгенерированной за счёт термоупругого эффекта, от энергии возбуждения для доли VO_2 в диэлектрической (синяя точечная кривая) и металлической (красная штриховая кривая) фазе, в соответствии с рассчитанными величинами нагрева (Рис. 5.6(a)).

С учётом вышесказанного и уравнений (5.4)-(5.7), общее выражение для деформации, сгенерированной при фотовозбуждении VO_2 , изначально пребывающего в диэлектрической фазе, принимает форму:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_0(J) = & 0.5 \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \frac{J - J_T}{\sqrt{2}\sigma_T} \right] \cdot \varepsilon_{0,d}^l(J) + \\
 & + 0.5 \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \frac{J - J_T}{\sqrt{2}\sigma_T} \operatorname{erf} \frac{J - J_0}{\sqrt{2}\sigma_0} \right] \cdot \varepsilon_{0,d}^l(J_T) + \\
 & + 0.5 \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \frac{J - J_S}{\sqrt{2}\sigma_S} \right] \cdot \varepsilon_{0,m}^l(J - \Delta J) + \\
 & + 0.5 \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \frac{J - J_S}{\sqrt{2}\sigma_S} \operatorname{erf} \frac{J - J_0}{\sqrt{2}\sigma_0} \right] \cdot \varepsilon_{0,m}^l(J_S - \Delta J) + \\
 & + 0.5 \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \frac{J - J_0}{\sqrt{2}\sigma_0} \right] \cdot \varepsilon_0^{\text{фп}} + \varepsilon_{0,d}^e(J).
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Уравнение (5.8) позволяет успешно воспроизвести все основные особенности экспериментальной зависимости $\varepsilon_0(J)$ для плёнки VO_2 толщиной 100 нм. Полученная с его помощью зависимость показана красным цветом на Рис. 5.5(a). Единственные свободные параметры в расчёте — значения деформационного потенциала, которые неизвестны для VO_2 в обеих фазах, и величина деформации, связанная со сверхбыстрым СФП $\varepsilon_0^{\text{фп}}$. Чёрной точечной линией на Рис. 5.5(a) показан вклад только от термоупругого эффекта. Видно, что для плёнки VO_2 толщиной 100 нм деформация, сгенерированная за счёт термоупругого эффекта, когда во всех доменах VO_2 произошёл фазовый переход $\varepsilon_0^l(J = J_S)$, в ~ 10 раз меньше полной величины деформации $\varepsilon_0(J = J_S)$, полученной из экспериментальных данных. Также имеется заметное отличие между измеренным ε_0 и ε_0^l для малых значений $J < J_T$, что указывает на наличие ненулевого вклада от механизма деформационного потенциала в генерацию деформации, не связанной со сверхбыстрым СФП.

Синей пунктирной кривой показана сумма термоупругого вклада и вклада деформационного потенциала в генерацию деформации, где используется значение деформационного потенциала $\Xi_d = -4 \pm 0.7$ эВ для всех J . На Рис. 5.5(a) видно, что эта синяя кривая точно описывает экспериментальные данные для невысоких

уровней накачки $J < J_T$. Однако при $J > J_T$ различие между моделированной синей кривой и экспериментальными данными нарастает, и для $J = J_S$ экспериментально полученное значение генерируемой деформации превышает моделированную величину без учёта вклада от сверхбыстрого СФП в два раза. Также стоит отметить, что при дальнейшем росте $J > J_S$ различие между синей кривой и экспериментальными точками остаётся неизменным. Таким образом, чтобы получить хорошее согласие во всём диапазоне значений J , требуется включить вклад $\varepsilon_0^{\text{фп}}$, происходящий от сверхбыстрого СФП. Хорошее согласие с экспериментальными данными достигается для величины $\varepsilon_0^{\text{фп}} = +4.5_{-0.5}^{+1.9} \cdot 10^{-3}$, имеющей такой же знак, как и ε_0^l и ε_0^e (красная сплошная кривая на Рис. 5.5(а)). Ошибка в полученных значениях $\varepsilon_0^{\text{фп}}$ и Ξ_d проистекает из неопределённости в калибровочной кривой (см. серую область на Рис. 5.5(а)-(б) и параграф 5.2.3).

Видно, что вклад от сверхбыстрого СФП в фотосгенерированную деформацию $\varepsilon_0^{\text{фп}}$, отмеченный заштрихованной областью на Рис. 5.5(а), обладает существенной величиной для опто-акустического преобразователя на основе VO_2 . Величина $\varepsilon_0^{\text{фп}}$ в плёнке толщиной 100 нм при $J = J_S$ приблизительно равняется сумме электронного и решёточного вкладов в генерацию деформации, и в пять раз превышает вклад только термоупругого эффекта.

Результат расчёта величины деформации, генерируемой в VO_2 , находящемся в металлической фазе, представлен на Рис. 5.5(б). В этой ситуации, $\varepsilon_0(J)$ описывается линейной зависимостью, включающей комбинацию термоупругого и электронного вкладов со значением «деформационного потенциала» $\Xi_M = -8$ эВ.

5.3.2 Анализ вклада сверхбыстрого фазового перехода в фотогенерируемую деформацию в VO_2

На Рис. 5.5(в)-(г) показан результат расчёта роста температуры преобразователя VO_2 толщиной 100 нм после фотовозбуждения, иллюстрирующий преимущество генерации деформации за счёт сверхбыстрого СФП. При возбуждении VO_2 , пребывающего в диэлектрической фазе (Рис. 5.5(в)), увеличение нагрева dT/dJ существенно сокращается в диапазоне между J_T и J_S , в то время как генерируемая деформация продолжает расти (см. Рис. 5.5(а)) благодаря нетермическому вкладу $\varepsilon_0^{\text{фп}}$ и электронному вкладу $\varepsilon_0^e(J)$. В результате при $J = J_S$

фотогенерируемая деформация достигает $\sim 8 \cdot 10^{-3}$ как в диэлектрическом, так и в металлическом состоянии VO_2 преобразователя, в то время как значение нагрева вследствие оптического возбуждения, ΔT , для VO_2 в диэлектрической фазе оказывается в три раза меньше, чем в металлической.

Для плёнки VO_2 толщиной 35 нм абсолютные величины генерируемой деформации существенно ниже, чем в плёнке VO_2 толщиной 100 нм для обеих начальных фаз (см. закрашенные и открытые символы на Рис. 5.5(а,б)). Более того, нелинейная особенность $\varepsilon_0(J)$ между J_T и J_S для более тонкой плёнки оказывается гораздо менее выраженной, чем для плёнки толщиной 100 нм, что говорит о существенно меньшей величине вклада от сверхбыстрого СФП $\varepsilon_0^{\text{фп}}$ в этом случае. Подавление вклада сверхбыстрого СФП в фотогенерируемую деформацию в более тонких плёнках VO_2 можно отнести к большим статическим механическим напряжениям, связанным с рассогласованием постоянных решётки между VO_2 и сапфировой подложкой $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{r})$ [212], которое также существенно понижает температуру фазового перехода, что наблюдалось в эксперименте (см. Рис. 3.11(в) и 3.11(г)). Рассогласование особенно существенно для атомных слоёв, расположенных вблизи интерфейса $\text{VO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, и связанные с ним механические напряжения релаксируют за счёт образования дислокаций несоответствия в плёнках толщиной более ~ 80 нм [202], для которых параметры решётки и упругие параметры становятся ближе к значениям объёмного VO_2 .

Таким образом, предложенная модель для фотогенерируемой деформации ε_0 в VO_2 позволяет идентифицировать вклад $\varepsilon_0^{\text{фп}}$, связанный со сверхбыстрым СФП. Данный вклад оказывается хорошо выраженным в VO_2 толщиной 100 нм, и в определенной степени подавленным в более тонкой плёнке толщиной 35 нм с высокими деформациями несоответствия. Этот вклад добавляется к широко известным фотоупругому вкладу и вкладу от деформационного потенциала [8] и присутствует лишь в том случае, если VO_2 был возбуждён в диэлектрической фазе лазерными импульсами с плотностью потока энергии, превышающей пороговое значение для сверхбыстрого фазового перехода.

Эксперименты показывают, что вклад в импульс деформации от сверхбыстрого СФП положительный, т. е. $\varepsilon_0^{\text{фп}} > 0$, и значит плёнка VO_2 расширяется во время сверхбыстрого фазового перехода по крайней мере в течение времени генерации импульса деформации, $d/v_{\text{VO}_2} \sim 10$ пс. Данный сценарий отличается от случая термически индуцированного фазового перехода, при котором постоянная решётки в направлении оси c_R оказывается меньше в металлической фазе, чем

в диэлектрической (т. е. $\epsilon_0^{\text{фп}} < 0$) на 1 % в объёмном материале [161] и на 0.4 % в плёнке толщиной 120 нм [112]. Соответственно, проведённые в данной Главе эксперименты позволяют предположить, что во время сверхбыстрого СФП решётка диоксида ванадия достигает окончательного сжатого состояния немонотонно. Стоит отметить, что быстрое начальное расширение тонкой плёнки VO_2 вдоль оси a_{M1} до 0.4 % при сверхбыстром фазовом переходе также наблюдалось в экспериментах по сверхбыстрой рентгеновской дифракции в работе [259]. Таким образом, можно заключить, что после сверхбыстрого фазового перехода плёнка VO_2 расширяется вдоль оси c_R в течение короткого времени $\sim d/v$, и затем медленно сжимается. Подобное немонотонное поведение наблюдалось ранее в некоторых экспериментах по дифракции электронов [228; 231—233; 260; 261] (см. также параграф 2.2.2).

5.4 Основные выводы по итогам Главы

По итогам представленной в настоящей Главе работы были сделаны следующие выводы:

- Продемонстрирована генерация пикосекундных импульсов деформации в эпитаксиальной плёнке VO_2 на γ -грани сапфира $\text{Al}_2\text{O}_3(112)$ при возбуждении фемтосекундным лазерным импульсом.
- Показано, что сверхбыстрый фазовый переход в VO_2 вносит вклад в фотогенерируемую деформацию в направлении нормали к $(100)_{M1}$, составляющий $+4.5 \cdot 10^{-3}$ и не сопровождающийся нагревом кристаллической решётки.
- При оптимизированном значении плотности потока энергии возбуждающего лазерного импульса 8 мДж/см^2 в диэлектрическом VO_2 генерируется деформация с амплитудой $8 \cdot 10^{-3}$ и сопутствующим нагревом решётки всего 28 К. Генерация деформации такой величины основана на суммарном действии эффекта термоупругости, деформационного потенциала и вклада от сверхбыстрого СФП в VO_2 .
- Значения амплитуд фотогенерируемой деформации в VO_2 в обеих фазах достигают $1.5 \cdot 10^{-2}$ для плотности потока энергии лазерного возбуждения 12 мДж/см^2 , что соответствует амплитудам испущенных импульсов де-

формации $8 \cdot 10^{-3}$. Это значение превышает вклад термоупругого эффекта и существенно превосходит амплитуды импульсов деформации, генерируемых в традиционно используемых металлических опто-акустических преобразователях.

Глава 6. Сверхбыстрая деформационная инженерия лазерно-индуцированного фазового перехода в наноструктурах VO₂

В данной Главе пикосекундные импульсы деформации использовались, чтобы контролируемо воздействовать на сверхбыстрый лазерно-индуцированный фазовый переход в nanoостровках диоксида ванадия, реализуя тем самым концепцию сверхбыстрой деформационной инженерии. Результаты, представленные в данной Главе, опубликованы в статьях [A3; A4].

6.1 Концепция сверхбыстрой деформационной инженерии

На протяжении последних десятилетий деформационная инженерия добилась больших успехов в осуществлении контроля за концентрацией и мобильностью носителей в полупроводниках. В частности, деформационная инженерия используется при создании интегрированных электрических схем на основе кремния в микропроцессорах [262] и оптических устройствах [263; 264]. На сегодняшний день, интерес к зарождающимся квантовым технологиям и дальнейшая миниатюризация электронных и оптических устройств обратила деформационную инженерию к нанообъектам, таким как двумерные слои (для обзора см. [265; 266]), квантовым точкам [267; 268] и нанотрубкам [269]. Деформационная инженерия использует стационарные распределения деформации в пространстве для управления величиной запрещённой зоны [270; 271], достижения высокой интенсивности псевдомагнитного поля [272] и анизотропных каналов тока [273; 274]. Деформационная инженерия также использовалась для разделения магнитных фаз [275] и обработки сигналов [276].

Идея расширения деформационной инженерии на сверхбыстрый временной масштаб для контроля за электронами, решёткой и спинами как в пространстве, так и во времени, представляется весьма привлекательной. Уже было показано, что пикосекундные импульсы деформации могут успешно применяться для сверхбыстрой модуляции внутренних электрических полей [41], электронного транспорта [66], лазерного выхода [277] и магнитных возбуждений [103; 105; 106] (см. также параграф 1.4). В данных работах воздействие пикосекунд-

ных импульсов деформации на среду осуществляется через деформационный потенциал, пьезоэлектрический эффект или магнитострикцию. Тем не менее, для реалистичных амплитуд деформации в импульсах ($\sim 10^{-3}$), небольшая эффективность перечисленных механизмов ведёт к ограниченности практических приложений данной методики. Задача сверхбыстрой деформационной инженерии заключается в том, чтобы либо разработать методы создания деформации с гораздо бóльшей амплитудой на сверхбыстром временном масштабе (см. Главу 5), либо найти механизмы, приводящие к более эффективному воздействию деформации на электронные, структурные и магнитные свойства наноструктур.

Основная задача работы, представленной в настоящей Главе, состоит в экспериментальной реализации подхода деформационной инженерии, при котором пикосекундные импульсы деформации контролируют эффективность фотоиндуцированного фазового перехода, выражающегося в огромных изменениях различных свойств среды, таких как диэлектрическая проницаемость. Предпосылкой данной работы служит интенсивное изучение стационарных эффектов, вызванных деформацией и механическими напряжениями в нанобъектах на основе диоксида ванадия [125; 183; 186; 278; 279] (см. параграф 2.1.5 и 2.1.6). Эти и иные работы указывают на то, что VO_2 представляет собой перспективный материал для экспериментальной реализации сверхбыстрой деформационной инженерии путём совместного воздействия пикосекундных импульсов деформации и импульсного оптического возбуждения.

6.2 Экспериментальная реализация сверхбыстрой деформационной инженерии в nanoостровках VO_2

Эксперименты, описываемые в настоящей Главе, проводились на установке комбинированной накачки зондирования, представленной на Рис. 3.8 (см. подробности в пункте 3.2.1(B)). Использовался образец VO_2 , представляющий собой эпитаксиально выращенный ансамбль nanoостровков на подложке Al_2O_3 (с), с обратной стороны подложки была напылена плёнка Al (см. параграф 3.1). В экспериментах образец был размещён так, что лазерные импульсы накачки были направлены на плёнку Al, выступающую в роли опто-акустического преобразователя. Импульсы зондирования и возбуждения, таким образом, были направлены

на наноструктуры VO_2 (см. Рис. 3.8). Моменты времени, соответствующие приходу в VO_2 импульсов зондирования, импульсов возбуждения и конвертированных в импульсы деформации импульсов накачки показаны на схеме Рис. 3.9 (подробное пояснение дано в пункте 3.2.1(В)).

АСМ-изображение наноструктур и их распределение по высотам и латеральным размерам представлены на Рис. 3.1(б). Температура фазового перехода в использованном образце составляла $T_C=340$ К, как видно по температурному гистерезису изменения отражения на Рис. 3.11(б). Толщина алюминиевой плёнки составляла 138 нм, была определена по акустическому эху (см. пункт 3.2.2(А) и Рис. 3.10). Величины плотностей потока энергии, соответствующие порогу и насыщению сверхбыстрого фазового перехода в наноструктурах VO_2 , составили $W_T=6$ мДж/см² и $W_S=20$ мДж/см² (см. Рис. 3.4), и были определены по методике, описанной в пункте 3.2.1(А). Широкий диапазон W между порогом W_T и насыщением W_S сверхбыстрого фазового перехода проистекает от большой дисперсии пороговых значений в ансамбле наноструктур с различными размерами и прочими неоднородностями [235]. Доля VO_2 , которая трансформируется из диэлектрической фазы в металлическую, может быть оценена по зависимости изменения отражения от плотностей потока энергии, представленной на Рис. 3.4(б). К примеру, эта доля составляет около 50 % для плотности возбуждения посередине между значениями порога и насыщения, $W=12.5$ мДж/см².

6.2.1 Моделирование динамической деформации в наноструктурах VO_2

Временная форма генерируемого импульса продольной деформации может быть моделирована с использованием Гауссовой формы для смещения атомов $u(z - ct)$ в плёнке Al. Начальная амплитуда импульса деформации была оценена как $\varepsilon_{\text{нач}}=9 \cdot 10^{-4}$. Тогда, принимая во внимание множественные отражения импульса деформации между интерфейсами Al плёнки, можно моделировать временную эволюцию импульса деформации $\varepsilon = du/dz$, распространяющегося через сапфировую подложку. Временная форма импульса деформации, инжектированного в сапфир, $\varepsilon_{\text{нач}}(t)$, показана на Рис. 6.1(а).

Амплитуда инжектированного импульса деформации $9 \cdot 10^{-4}$ была достаточно высокой, а толщина сапфировой подложки $D=350$ мкм, достаточно большой,

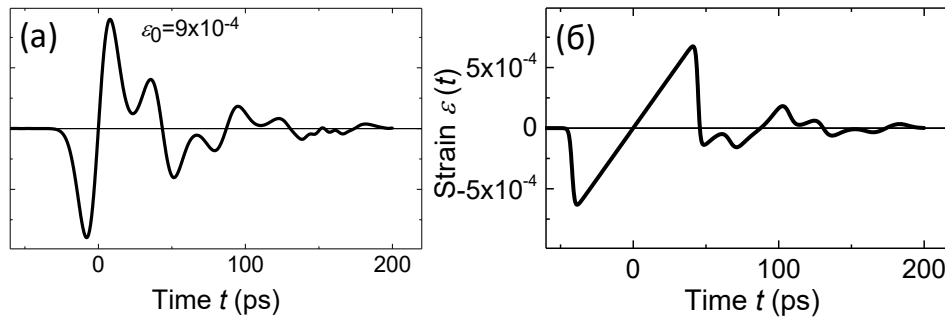


Рисунок 6.1 — Рассчитанные временные формы импульса деформации с $\varepsilon_{\text{нач}} = 9 \cdot 10^{-4}$ (а) инжектированного из Al преобразователя в подложку, (б) достигшего наноостровков VO₂ после нелинейной эволюции распространения.

чтобы на $\varepsilon(t)$ оказало заметное влияние нелинейное акустическое распространение в сапфире (см. параграф 1.2.3). Поскольку эксперименты проводились при комнатной температуре, влияние акустического затухания было велико, и импульсы деформации трансформировались к так называемой N-форме (см. параграф 1.2.2). Расчёт распространения импульса деформации через подложку проводился с использованием программы PAVE, написанной А. Е. Федяниным (ФТИ им. А. Ф. Иоффе). Расчётная форма импульса деформации после прохождения через сапфир представлена на Рис. 6.1(б).

Инжектированные в VO₂ импульсы деформации приводили к модуляции коэффициента отражения в соответствии с фотоупругим эффектом (см. параграф 1.3.1). Моделирование временной эволюции фотоупругого отклика $\Delta R_0(t)$ было проведено в два этапа. На первом этапе была рассчитана эволюция деформации как функции времени и координаты в VO₂, и на втором этапе было рассчитано изменение отражения в присутствии распределения деформации, рассчитанного на первом этапе.

Импульс деформации, инжектируемый в VO₂, имеет только продольную компоненту $\varepsilon(t, z) = \varepsilon_{zz}(t, z)$. В Главе 4 рассматривались фотоупругие свойства образца, используемого в данной Главе. Рассмотрение проводилось в приближении плоскопараллельной плёнки толщиной 70 нм, равной средней высоте наноостровков. Использовалось значение эффективной фотоупругой постоянной $P = -2$, лежащей в пределах области подходящих значений P для данного образца (см. Рис. 4.8(в)), действительное значение P выбрано для простоты. В данном расчёте было уточнено значение эффективной скорости продольного звука в наноостровках VO₂, v_{eff} .

Для моделирования использовались коды на языке MATLAB, подготовленные Томасом Чернюком (университет Дортмунда) для расчётов фотоупругого эффекта в многослойных структурах. Показатель преломления в диэлектрической фазе VO_2 $N_{\text{диэл}}$ на длине волны $\lambda=1028$ нм в расчётах брался равным $3+0.5i$ [144], показатель преломления сапфира $n_0=1.8$, плотность VO_2 4340 кг/м³. Результаты расчётов $\Delta R_0(t)$ представлены на рисунке 6.2 для четырёх различных значений эффективной скорости звука v_{eff} вместе с результатом эксперимента (чёрная кривая). Наилучшее согласие было достигнуто для $v_{\text{eff}}=3500$ м/с в диэлектрической фазе VO_2 . Важно отметить, что величина v_{eff} не равняется скорости какой либо конкретной фоновой моды VO_2 , а является средним значением, определяемым как продольными, так и поперечными фоновыми модами, и зависит от отношения между высотой и диаметром наноструктуры.

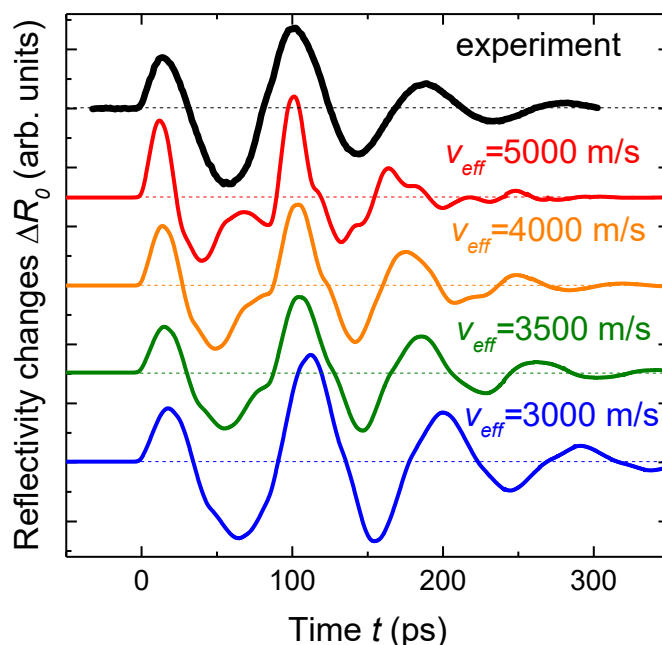


Рисунок 6.2 — Рассчитанные (разноцветные кривые) и измеренный (чёрная кривая) фотоупругий отклик на импульс деформации $\Delta R_0(t)$. Расчёты проводились для различных значений эффективной скорости звука в VO_2 , v_{eff} .

Рассчитанный фотоупругий отклик с оптимизированными параметрами (Рис. 6.2) позволил оценить среднюю амплитуду деформации в наноструктурах VO_2 в моменты возбуждения сверхбыстрого фазового перехода, т. е. при задержках t_1 . На Рисунке 6.3 показаны профили деформации $\varepsilon(z, t = t_1)$ внутри VO_2 , полученные на основе проведённых расчётов. Диапазон пространственной координаты z соответствует плёнке VO_2 толщиной 70 нм. Поскольку глубина проникновения света в VO_2 на $\lambda=1030$ нм превосходит толщину моделированной

плёнки, средняя амплитуда деформации, вносящая вклад в оптический отклик, была рассчитана как среднее значение внутри плёнки. Соответствующие величины средней деформации дают: $\bar{\varepsilon}(t_1) = 1.3 \cdot 10^{-3}$ для первого минимума $\Delta R_0(t)$ (деформация растяжения вдоль z) и $\bar{\varepsilon}(t_1) = -2 \cdot 10^{-3}$ для второго максимума $\Delta R_0(t)$ (деформация сжатия вдоль z).

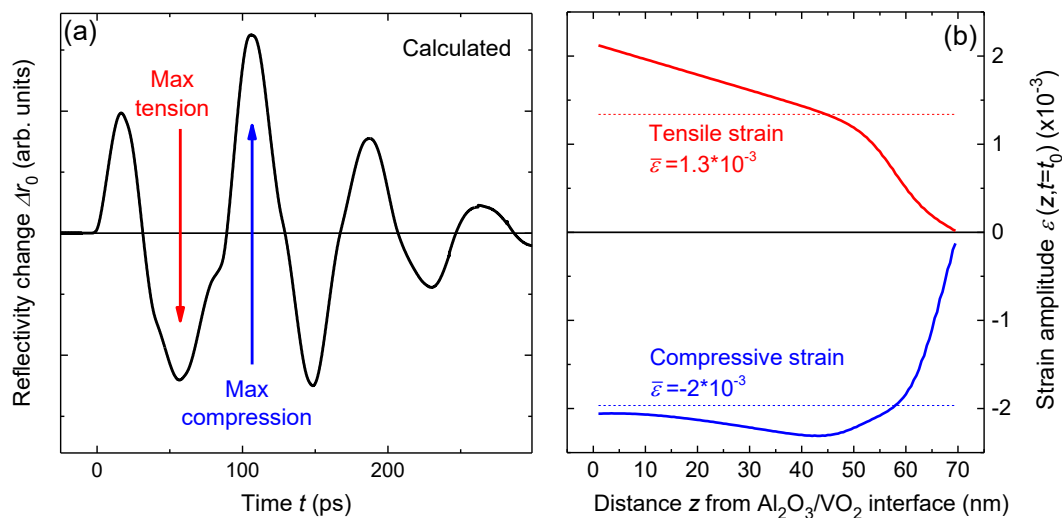


Рисунок 6.3 — (а) Рассчитанное изменение отражения $\Delta R_0(t)$. Моменты времени, соответствующие наибольшему растяжению и сжатию в наноструктурах VO_2 , отмечены стрелками. В экспериментах величины задержки t_1 выбирались так, чтобы сверхбыстрый фазовый переход возбуждался в один из этих моментов. (б) Рассчитанные пространственные профили деформации $\varepsilon(z, t = t_1)$, где $z=0$ соответствует интерфейсу $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{VO}_2$, а $z=70$ нм соответствует границе $\text{VO}_2/\text{воздух}$. Красная линия получена для максимального растяжения вдоль z , а синяя — сжатия. Пунктирные прямые показывают среднюю величину деформации в VO_2 в соответствующие моменты времени, $\bar{\varepsilon}(t_1)$.

Сигнал, вызванный деформацией и измеренный при наличии луча возбуждения, вызывающего сверхбыстрый фазовый переход, обозначается как $\Delta R_W(t)$. При отсутствии возбуждения, временная эволюция $\Delta R_0(t)$ определяется только фотоупругим эффектом в VO_2 , и пропорциональна произведению средней деформации $\bar{\varepsilon}(t)$ в наноструктурах VO_2 и фотоупругой постоянной P , зависящей от фазы диоксида ванадия. Сигнал $\Delta R_0(t)$ (см. Рис. 6.3(a)) имеет осциллирующее поведение, и временные интервалы, когда сигнал положителен и отрицателен, соответствуют сжатию или растяжению наноструктур, соответственно, в направлении z — то есть перпендикулярно плоскости образца.

6.2.2 Возбуждение сверхбыстрого фазового перехода в VO₂ в присутствии пикосекундного импульса деформации

Чтобы исследовать влияние импульса деформации на сверхбыстрый фазовый переход, исследовалось изменение отражения $\Delta R_W(t)$ наностроек VO₂ при одновременном воздействии импульсов деформации и лазерных импульсов возбуждения. Поскольку длительность импульса деформации, достигающего VO₂, составляет ~ 100 пс (Рис. 6.1(б)) и гораздо больше длительности лазерного импульса 170 фс, то временная задержка t_1 может быть с высокой точностью настроена так, чтобы лазерный импульс возбуждал наностройки VO₂ в момент максимального растяжения или сжатия в VO₂ (см. Рис. 6.3). Также, за счёт изменения задержки t_1 можно осуществить возбуждение наностроек VO₂ до момента попадания переднего фронта импульса деформации в наностройки. В такой ситуации $t_1 < 0$, и импульс деформации прибывает в материал, уже находящийся в лазерно-индуцированной фазе (см. также Рис. 3.9).

В проведённых экспериментах модулировались импульсы накачки, конвертируемые в импульсы деформации (см. Рис. 3.8), и поэтому детектировались только изменения отражения, вызванные деформацией, даже при наличии возбуждающих лазерных импульсов. Тогда в случае одновременного возбуждения наностроек VO₂ оптическим импульсом и импульсом деформации, детектируемый сигнал может быть записан как:

$$\Delta R_W(t) = P(t)\bar{\epsilon}(t) + [R_\epsilon(t, t_1) - R_0(t - t_1)] \quad (6.1)$$

Здесь первое слагаемое описывает фотоупругий отклик, пропорциональный средней деформации $\bar{\epsilon}(t)$ в VO₂, с фотоупругой постоянной $P(t)$. И $\bar{\epsilon}(t)$, и $P(t)$ зависят от фазы, диэлектрической или металлической, диоксида ванадия, и, следовательно, для $W \neq 0$ фотоупругая постоянная является функцией времени и зависит от W и t_1 . В случае $W = 0$ уравнение (6.1) упрощается до $\Delta R_W(t) = \Delta R_0(t) = P_{\text{диэл}}\bar{\epsilon}(t)$. Второе слагаемое в (6.1) представляет собой разность значений отражения в присутствии импульса деформации $R_\epsilon(t, t_1)$ и без него $R_0(t - t_1)$, и определяется изменением показателя преломления VO₂ вследствие фазового перехода (для $R_0(t - t_1)$ см. Рис. 3.4(а)). Величины $R_\epsilon(t, t_1)$ и $R_0(t - t_1)$ принимают значения между значениями отражения в диэлектрической

и металлической фазе (см. температурный гистерезис отражения на Рис. 3.11) и несут информацию о доли VO₂, трансформированной в металлическую фазу. Основная задача экспериментов в данной Главе состоит в том, чтобы найти разность $\Delta R_\varepsilon(t, t_1) = R_\varepsilon(t, t_1) - R_0(t - t_1)$, описывающую изменение доли VO₂, претерпевшей сверхбыстрый фазовый переход, из-за воздействия деформации.

А. Возбуждение сверхбыстрого фазового перехода с уровнем возбуждения выше насыщения $W > W_S$

Чтобы получить $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$ производится вычитание фотоупругого вклада $P(t)\bar{\varepsilon}(t)$ из измеренных $\Delta R_W(t)$ в уравнении (6.1). Сначала рассматривается ситуация, когда оптическое возбуждение W превосходит уровень насыщения сверхбыстрого фазового перехода W_S , следовательно все островки VO₂ трансформируются в металлическую фазу. Экспериментальные результаты для данного случая представлены на Рис. 6.4(а). Красная кривая является главной на данном рисунке и соответствует ситуации, когда оптический импульс возбуждает VO₂ при задержке $t_1=60$ пс, отвечающей максимальной мгновенной деформации растяжения вдоль z в наноструктурах. Видно, что при $t = t_1$, в отклике $\Delta R_W(t)$ происходит резкое изменение, показанное с увеличенным временным разрешением на вставке на Рис. 6.4(а)). Чёрная кривая соответствует сигналу $\Delta R_W(t) = \Delta R_0(t) = P_{\text{диэл}}\bar{\varepsilon}(t)$ при $W = 0$, когда все наноструктуры пребывают в диэлектрической фазе (см. также Рис. 6.3(а)). Сигнал, показанный синей кривой, обозначается $\Delta \tilde{R}(t) = \Delta R_W(t)|_{t_1 < 0}$, и соответствует ситуации, когда фотовозбуждение VO₂ происходит до момента прибытия импульса деформации в материал, т. е. $t_1 < 0$. Таким образом, для $W > W_S$, $\Delta \tilde{R}(t)$ равняется $P_{\text{мет}}\bar{\varepsilon}(t)$, то есть изменению отражения, когда все наноструктуры VO₂ находятся в металлическом состоянии (см. также пункт 6.2.2(В)). На Рис. 6.4(а) видно, что при $t = t_1=60$ пс $\Delta R_W(t)$ (красная кривая) резко переключается с фотоупругого отклика в диэлектрической фазе ($\Delta R_W(t) = \Delta R_0(t)$ при $t < t_1$) на фотоупругий отклик в металлической фазе ($\Delta R_W(t) = P_{\text{мет}}\bar{\varepsilon}(t)$ при $t > t_1$).

Из данного результата можно вывести два важных следствия. Во-первых, временные сигналы $\Delta R_W(t)$ (красные) совпадают с сигналами $\Delta R_0(t)$ (чёрные) для всего диапазона времени $t < t_1$, подтверждая, что наноструктуры VO₂ оста-

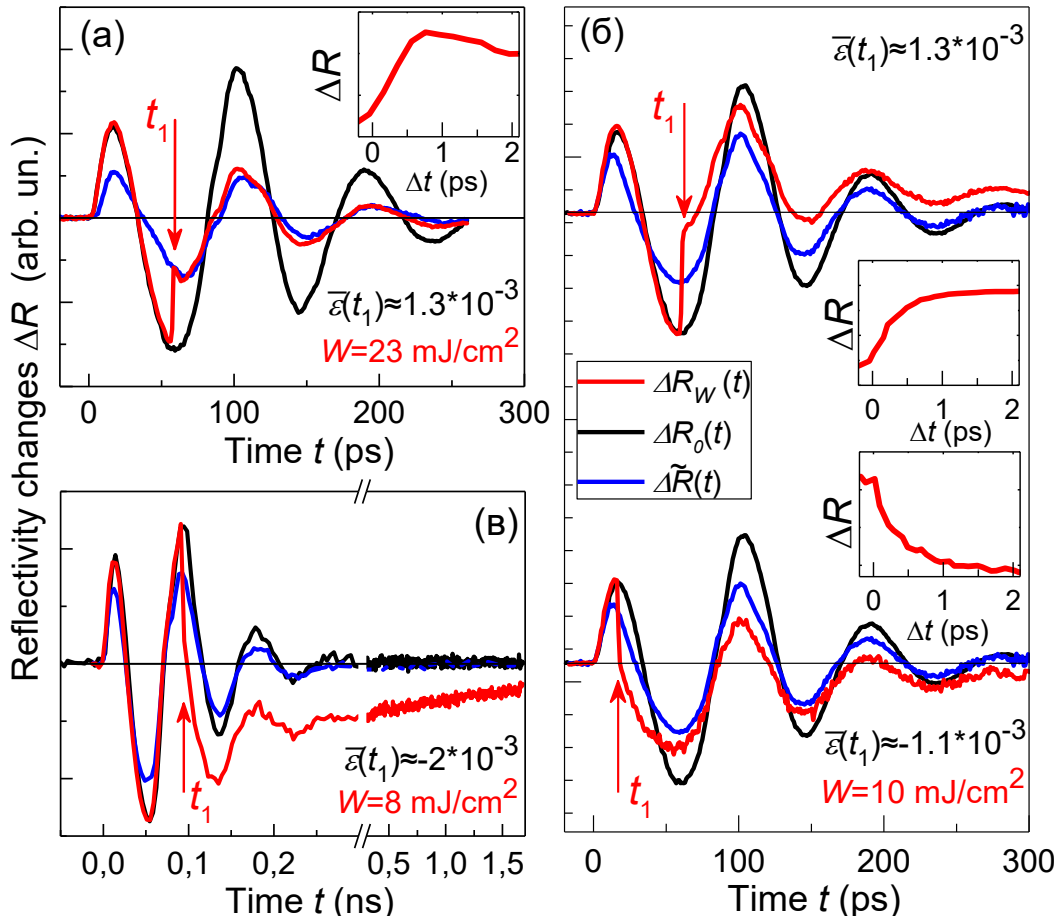


Рисунок 6.4 — Эволюция изменения отражения наностроек VO_2 во времени при воздействии пикосекундного импульса деформации, измеренная во временном интервале 300 пс (а)-(б) и 1700 пс (в). Чёрные и красные кривые представляют собой сигналы, измеренные без оптического возбуждения $\Delta R_0(t)$ и с ним $\Delta R_W(t)$, соответственно. Момент фотовозбуждения VO_2 , $t_1 > 0$, отмечен вертикальными стрелками. Синие кривые соответствуют сигналам $\Delta \tilde{R}(t)$, для которых $t_1 = -30$ пс < 0 . Величина оптического возбуждения: (а) $W > W_S$, (б)-(в) $W_T < W < W_S$. Вставки на панелях (а)-(б) показывают $\Delta R_W(t)$ с улучшенным 200 фс разрешением и временной координатой, взятой относительно момента фотовозбуждения $\Delta t = t - t_1$ (см. Рис. 3.9).

ются в диэлектрической фазе до момента оптического возбуждения. Во-вторых, временные сигналы $\Delta R_W(t)$ совпадают с сигналами $\Delta \tilde{R}(t)$ при $t > t_1$. Переходный процесс при $t = t_1$, показанный на вставке на Рис. 6.4(а), длится менее 1 пс. Таким образом, эффект резкого изменения $\Delta R_W(t)$ при $t = t_1$ может быть с уверенностью отнесён к изменению фотоупругой постоянной P при переходе наностроек VO_2 из диэлектрической фазы в металлическую (см. также Главу 4). Следовательно $\Delta R_\varepsilon(t, t_1) = 0$, и влияние импульса деформации на сверхбыстрый фазовый переход при $W > W_S$ оказывается пренебрежимо малым.

Б. Влияние импульса деформации на сверхбыстрый фазовый переход при промежуточном уровне возбуждения $W_T < W < W_S$

Выше, следуя описанной логике для Рис. 6.4(а), представлен рецепт для извлечения $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$ для любой W , что является основной задачей экспериментов. Это делается путём сравнения триад сигналов $\Delta R_W(t)$, $\Delta R_0(t)$ и $\Delta \tilde{R}(t)$, измеренных при одинаковом значении $W_T < W < W_S$ (см. также параграф 6.3.1 и Рис. 6.8(а)):

$$\Delta R_\varepsilon(t, t_1) = \begin{cases} \Delta R_W(t) - \Delta R_0(t) = 0, & t < t_1, \\ \Delta R_W(t) - \Delta \tilde{R}(t), & t > t_1. \end{cases} \quad (6.2)$$

Наиболее важные экспериментальные результаты получены для промежуточных значений оптической плотности потока энергии $W_T < W < W_S$, когда только определённая доля наностроек VO_2 претерпевает сверхбыстрый фазовый переход. На Рисунках 6.4(б) и 6.4(в) показаны соответствующие триады сигналов: $\Delta R_W(t)$ (красные кривые), $\Delta R_0(t)$ (чёрные кривые) и $\Delta \tilde{R}(t)$ (синие кривые). Как и в описанном ранее случае (пункт 6.2.2(А)), при $t = t_1$ происходят резкие изменения зависимости отражения $\Delta R_W(t)$ на субпикосекундном масштабе времени (см. вставки на Рис. 6.4(б)). Однако, в отличие от результатов, полученных при $W > W_S$ (Рис. 6.4(а)), при $t > t_1$ временная зависимость отражения $\Delta R_W(t)$ существенно отличается от $\Delta \tilde{R}(t)$, и, в соответствии с (6.2), искомый вклад $\Delta R_\varepsilon(t, t_1) \neq 0$. Важно, что сигналы $\Delta R_W(t)$ при $t > t_1$ характеризуются не только уменьшенной амплитудой осцилляций, но эти осцилляции теперь наложены на медленно меняющуюся «подставку». Данный эффект наиболее очевиден на наносекундном временном масштабе (Рис. 6.4(в)), где отчётливо видно монотонно затухающее поведение $\Delta R_W(t)$. При больших задержках времени $t > 300$ пс, когда $\bar{\varepsilon}(t) = 0$ в наностройках VO_2 , фотоупругий вклад в $\Delta R_W(t)$ (уравнение (6.1)) пропадает, оставляя только ненулевой вклад $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$, который связан с вызванной деформацией изменением доли VO_2 , претерпевающей сверхбыстрый фазовый переход.

Из сравнения сигналов $\Delta \tilde{R}(t)$ с сигналами $\Delta R_W(t)$ на Рис. 6.4 видно, что в $\Delta \tilde{R}(t)$ не наблюдается появления дополнительного медленного вклада, релаксирующего на наносекундной временной шкале, который явно наблюдается для $t_1 > 0$, что соответствует ненулевой средней деформации $\bar{\varepsilon}(t_1) \neq 0$. Сигнал

$\Delta\tilde{R}(t)$ определяется фотоупругим вкладом, величина которого зависит от величины фотоупругой постоянной P , связанной с долей VO_2 в металлической фазе после сверхбыстрого фазового перехода.

Важно, что медленно затухающая зависимость отражения $\Delta R_W(t)$ и, следовательно, отличное от нуля $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$, наблюдается только для плотностей оптической накачки W между значением порога сверхбыстрого фазового перехода W_T и значением насыщения W_S . Более того, при повышении температуры до $T=360$ К, когда весь VO_2 изначально в металлической фазе, никаких резких изменений в $\Delta R_W(t)$ не наблюдается для любого W и t_1 (см. Рис. 6.7 и следующий пункт 6.2.2(B)).

В. Возбуждение VO_2 в металлической фазе

Уравнение (6.2) включает в себя сигнал $\Delta\tilde{R}(t)$, измеренный при $t_1 < 0$, т. е. когда импульс оптического возбуждения попадает в VO_2 до момента прибытия импульса деформации. Сигнал $\Delta\tilde{R}(t)$ представляет собой чисто фотоупругий вклад в изменение отражения nanoостровков VO_2 , переведённых полностью или частично в фотоиндуцированную металлическую фазу. На рисунке 6.5 показаны сигналы $\Delta\tilde{R}(t)$, измеренные при $t_1 = -40$ пс (синяя кривая) и $t_1 = -5$ пс (зелёная кривая). Плотность потока энергии возбуждающих импульсов составляла $W = 10$ мДж/см², что выше порога, но ниже уровня насыщения фотоиндуцированного фазового перехода в VO_2 , $W_T < W < W_S$. Чёрная кривая показывает сигнал $\Delta R_0(t)$, измеренный в отсутствие оптической накачки.

Видно, что влияние оптического возбуждения заключается в уменьшении амплитуды осцилляций в сигнале отражения и небольшом изменении временной формы. Синяя и зелёные кривые $\Delta\tilde{R}(t)$, измеренные при разных задержках, идентичны в пределах точности эксперимента. Это наблюдение находится в полном соответствии с субпикосекундным масштабом временем возбуждения сверхбыстрого фазового перехода в диоксиде ванадия [124; 164] и субмикросекундным масштабом времени релаксации фотовозбуждённой металлической фазы VO_2 [213] (см. также параграф 2.2.2). Независимость $\Delta\tilde{R}(t)$ от t_1 в указанном диапазоне времён делает возможной процедуру выделения $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$ с использованием (6.2) для экспериментов, когда $t > t_1 > 0$. В данной процедуре сигнал $\Delta\tilde{R}(t)$ рассмат-

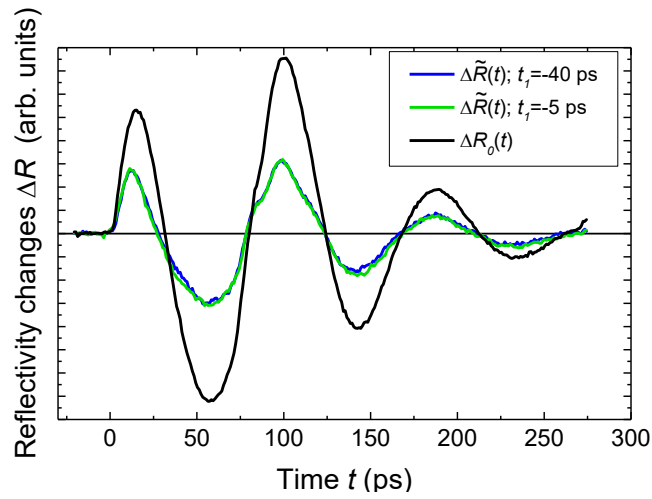


Рисунок 6.5 — Эволюции временных сигналов $\Delta\tilde{R}(t)$ в наноструктурах, когда импульс деформации инжектируется в фотовозбуждённый VO_2 , т. е. с отрицательной задержкой, составляющей $t_1 = -40$ пс (синяя кривая) и $t_1 = -5$ пс (зелёная кривая). Плотность потока энергии возбуждения $W = 10$ мДж/см², что выше порогового значения, но ниже величины насыщения сверхбыстрого фазового перехода. Чёрной кривой показан сигнал $\Delta R_0(t)$ в отсутствие оптического возбуждения.

ривается как функция, описываемая исключительно фотоупругим вкладом после воздействия оптического импульса для любого момента времени t .

Уравнение (6.2) может приводить к заметным отклонениям от настоящей $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$ во временном интервале между t_1 и $t_1 + 2l/v_{\text{eff}} \sim 50$ пс. Этот интервал определяется временем распространения фононов в островке VO_2 с высотой l . В этом временном интервале, фононы инжектируются в наноструктуру, находящийся в диэлектрической фазе (т. е. при $t < t_1$), но их дальнейшая эволюция при $t > t_1$ происходит после сверхбыстрого фазового перехода, когда определенная доля наноструктур уже находится в металлической фазе и обладает иными упругими параметрами. Данный переходный процесс, по-видимому, является причиной небольшого остаточного вклада в $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$ для t_1 подобранного так, что $\bar{\varepsilon}(t_1) \approx 0$. Пример для данного случая для $t_1 = 70$ пс показан на Рис. 6.6.

Красная линия на Рис. 6.6(a) показывает сигнал $\Delta R_W(t)$ в наноструктурах VO_2 при воздействии пикосекундного импульса деформации, измеренный в интервале времени 1.7 нс. Чёрная кривая является сигналом $\Delta R_0(t)$, измеренным без оптического возбуждения. Красная стрелка показывает время $t_1 = 70$ пс, когда на наноструктуры воздействовал возбуждающий лазерный импульс. Величина t_1 была подобрана так, чтобы $\Delta R_0(t_1) = 0$ и, следовательно, $\bar{\varepsilon}(t_1) = 0$. Синяя кривая соответствует сигналу $\Delta\tilde{R}(t)$ с оптическим импульсом, приложенным до момента прибытия импульса деформации в наноструктуры VO_2 , $t_1 = -30$ пс. Плотность потока энергии оптического возбуждения $W = 8$ мДж/см² была выше

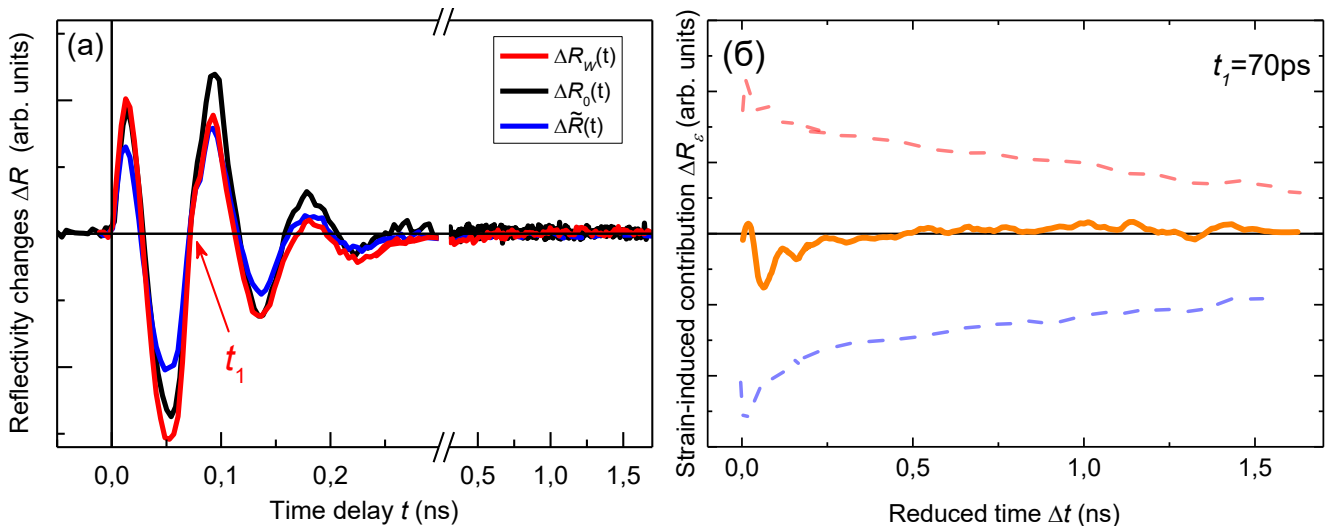


Рисунок 6.6 — (а) Триада сигналов $\Delta R_W(t)$, $\Delta R_0(t)$ и $\Delta \tilde{R}(t)$, измеренные для $t_1=70$ пс, соответствующего нулевому мгновенному среднему значению деформации $\bar{\epsilon}=0$. (б) Связанный с деформацией вклад в сверхбыстрый фазовый переход $\Delta R_\epsilon(t, t_1)$, выделенный из триады сигналов на панели (а). Пунктирные линии показывают $\Delta R_\epsilon(t, t_1)$, полученные для $t_1=60$ пс и $t_1=90$ пс, соответствующие ненулевым значениям средней мгновенной деформации в наноструктурах (см. Рис. 6.8(в)).

порога, но ниже уровня насыщения фотоиндуцированного фазового перехода в VO_2 , $W_T < W < W_S$. На Рисунке 6.6(б) показан результат вычитания фотоупругого эффекта при помощи уравнения (6.2). Хорошо видно, что в этом случае отсутствует дополнительный слабо меняющийся вклад в изменение отражения. Однако присутствует ненулевой остаточный вклад на временной шкале $t < 0.2$ нс, который может происходить от артефакта, связанного с вычитанием фотоупругого вклада, описанного выше. Тем не менее, некоторая неточность в определении эволюции $\Delta R_\epsilon(t, t_1)$ в этом коротком временном интервале не меняет главных выводов, следующих из анализа экспериментальных данных, приведённого в параграфе 6.3.1.

Также были проведены измерения триад сигналов, когда образец был нагрет до $T=360$ К, что надёжно превышает $T_C=340$ К (Рис. 6.7). Как отмечалось в пункте 3.2.1(А), фотовозбуждение VO_2 , пребывающего изначально в металлической фазе, не приводит к фазовому переходу, а выражается лишь в незначительном уменьшении отражения. Чёрная и красная кривые на Рис. 6.7 соответствуют сигналам $\Delta R_0(t)$ и $\Delta R_W(t)$, измеренным без фотовозбуждения VO_2 и с ним, соответственно. Синяя кривая на панели (а) соответствует $\Delta \tilde{R}(t)$, с фотовозбуждением VO_2 до момента инъекции импульса деформации, $t_1=-30$ пс. Плотность потока энергии импульсов возбуждения составляла $W=8$ мДж/см² т. е. реализовывался случай $W_T < W < W_S$. Красные кривые на Рис. 6.7(б,в) соответствуют $\Delta R_W(t)$,

когда наноструктуры VO_2 были возбуждены лазерным импульсом в присутствии ненулевой деформации: $\bar{\varepsilon}(t_1) < 0$ (б) или $\bar{\varepsilon}(t_1) > 0$ (в). Как можно видеть, оптическое возбуждение не оказывает никакого влияния на измеренные сигналы для образца, термически переведённого в металлическую фазу VO_2 .

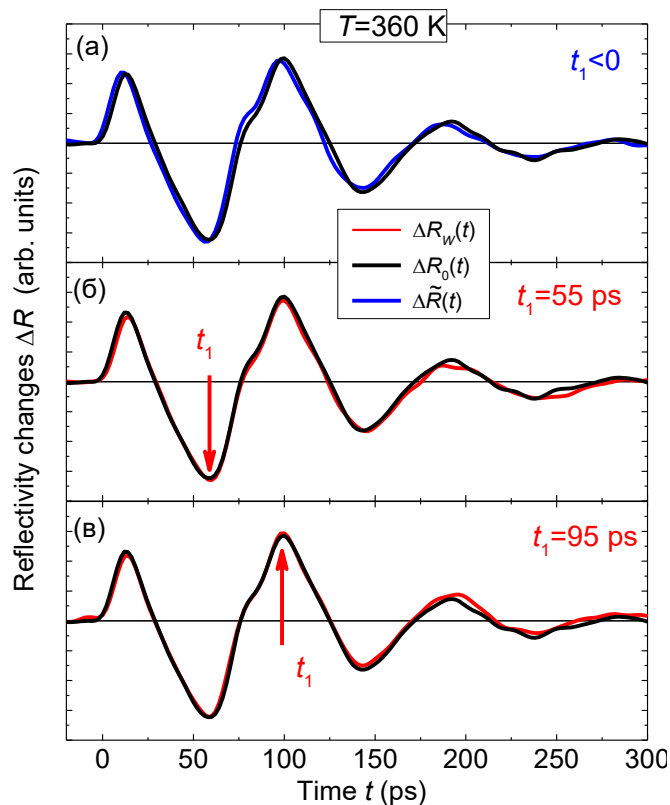


Рисунок 6.7 — Зависимости изменения отражения $\Delta R(t)$ в наноструктурах VO_2 при температуре $T_C < T=360$ К. Вертикальные стрелки показывают задержку t_1 , когда на образец воздействовал лазерный импульс возбуждения.

6.3 Анализ воздействия импульсов деформации на сверхбыстрый фазовый переход в VO_2

6.3.1 Анализ временной зависимости вклада в изменение отражения, индуцированного импульсом деформации

Основной экспериментальный результат, представленный в настоящей Главе, заключается в наблюдении связанных с деформацией субпикосекундных

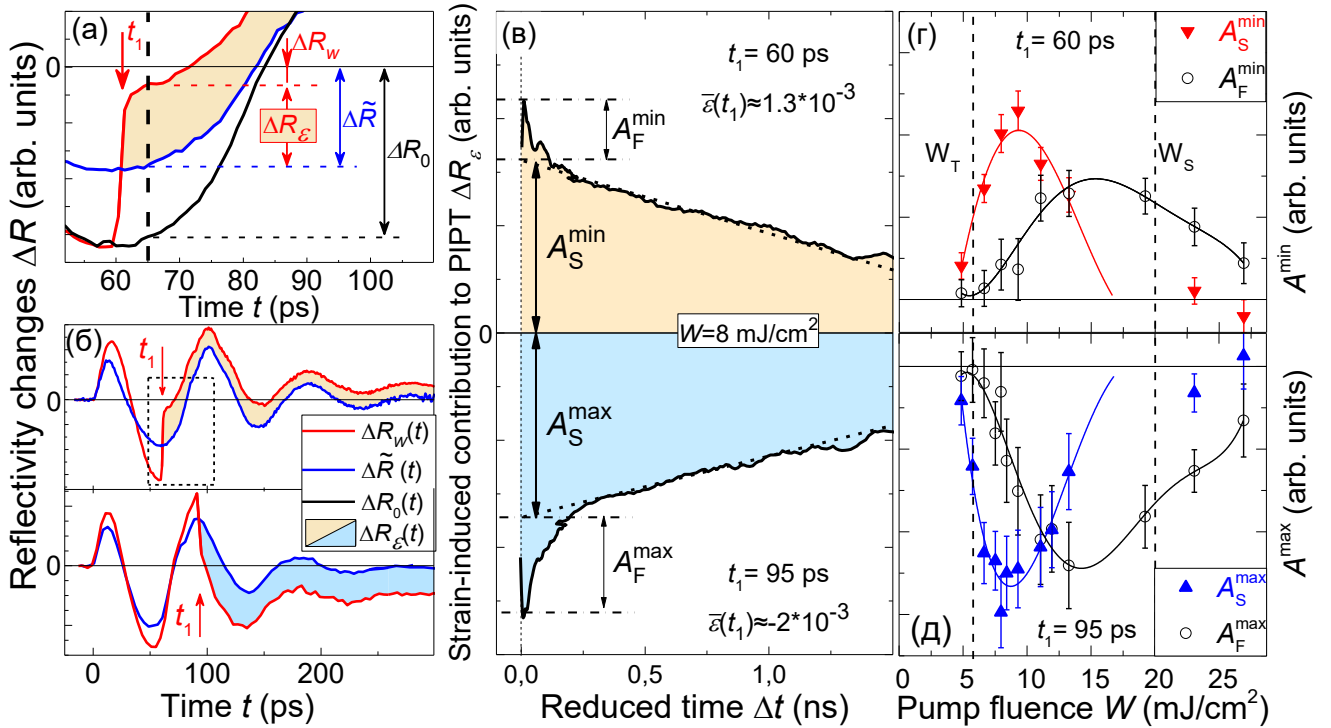


Рисунок 6.8 — Воздействие деформации на сверхбыстрый фазовый переход. (а) Иллюстрация процедуры, описанной в Уравнении (6.2) для $t_1=60$ пс, с отмеченными значениями сигналов при $t=65$ пс. Чёрная, синяя и красная кривые соответствуют $\Delta R_0(t)$, $\Delta \tilde{R}(t)$ и $\Delta R_W(t)$. (б) Сигналы $\Delta \tilde{R}(t)$ и $\Delta R_W(t)$ для $t_1=60$ пс (верхняя панель) и $t_1=95$ пс (нижняя панель), на которых вклад $\Delta R_\epsilon(t, t_1)$ выделен заливкой и представлен отдельно на панели (в). (г)-(д) Зависимости амплитуд A_S (закрашенные символы) и A_F (открытые символы), определённых на панели (в), от плотности потока энергии возбуждающих импульсов W для момента t_1 , соответствующего наибольшему растяжению наностроек вдоль z (г) или сжатию (д). Сплошные линии нарисованы для удобства. Вертикальными пунктирными линиями отмечены значения W_T и W_S .

изменений оптического отражения, вызванного сверхбыстрым фазовым переходом. Эти изменения, обозначенные здесь как $\Delta R_\epsilon(t, t_1)$, присутствуют в сигналах в дополнение к фотоупругому эффекту, вклад которого можно вычесть из измеренных сигналов $\Delta R_W(t)$ используя процедуру, описанную в параграфе 6.2.2 и проиллюстрированную на Рис. 6.8(а) и 6.8(б). Зависимости $\Delta R_\epsilon(t, t_1)$ описывают вызванное деформацией изменение доли наностроек VO_2 , превращающихся в металлическую фазу во время фотоиндуцированного фазового перехода. Основным аргументом в пользу данного утверждения является наличие долгого, наносекундного спада $\Delta R_\epsilon(t, t_1)$, даже когда импульс деформации уже покинул VO_2 , и вклад от фотоупругого эффекта отсутствует (см. Рис. 6.4(б)-(в)). Анализ временных зависимостей $\Delta R_\epsilon(t, t_1)$, полученных для различных задержек t_1 и различных плотностей потока энергии оптической накачки W , позволяет сделать следующие выводы:

1. Уменьшение (увеличение) доли наностроек VO_2 , претерпевающих сверхбыстрый фазовый переход, вызвано наличием деформации сжатия (растяжения) вдоль направления z . В экспериментах с мультиполярными импульсами деформации оказывается возможным контролировать знак и величину деформации $\bar{\varepsilon}(t_1)$ в наностройках, точно подбирая момент t_1 оптического возбуждения сверхбыстрого фазового перехода.
2. Величина вызванного деформацией воздействия на сверхбыстрый фазовый переход, которая количественно выражается как $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$, определяется величиной и знаком деформации $\bar{\varepsilon}(t_1)$, присутствующей в наностройках VO_2 в момент воздействия оптического импульса, а дальнейшая часть профиля импульса деформации $\varepsilon(t > t_1)$ не оказывает влияния на величину $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$.

Вывод (2) означает, что роль деформации в сверхбыстром фазовом переходе оказывается важной только во время первоначальных, сверхбыстрых, трансформаций электронной структуры и решётки VO_2 , во время которых также отмечалось присутствие промежуточных фаз с субпикосекундными временами жизни (для обзора см. [113]). Проведённые эксперименты не позволяют определить, на электронную или фононную подсистему в основном воздействует деформация. Однако ясно, что деформация не оказывает никакого эффекта на состояние, в котором находится VO_2 на более больших временных масштабах, на которых возвращение к диэлектрической фазе сопровождается процессами переноса тепла и иногда метастабильными состояниями с наносекундными временами жизни [214; 232]. Важно подчеркнуть, что вывод (2) невозможно сделать на основании экспериментов со стационарной деформацией [278].

Для подкрепления выводов (1) и (2), на Рис. 6.4(в) построены временные зависимости $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$ относительно момента фотовозбуждения $\Delta t = t - t_1$ для $W=9$ мДж/см² и при двух значениях $t_1=50$ пс и 95 пс, соответствующих максимальному сжатию и растяжению наностроек в направлении z . Видно, что в затухании $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$ есть два вклада для обоих значений t_1 : быстрый и медленный, с соответствующими амплитудами A_F и A_S . Медленный спад с постоянной времени >1 нс представляет собой релаксацию материала к квазиравновесному фотовозбуждённому состоянию, которое сохраняется на протяжении наномикросекунд и, скорее всего, определяется процессами локального установления температуры в части материала, возбуждённого лазерным импульсом [213]. Медленный спад не наблюдается, когда сверхбыстрый фазовый переход возбуждается

при t_1 вблизи момента смены знака $\Delta R_0(t)$ (см. Рис. 6.6). Эти наблюдения согласуются с предположением, что импульс деформации не меняет температуру VO_2 и, следовательно, не воздействует на процессы, лежащие в основе релаксации материала к квазиравновесному состоянию, при котором $\Delta R_\varepsilon=0$.

На Рис. 6.8(г) и 6.8(д) показаны зависимости A_S и A_F от плотности потока энергии оптического возбуждения W , определённые на Рис. 6.8(в). Результат для A_S подтверждает главные выводы (1) и (2). $A_S \approx 0$ когда $W < W_T$ и когда $W > W_S$. Из сравнения измеренных отношений величины $\Delta R_\varepsilon/R_{\text{диэл}} \sim 10^{-4}$ ($R_{\text{диэл}}$ является значением отражения в диэлектрической фазе VO_2) и сигнала $\Delta R_0/R_{\text{диэл}} \sim 10^{-2}$, измеренного в отсутствие импульса деформации, можно сделать оценку максимальной доли nanoостровков VO_2 , дополнительно переведённых в металлическую фазу за счёт наличия деформации. Оценка даёт $\sim 1\%$ от количества nanoостровков, совершивших сверхбыстрый фазовый переход при $W=9$ мДж/см². Эта оценка верна только по порядку величины, поскольку она сделана в предположении о линейной пропорциональности между эффективной диэлектрической проницаемостью изучаемого слоя и долей числа nanoостровков в металлической фазе. Можно также ожидать сдвиг порога возбуждения сверхбыстрого фазового перехода при воздействии импульса деформации. Однако из экспериментов со стационарным механическим напряжением известно [278], что для уменьшения пороговой величины W_T до нуля требуется приложить механическое напряжение 5 ГПа. В проведённых экспериментах, максимальное механическое напряжение в пикосекундном импульсе деформации достигало 0.1 ГПа, так что можно ожидать сдвига порогового значения на $\sim 1\%$, что хорошо согласуется максимальным наблюдаемым изменением числа трансформированных островков вследствие наличия деформации. Тем не менее, такой сдвиг W_T не удаётся с точностью детектировать напрямую поскольку область значений W_T размыта вследствие неоднородностей размеров nanoостровков, внутренних напряжений и т. п. (см. также расчёты в Главе 5, параграф 5.3.1).

Вклад A_F , быстро спадающей компоненты $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$, является пренебрежимо малым для $W < 6$ мДж/см², но быстро увеличивается при увеличении W и исчезает лишь для $W > 26$ мДж/см², что существенно превосходит W_S . Ненулевой вклад от быстроспадающей компоненты $\Delta R_\varepsilon(t, t_1)$ также наблюдался, когда сверхбыстрый фазовый переход был возбуждён при таком t_1 , что $\bar{\varepsilon}(t_1)=0$, и никакого медленного вклада, отнесённого к изменению доли VO_2 , претерпевающей сверхбыстрый фазовый переход, не присутствовало (см. пункт 6.2.2(В)). При-

чина такого поведения, как отмечалось в пункте 6.2.2(В), может заключаться в трансформации упругих параметров VO_2 от значений диэлектрической фазы к значениям металлической фазы по мере распространения импульса деформации в наностростровке, из-за чего $\bar{\epsilon}(t)$ будет зависеть фазы VO_2 . Наличие A_F также может быть связано со сложной кинетикой фазового перехода во временном интервале $t=1-100$ пс [214; 232]. К примеру, с изменением плотности фотовозбуждённых носителей, происходящим за счёт наличия деформации, о чём сообщалось в [279] (см. также параграф 2.2.2).

6.3.2 Феноменологическая модель воздействия импульса деформации на сверхбыстрый фазовый переход

Из описанных выше результатов следует, что деформация, соответствующая сжатию (растяжению) вдоль направления z , приложенная в момент воздействия оптического возбуждения, подавляет (усиливает) субпикосекундные изменения электронной и кристаллической структуры в VO_2 . Важно, что воздействие деформации на долю VO_2 , претерпевающую сверхбыстрый фазовый переход, наблюдается только в течение времени $\lesssim 1$ пс с момента воздействия фемтосекундного лазерного импульса возбуждения. Деформация той же амплитуды, действующая на наностростровки VO_2 до воздействия лазерного импульса и через ~ 1 пс после этого воздействия, не оказывает никакого влияния на сверхбыстрый фазовый переход (см. также работу [162]).

Чтобы объяснить эти результаты на качественном уровне, была применена феноменологическая модель сверхбыстрого фазового перехода в отдельном домене VO_2 , разработанная в [193; 214; 280] (см. также параграф 2.2.1 и обзор [219]). Данная модель была расширена на случай совместного воздействия лазерных импульсов и импульсов деформации. В этой модели, термодинамический потенциал Φ представлен как ряд свободной энергии по чётным степеням параметра порядка χ [218]:

$$\Phi(\chi) = \frac{A_2(W, \epsilon)}{2} \chi^2 + \frac{A_4}{4} \chi^4 + \frac{A_6}{6} \chi^6, \quad (6.3)$$

Здесь параметр $A_2(W, \epsilon) > 0$ зависит от плотности потока энергии возбуждения и приложенной деформации, а параметры $A_4 < 0$ и $A_6 > 0$ являются постоянными, не

зависящими от W и ε , и их значения были определены экспериментально в работе [214]. Параметр порядка χ представляет собой обобщённое искажение решётки VO_2 , связанное с трансформацией из моноклинной в рутиловую фазу, а $\Phi(\chi)$ является энергией системы двух атомов ванадия.

Представленная модель рассматривает однодоменную наночастицу VO_2 , что является допустимым приближением для одиночного наноструктура достаточно малых размеров, чтобы он как целое либо переходил в металлическую фазу, либо нет [281]. Однако, если размер наноструктура допускает сосуществование в его пределах двух фаз, уравнение (6.3) будет необходимо расширить слагаемым, описывающим энергию возникновения межфазной границы.

Термодинамический потенциал $\Phi(\chi)$ для VO_2 в равновесной диэлектрической моноклинной фазе показан на Рис. 6.9 сплошной чёрной линией, подписанной как «Основное состояние». Значение χ_C соответствует равновесной позиции атомов в диэлектрической моноклинной фазе и равняется среднеквадратичному сдвигу всех атомов VO_2 во время перехода из рутиловой фазы. Возбуждение фемтосекундным лазерным импульсом вводит систему в неравновесное возбуждённое состояние, характеризующееся наличием двух минимумов в $\Phi(\chi)$. Эти минимумы соответствуют лазерно-индуцированной рутиловой фазе при $\chi=0$, и метастабильной моноклинной фазе при $0 < \chi < \chi_C$ [214]. Чёрной линией, подписанной «Возбуждённое состояние» на Рис. 6.9(a), показан пример $\Phi(\chi)$ для фотовозбуждённого VO_2 в случае промежуточного значения плотности потока энергии оптического возбуждения $W_T < W < W_S$. Возбуждение неравновесного состояния запускает структурный фазовый переход, который происходит в две ступени [162; 214]. На первой стадии, плотность потока энергии лазерного импульса $W_T < W < W_S$ достаточно велика для надбарьерного возбуждения системы, и приводит к частичным переходам в оба минимума, соответствующий рутиловой и метастабильной моноклинной фазе. Доля VO_2 в рутиловой фазе после возбуждения определяется высотой барьера ΔG (см. вставку на Рис. 6.9(a)). Эта начальная фаза сверхбыстрого фазового перехода управляется когерентными оптическими фононами и устанавливается за время $\tau_1 \lesssim 1$ пс [162; 214]. После этого, система оказывается либо в рутиловой фазе, либо в потенциальной яме метастабильного моноклинного состояния при $0 < \chi < \chi_C$. Вторая стадия включает в себя медленный ($\tau_2 > 1$ нс) термически активируемый переход через барьер ΔG из метастабильной моноклинной в рутиловую фазу, и заключительное охлаждение при приближении системы к равновесной моноклинной фазе.

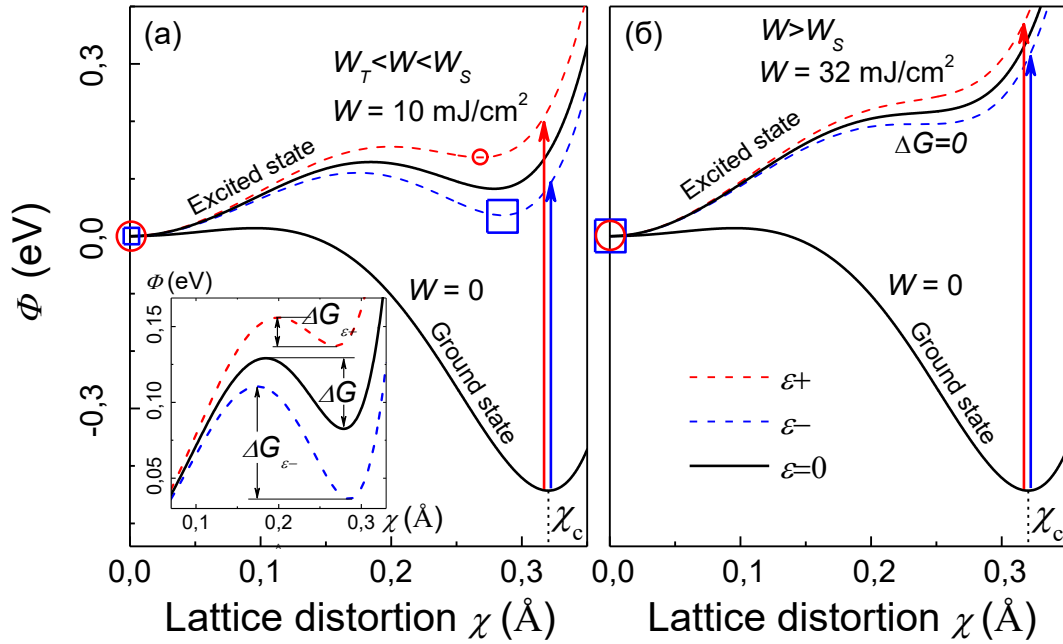


Рисунок 6.9 — Термодинамические потенциалы $\Phi(\chi)$ (ур. (6.3)) для VO_2 в изначальной моноклинной фазе (сплошные кривые) и после фотовозбуждения (штрихованные кривые) с $W_T < W < W_S$ (а) и $W > W_S$ (б), рассчитанные с использованием параметров, определённых в [214]. Чёрными линиями показан термодинамический потенциал в отсутствие деформации. Красные и синие линии соответствуют компоненте деформации, повышающей ε^+ или понижающей ε^- свободную энергию системы, соответственно. Искажение $\Phi(\chi)$ из-за деформации показано преувеличенным для ясности. Вертикальные стрелки отвечают процессу фотовозбуждения системы. Размером символов схематически показана вероятность системы перейти в один из минимумов $\Phi(\chi)$ через ~ 1 пс после фотовозбуждения образца с увеличенной (красные круги) или уменьшенной (синие квадраты) величиной $\Phi(\chi_c)$ в связи с деформацией. На вставке на панели (а) показано изменение потенциального барьера ΔG между фотоиндуцированными рутиловой и метастабильной моноклинной фазами.

Приложенная деформация изменяет параметр $\mathcal{A}_2(W, \varepsilon)$ в термодинамическом потенциале $\Phi(\chi)$ фотовозбуждённой системы, заданном уравнением (6.3) (см. красную и синюю кривые на Рис. 6.9(а)) [282]. Поскольку сверхбыстрый фазовый переход завершается на субпикосекундной временной шкале, а характерное время модуляции деформации в используемом импульсе имеет порядок десятков пикосекунд, то можно считать, что во время фазового перехода на систему действует квазистационарная деформация с конкретной величиной и знаком. Следовательно, эта деформация повышает или понижает энергию надбарьерного возбуждения (см. вертикальные стрелки на Рис. 6.9(а)), и таким образом меняет вероятность системы оказаться в рутиловой фазе на первой (пикосекундной) стадии сверхбыстрого фазового перехода, что схематично показано размерами символов на Рис. 6.9(а). Соответственно, из-за наличия деформации изменяется и

доля nanoостровков VO_2 , переведённых в рутиловую металлическую фазу. Такая модель объясняет на качественном уровне экспериментально наблюдаемое изменение сверхбыстрого фазового перехода за счёт деформации в течение $t \sim \tau_1$ после оптического возбуждения.

Вторая (т. е. наносекундная) стадия сверхбыстрого фазового перехода должна также быть чувствительна к деформации из-за модуляции высоты барьера ΔG (см. вставку на Рис. 6.9(a)). Однако, в отличие от воздействия деформации на первом, сверхбыстром, этапе фотоиндуцированного фазового перехода, медленное протекание через потенциальный барьер может быть эффективно модулировано деформацией только на масштабе времени $t \gtrsim \tau_2$. Можно показать, что амплитуда вызванной деформацией модуляции доли рутиловой фазы на этом этапе пропорциональна $(\omega_p \tau_2)^{-1}$, где ω_p представляет собой центральную круговую частоту волнового пакета когерентных акустических фононов, составляющих импульс деформации. В проведённых экспериментах, $\omega_p \approx 10^{11}$ рад/с, и $(\omega_p \tau_2)^{-1} \leq 10^{-2}$, что означает, что модуляция деформацией на два порядка величины более эффективна на первом, сверхбыстром, этапе фазового перехода, чем на втором, наносекундном, включающем в себя надбарьерные процессы. Это объясняет отсутствие вызванной деформацией модуляции сверхбыстрого фазового перехода на масштабах времени, превышающих 1 пс с момента оптического возбуждения (см. Рис. 6.8(в)).

В режиме насыщения фазового перехода, когда плотность потока энергии лазерного импульса $W > W_S$, минимум в $\Phi(\chi)$, соответствующий метастабильной моноклинной фазе, пропадает, потому что происходит полный сверхбыстрый фазовый переход в металлическую рутиловую фазу на первой, сверхбыстрой, стадии (Рис. 6.9(б)). В этом случае, деформация умеренной величины, приложенная к VO_2 , недостаточно велика, чтобы создать второй минимум в $\Phi(\chi)$ при $0 < \chi < \chi_c$, и поэтому на этой стадии сверхбыстрый фазовый переход не чувствителен к воздействию импульсов деформации. Данное объяснение подтверждает проведённые экспериментальные наблюдения (Рис. 6.4(a)).

Наконец, важно отметить, что симметрия кристаллической решётки nanoостровков VO_2 , использованных в экспериментах, такова, что ось b_{M1} направлена вдоль z . Однако, как отмечалось в работах [125; 186] (см. также параграф 2.1.5), фазовый переход в VO_2 наиболее чувствителен к деформации вдоль направления V-V димеров, которые для использованных nanoостровков лежат в плоскости образца. Инжектируемая из сапфировой подложки деформация имеет только

компоненту ε_{zz} , однако в наноструктурах VO_2 с достаточно высоким аспектным отношением за счёт эффекта Пуассона могут генерироваться компоненты деформации в плоскости (xy) [283; 284], знак которых будет противоположен знаку ε_{zz} . Такая ситуация действительно реализуется в изученных наноструктурах VO_2 , для которых аспектное соотношение составляет $\sim 1/3$ (см. Рис. 3.1(г)). Таким образом, в проведённых экспериментах именно растягивающая (сжимающая) деформация *в плоскости образца* уменьшает (увеличивает) долю наноструктур VO_2 , претерпевающих сверхбыстрый фазовый переход, что согласуется с экспериментами со статической деформацией (см. параграф 2.1.5).

6.4 Основные выводы по итогам Главы

По итогам представленной в настоящей Главе работы были сделаны следующие выводы:

- Впервые экспериментально показано, что пикосекундные импульсы деформации способны оказать влияние на сверхбыстрый фазовый переход в диоксиде ванадия. Оказываемое влияние выражается в изменении доли VO_2 , трансформируемого в металлическую фазу.
- Выявлено, что на изменение доли трансформированного вещества оказывает влияние только мгновенное значение деформации, присутствующей в VO_2 в момент возбуждения сверхбыстрого фазового перехода. Поскольку импульс деформации содержит области сжатия и растяжения, было реализовано управление знаком и величиной оказываемого эффекта.
- Представлена феноменологическая модель, объясняющая как чувствительность эффекта именно к мгновенному значению деформации в момент возбуждения фазового перехода, так и релаксацию избыточной или недостающей доли VO_2 к значению, определяемому уровнем фотовозбуждения, на наносекундной временной шкале.

Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

1. Были впервые экспериментально определены значения эффективной фотоупругой постоянной в нанослоях VO_2 в диэлектрической и металлической фазе материала через сравнение с результатами компьютерного моделирования. Было выявлено, что фотоупругие свойства зависят как от фазы VO_2 , так и от морфологии исследуемого нанослоя.
2. Была впервые осуществлена генерация пикосекундных импульсов деформации при сверхбыстром фазовом переходе в опто-акустическом преобразователе на основе VO_2 . Проведённый анализ показал, что сверхбыстрый фазовый переход ответственен за нетермическую генерацию деформации амплитудой $+4.5 \cdot 10^{-3}$ в первые 10 пс с момента фотовозбуждения.
3. При помощи специально созданной уникальной установки, позволяющей осуществлять комбинированное возбуждение образца фемтосекундным лазерным импульсом и пикосекундным импульсом деформации, было впервые продемонстрировано влияние импульсов деформации на сверхбыстрый фазовый переход в nanoостровках VO_2 . Экспериментально показано, что изменение доли nanoостровков, трансформируемых в металлическую фазу, определяется мгновенным значением средней деформации в момент возбуждения сверхбыстрого фазового перехода. Была экспериментально продемонстрирована концепция «сверхбыстрой деформационной инженерии», позволяющая управлять знаком и величиной дополнительной доли nanoостровков, трансформируемых при сверхбыстром фазовом переходе, за счёт изменения задержки импульса деформации относительно оптического импульса, возбуждающего фазовый переход.

Таким образом, настоящая работа демонстрирует новые явления в области пикосекундной акустики, которые стали возможными благодаря применению материала со сверхбыстрым лазерно-индуцированным структурным фазовым переходом первого рода — диоксида ванадия. В работе показано, что сверхбыстрый лазерно-индуцированный фазовый переход чувствителен к биполярным пикосекундным

импульсам деформации, а также приводит к нетермической генерации пикосекундных импульсов деформации высокой амплитуды.

Благодарности:

В заключение автор выражает глубочайшую благодарность и признательность научному руководителю Александре Михайловне Калашниковой за непрекращающуюся и надёжную помощь со всеми аспектами научной и административной деятельности, подготовкой всех текстов и придание вдохновения своим словом и примером. Автор глубоко благодарит научного консультанта Андрея Владимировича Акимова за приобретённое творческое вдохновение, позитивный настрой и умение не упускать из виду цель своей работы. Автор также благодарит своих коллег: Алексея Саласюка за помощь с экспериментальной пикосекундной акустикой и его искреннюю реакцию на первый полученный сигнал; Леонида Шелухина за культивацию экспериментальной аккуратности и советы по установке; Романа Дубровина за помощь с АСМ-микроскопией, электроникой и криогеникой; а также весь коллектив лаборатории физики ферроиков. Автор глубоко благодарен своей семье, друзьям и родственникам за эмоциональную поддержку при написании диссертации, а также кошке-Нюшке и, разумеется, сестре Ярослава.

Список публикаций автора по теме диссертации:

Статьи в периодических изданиях:

- A1. Photoelasticity of VO₂ nanolayers in insulating and metallic phases studied by picosecond ultrasonic / Ia. A. Mogunov, S. Lysenko, F. Fernández, A. Rúa, A. V. Muratov, A. J. Kent, A. M. Kalashnikova and A. V. Akimov // Phys. Rev. Materials. — 2020. — Dec. — Vol. 4, issue 12. — P. 125201. — DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.4.125201](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.125201).
- A2. Large non-thermal contribution to picosecond strain pulse generation using the photo-induced phase transition in VO₂ / Ia. A. Mogunov, S. Lysenko, A. E. Fedianin, F. E. Fernández, A. Rúa, A. J. Kent, A. V. Akimov and A. M. Kalashnikova // Nature Communications. — 2020. — Apr. — Vol. 11. — P. 1690. — DOI: [10.1038/s41467-020-15372-z](https://doi.org/10.1038/s41467-020-15372-z).
- A3. Ultrafast Insulator-Metal Transition in VO₂ Nanostructures Assisted by Picosecond Strain Pulses / Ia. A. Mogunov, F. Fernández, S. Lysenko, A. J. Kent, A. V. Scherbakov, A. M. Kalashnikova and A. V. Akimov // Phys. Rev. Applied. — 2019. — Jan. — Vol. 11, issue 1. — P. 014054. — DOI: [10.1103/PhysRevApplied.11.014054](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.014054).

- A4. A role of a picosecond strain in an ultrafast optically-driven phase transition in VO₂ nanostructures / Ia. A. Mogunov, S. Lysenko, A. E. Fedianin, A. J. Kent, A. V. Akimov and A. M. Kalashnikova // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Mar. — Vol. 1461. — P. 012108. — DOI: [10.1088/1742-6596/1461/1/012108](https://doi.org/10.1088/1742-6596/1461/1/012108).

Тезисы докладов:

- T1. Динамика коэффициента отражения тонких плёнок VO₂ при воздействии сверхбыстрых оптических и деформационных импульсов / Я. А. Могунов, А. М. Калашникова, А. В. Щербаков, А. В. Акимов и S. Lysenko // Сборник тезисов Физика.СПб. — 2016.
- T2. Динамика коэффициента отражения тонких плёнок VO₂ при воздействии сверхбыстрых оптических и деформационных импульсов / Я. А. Могунов, А. Е. Федянин, А. М. Калашникова, А. В. Щербаков, А. В. Акимов и S. Lysenko // Труды Всероссийской школы-семинара «Волны-2017». Акустика и акустооптика. — 2017.
- T3. Влияние пикосекундных импульсов деформации на сверхбыстрый переход диэлектрик-металл в тонких плёнках VO₂ / Я. А. Могунов // Научные сообщения молодых ученых. — 2018. — С. 20.
- T4. Влияние пикосекундных импульсов деформации на сверхбыстрый переход диэлектрик-металл в тонких плёнках VO₂ / Я. А. Могунов, А. Е. Федянин, А. М. Калашникова, А. В. Щербаков, С. Лысенко и А. В. Акимов // Сборник тезисов 52-ой Школы ПИЯФ по Физике Конденсированного Состояния. — 2018. — С. 135.
- T5. Control of light-induced insulator-to-metal transition in VO₂ by coherent acoustic phonons / Ia. A. Mogunov, A. E. Fedianin, A. V. Scherbakov, S. Lysenko, A. M. Kalashnikova and A. V. Akimov // Book of Abstracts, Phonons 2018 & PTES 2018 Joint Conference. — 2018. — P. 137.
- T6. Impact of picosecond strain pulses on the ultrafast phase transition in vanadium dioxide nanohillocks / Ia. A. Mogunov, F. Fernández, S. Lysenko, A. J. Kent, A. V. Scherbakov, A. M. Kalashnikova and A. V. Akimov // Abstract book, Laser Ultrasonics 2018. — 2018. — P. 19.
- T7. Пикосекундная акустика в наноструктурах со сверхбыстрым фазовым переходом / Я. А. Могунов, А. Е. Федянин, F. Fernández, S. Lysenko, A. J. Kent, А. В. Щербаков, А. М. Калашникова и А. В. Акимов // Труды школы-семинара «Волны-2019». Акустика и акустооптика. — 2019.

- T8. Picosecond acoustics of vanadium dioxide / Ia. Mogunov, A. Fedianin, F. Fernandez, S. Lysenko, A. Kent, A. Scherbakov, A. Kalashnikova, and A. Akimov // Proceedings of The 10th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics. — 2019. — P. 989.
- T9. Управление сверхбыстрым фазовым переходом диэлектрик-металл в на-ноостровках VO₂ пикосекундными импульсами деформации / Я. А. Могунов, А. Е. Федянин, F. Fernández, S. Lysenko, A. J. Kent, А. В. Щербаков, А. М. Калашникова и А. В. Акимов // Материалы XXIII Международного симпозиума «Нанопфизика и Нанозлектроника». — 2019. — С. 762.
- T10. Изменение фотоупругих параметров VO₂ при фазовом превращении, изученное методом пикосекундной акустики / Я. А. Могунов, S. Lysenko, F. Fernández, A. Rúa, А. В. Муратов, A. J. Kent, А. М. Калашникова и А. В. Акимов // Труды школы-семинара «Волны-2021». Акустоэлектроника и акустооптика. — 2021.

Список сокращений и условных обозначений

α	линейный коэффициент термического расширения
β	параметр акустической дисперсии
β_{M1}	угол моноклинной структуры в диэлектрическом VO_2
χ	параметр порядка, описывающий трансформацию решётки VO_2 из моноклинной фазы в рутиловую
ΔG	энергетический барьер между фотовозбуждёнными рутиловой и метастабильной моноклинной фазами VO_2
ΔJ	доля поглощённой плотности энергии лазерного импульса, расходуемая на сверхбыстрый фазовый переход
ΔS	изменение энтропии при фазовом переходе
Δ	время преодоления подложки импульсом деформации
δ	доля поглощённой энергии, перешедшей в тепло на сверхбыстрой временной шкале
Δ_s	эллипсометрический угол, определяющий фазу отражённого света
ε	деформация
ε_0	деформация, генерируемая в опто-акустическом преобразователе
$\varepsilon_{\text{нач}}$	начальная амплитуда генерируемого импульса деформации
η	параметр акустической вязкости
\hbar	редуцированная постоянная Планка
κ	мнимая часть показателя преломления
λ	длина волны света
A_i	коэффициенты разложения свободной энергии по степеням параметра порядка
\mathcal{P}	фотоупругая постоянная
\mathcal{R}	коэффициент акустического отражения
ν	частота следования лазерных импульсов
ω	циклическая частота света
ϵ	диэлектрическая проницаемость

Φ	термодинамический потенциал (свободная энергия) пары атомов ванадия в V-V цепочке
φ	фаза комплексной эффективной фотоупругой постоянной
Ψ_3	эллипсометрический угол, определяющий амплитуду отражённого света
ρ	плотность массы
ρ_P	модуль комплексной эффективной фотоупругой постоянной
σ	механическое напряжение
σ^e	электронный вклад в механическое напряжение
σ^l	решёточный вклад в фотогенерируемое механическое напряжение
σ_0	дисперсия Гауссова распределения центров нуклеации по индивидуальным значениям пороговой плотности энергии
σ_S	дисперсия Гауссова распределения значений плотности энергии насыщения J_S по образцу
σ_T	дисперсия Гауссова распределения значений пороговой плотности энергии J_T по образцу
τ_0	начальная длительность генерируемого импульса деформации
θ_D	температура Дебая
ζ	глубина проникновения света в материал преобразователя
A	коэффициент оптического поглощения
a	диаметр лазерного пятна
A_F	быстрая компонента вклада в связанное с деформацией изменение отражения диоксида ванадия при сверхбыстром фазовом переходе
a_R	ось [100] в металлическом VO_2
A_S	медленная компонента вклада в связанное с деформацией изменение отражения диоксида ванадия при сверхбыстром фазовом переходе
a_{M1}	ось [100] в диэлектрическом VO_2
B	объёмный модуль упругости
b_R	ось [010] в металлическом VO_2
b_{M1}	ось [010] в диэлектрическом VO_2
C	теплоёмкость единицы объёма

c	скорость света в вакууме
$C_{\text{нл}}$	эффективный нелинейный акустический параметр
C_e	электронный вклад в теплоёмкость
C_p	теплоёмкость при постоянном давлении
c_R	ось [001] в металлическом VO_2
c_{M1}	ось [001] в диэлектрическом VO_2
D	толщина подложки
d	толщина опто-акустического преобразователя
E_e	энергия электронной подсистемы
E_g	величина запрещённой электронной зоны
f	собственная частота вибрации плёнки-преобразователя
G	свободная энергия Гиббса
h	постоянная Планка
J	объёмная плотность поглощённой энергии лазерного импульса
J_0	средняя объёмная пороговая плотность энергии для центров нуклеации, совершающих сверхбыстрый фазовый переход
$J_{\text{скр}}$	скрытая теплота фазового перехода
J_S	объёмная плотность энергии, соответствующая насыщению сверхбыстрого фазового перехода
J_T	объёмная плотность энергии, соответствующая порогу сверхбыстрого фазового перехода
k_B	постоянная Больцмана
k_e	волновой вектор электрона
l	толщина детектирующей плёнки
N	комплексный показатель преломления
n	действительная часть показателя преломления
n_0	показатель преломления подложки
N_c	концентрация фотовозбуждённых носителей
n_e	концентрация электронов
P	эффективная фотоупругая постоянная
p	действительная часть эффективной фотоупругой постоянной
P_e	давление электронного газа
P_W	мощность лазерного излучения
q	мнимая часть эффективной фотоупругой постоянной

R	энергетический коэффициент оптического отражения
r	амплитудный коэффициент оптического отражения
R_0	величина отражения от VO_2 , когда фазовый переход был возбуждён в недеформированном материале
R_ϵ	величина отражения от VO_2 , когда фазовый переход был возбуждён в присутствии деформации
$R_{\text{диэл}}$	абсолютное значение отражения в диэлектрической фазе VO_2
S	спектральная плотность Фурье-амплитуд
T	коэффициент оптического пропускания
t	время
T_0	время прохождения фононов от интерфейса плёнка/подложка до свободной поверхности
T_C	температура фазового перехода
T_e	температура электронной подсистемы
T_L	температура кристаллической решётки
U	энергия Кулоновского отталкивания (энергия Хаббарда)
u	смещение атомов из положения равновесия
V	объём
v	скорость звука
W	плотность потока энергии лазерного импульса
W_S	плотность потока энергии лазерного импульса, соответствующая насыщению сверхбыстрого фазового перехода в VO_2
W_T	пороговая плотность потока энергии лазерного импульса для возбуждения сверхбыстрого фазового перехода в VO_2
W'_T	пороговая плотность потока энергии лазерного импульса для возбуждения сверхбыстрого фазового перехода в отдельном центре нуклеации VO_2
x	координата в плоскости образца и плоскости падения света
y	координата в плоскости образца, перпендикулярная плоскости падения света
Z	акустический импеданс
z	координата вдоль нормали образца
DFT	теория функционала плотности
DMFT	динамическая теория среднего поля

FFT	быстрое дискретное преобразование Фурье
LDA	приближение локальной плотности
PID	пропорционально-интегрально-дифференциальный регулятор
PLD	импульсное лазерное осаждение
SAW	поверхностные акустические волны
XRD	дифракция рентгеновских лучей
АСМ	атомно-силовая микроскопия
ПДМ	переход диэлектрик-металл
СФП	структурный фазовый переход

Список литературы

1. *Park, S.-E.* Characteristics of relaxor-based piezoelectric single crystals for ultrasonic transducers / S.-E. Park, T. R. ShROUT // IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. — 1997. — Т. 44, № 5. — С. 1140—1147. — DOI: [10.1109/58.655639](https://doi.org/10.1109/58.655639).
2. Q-switching of an all-fiber laser by acousto-optic modulation of a fiber Bragg grating / M. Delgado-Pinar [и др.] // Opt. Express. — 2006. — Т. 14, № 3. — С. 1106—1112. — DOI: [10.1364/OE.14.001106](https://doi.org/10.1364/OE.14.001106).
3. *Соколов, С. Я.* Современные проблемы применения ультразвука / С. Я. Соколов // Усп. физ. наук. — 1950. — Т. 40, № 1. — С. 3—39. — DOI: [10.3367/UFNr.0040.195001a.0003](https://doi.org/10.3367/UFNr.0040.195001a.0003).
4. Phonon-Induced Optical Superlattice / M. M. de Lima [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2005. — Т. 94, вып. 12. — С. 126805. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.94.126805](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.126805).
5. Generation and propagation of coherent phonon beams / E. P. N. Damen [и др.] // Phys. Rev. B. — 2001. — Т. 64, вып. 17. — С. 174303. — DOI: [10.1103/PhysRevB.64.174303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.174303).
6. Ultrafast Strain-Induced Charge Transport in Semiconductor Superlattices / F. Wang [и др.] // Phys. Rev. Applied. — 2020. — Т. 14, вып. 4. — С. 044037. — DOI: [10.1103/PhysRevApplied.14.044037](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.14.044037).
7. *Gusev, V. E.* Advances in applications of time-domain Brillouin scattering for nanoscale imaging / V. E. Gusev, P. Ruello // Applied Physics Reviews. — 2018. — Т. 5, № 3. — С. 031101. — DOI: [10.1063/1.5017241](https://doi.org/10.1063/1.5017241).
8. *Ruello, P.* Physical mechanisms of coherent acoustic phonons generation by ultrafast laser action / P. Ruello, V. E. Gusev // Ultrasonics. — 2015. — Т. 56. — С. 21—35. — DOI: [10.1016/j.ultras.2014.06.004](https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.06.004).
9. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses / C. Thomsen [и др.] // Phys. Rev. B. — 1986. — Т. 34, вып. 6. — С. 4129—4138. — DOI: [10.1103/PhysRevB.34.4129](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.4129).

10. Electronic Origin of Ultrafast Photoinduced Strain in BiFeO_3 / H. Wen [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2013. — Т. 110, вып. 3. — С. 037601. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.037601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.037601).
11. *Saito, T.* Picosecond acoustic phonon pulse generation in nickel and chromium / T. Saito, O. Matsuda, O. B. Wright // *Phys. Rev. B.* — 2003. — Т. 67, вып. 20. — С. 205421. — DOI: [10.1103/PhysRevB.67.205421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.205421).
12. *Capel, P. J. S. van.* Time-resolved interferometric detection of ultrashort strain solitons in sapphire / P. J. S. van Capel, J. I. Dijkhuis // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Т. 81, вып. 14. — С. 144106. — DOI: [10.1103/PhysRevB.81.144106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.144106).
13. *Hao, H.-Y.* Dispersion of the long-wavelength phonons in Ge, Si, GaAs, quartz, and sapphire / H.-Y. Hao, H. J. Maris // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Т. 63, вып. 22. — С. 224301. — DOI: [10.1103/PhysRevB.63.224301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.224301).
14. Giant ultrafast photo-induced shear strain in ferroelectric BiFeO_3 / M. Lejman [и др.] // *Nature Communications.* — 2014. — Т. 5. — С. 4301. — DOI: [10.1038/ncomms5301](https://doi.org/10.1038/ncomms5301).
15. Picosecond photoexcitation of acoustic waves in locally canted gold films / T. Pezeril [и др.] // *Applied Physics Letters.* — 2008. — Т. 92, № 6. — С. 061908. — DOI: [10.1063/1.2841823](https://doi.org/10.1063/1.2841823).
16. Coherent shear phonon generation and detection with picosecond laser acoustics / O. Matsuda [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2008. — Т. 77, вып. 22. — С. 224110. — DOI: [10.1103/PhysRevB.77.224110](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.224110).
17. Generation and detection of plane coherent shear picosecond acoustic pulses by lasers: Experiment and theory / T. Pezeril [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2007. — Т. 75, вып. 17. — С. 174307. — DOI: [10.1103/PhysRevB.75.174307](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.174307).
18. Photogeneration of coherent shear phonons in orientated wurtzite semiconductors by piezoelectric coupling / Y.-C. Wen [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2009. — Т. 80, вып. 19. — С. 195201. — DOI: [10.1103/PhysRevB.80.195201](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.195201).
19. Picosecond opto-acoustic interferometry and polarimetry in high-index GaAs / A. V. Scherbakov [и др.] // *Opt. Express.* — 2013. — Т. 21, № 14. — С. 16473—16485. — DOI: [10.1364/OE.21.016473](https://doi.org/10.1364/OE.21.016473).

20. Surface acoustic waves in the GHz range generated by periodically patterned metallic stripes illuminated by an ultrashort laser pulse / В. Bonello [и др.] // J. Acoust. Soc. Am. — 2001. — Т. 110, № 4. — С. 1943—1949. — DOI: [10.1121/1.1399034](https://doi.org/10.1121/1.1399034).
21. *Hurley, D. H.* Picosecond surface acoustic waves using a suboptical wavelength absorption grating / D. H. Hurley, K. L. Telschow // Phys. Rev. B. — 2002. — Т. 66, вып. 15. — С. 153301. — DOI: [10.1103/PhysRevB.66.153301](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.153301).
22. Magnetization switching in bistable nanomagnets by picosecond pulses of surface acoustic waves / V. S. Vlasov [и др.] // Phys. Rev. B. — 2020. — Т. 101, вып. 2. — С. 024425. — DOI: [10.1103/PhysRevB.101.024425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.024425).
23. *Ландау, Л. Д.* Теоретическая физика. I. Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — 4-е изд., испр. — М. : Наука, 1988. — 215 с.
24. Fundamentals of picosecond laser ultrasonics / О. Matsuda [и др.] // Ultrasonics. — 2015. — Т. 56. — С. 3—20. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.06.005>.
25. *Gusev, V. E.* Ultrafast nonequilibrium dynamics of electrons in metals / V. E. Gusev, O. B. Wright // Phys. Rev. B. — 1998. — Т. 57, вып. 5. — С. 2878—2888. — DOI: [10.1103/PhysRevB.57.2878](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.2878).
26. *Jiang, L.* Improved Two-Temperature Model and Its Application in Ultrashort Laser Heating of Metal Films / L. Jiang, H.-L. Tsai // Journal of Heat Transfer. — 2005. — Т. 127, № 10. — С. 1167—1173. — DOI: [10.1115/1.2035113](https://doi.org/10.1115/1.2035113).
27. *Wright, O. B.* Acoustic generation in crystalline silicon with femtosecond optical pulses / O. B. Wright, V. E. Gusev // Applied Physics Letters. — 1995. — Т. 66, № 10. — С. 1190—1192. — DOI: [10.1063/1.113853](https://doi.org/10.1063/1.113853).
28. Physical mechanism of coherent acoustic phonons generation and detection in GaAs semiconductor / P. Babilotte [и др.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2007. — Т. 92. — С. 012019. — DOI: [10.1088/1742-6596/92/1/012019](https://doi.org/10.1088/1742-6596/92/1/012019).
29. Picosecond strain pulses generated by a supersonically expanding electron-hole plasma in GaAs / E. S. K. Young [и др.] // Phys. Rev. B. — 2012. — Т. 86, вып. 15. — С. 155207. — DOI: [10.1103/PhysRevB.86.155207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.155207).
30. Ultrafast carrier diffusion in gallium arsenide probed with picosecond acoustic pulses / O. B. Wright [и др.] // Phys. Rev. B. — 2001. — Т. 64, вып. 8. — С. 081202. — DOI: [10.1103/PhysRevB.64.081202](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.081202).

31. Femtosecond laser generation and detection of high-frequency acoustic phonons in GaAs semiconductors / P. Babilotte [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Т. 81, вып. 24. — С. 245207. — DOI: [10.1103/PhysRevB.81.245207](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.245207).
32. *Tas, G.* Electron diffusion in metals studied by picosecond ultrasonics / G. Tas, H. J. Maris // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Т. 49, вып. 21. — С. 15046—15054. — DOI: [10.1103/PhysRevB.49.15046](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.15046).
33. *Barron, T. H. K.* Thermal expansion of solids at low temperatures / T. H. K. Barron, J. G. Collins, G. K. White // *Advances in Physics.* — 1980. — Т. 29, № 4. — С. 609—730. — DOI: [10.1080/00018738000101426](https://doi.org/10.1080/00018738000101426).
34. *Anisimov, S.* Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses / S. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perel'man // *Sov. Phys. JETP.* — 1974. — Т. 39, № 2. — С. 375—377.
35. *Wright, O. B.* Ultrafast nonequilibrium stress generation in gold and silver / O. B. Wright // *Phys. Rev. B.* — 1994. — Т. 49, вып. 14. — С. 9985—9988. — DOI: [10.1103/PhysRevB.49.9985](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.9985).
36. *Gusev, V. E.* On the duration of acoustic pulses excited by subpicosecond laser action on metals / V. E. Gusev // *Optics Communications.* — 1992. — Т. 94, № 1. — С. 76—78. — DOI: [10.1016/0030-4018\(92\)90409-K](https://doi.org/10.1016/0030-4018(92)90409-K).
37. *Merlin, R.* Generating coherent THz phonons with light pulses / R. Merlin // *Solid State Communications.* — 1997. — Т. 102, № 2. — С. 207—220. — DOI: [10.1016/S0038-1098\(96\)00721-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(96)00721-1).
38. Generation of picosecond acoustic pulses using a p-n junction with piezoelectric effects / К.-Н. Lin [и др.] // *Applied Physics Letters.* — 2005. — Т. 86, № 9. — С. 093110. — DOI: [10.1063/1.1873061](https://doi.org/10.1063/1.1873061).
39. Control of coherent acoustic phonon generation with external bias in InGaN/GaN multiple quantum wells / С. S. Kim [и др.] // *Applied Physics Letters.* — 2012. — Т. 100, № 10. — С. 101105. — DOI: [10.1063/1.3692594](https://doi.org/10.1063/1.3692594).
40. Correlated terahertz acoustic and electromagnetic emission in dynamically screened InGaN/GaN quantum wells / P. J. S. van Capel [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Т. 84, вып. 8. — С. 085317. — DOI: [10.1103/PhysRevB.84.085317](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085317).
41. Observation of terahertz radiation coherently generated by acoustic waves / M. R. Armstrong [и др.] // *Nature Physics.* — 2009. — Т. 5, вып. 4. — С. 285—288. — DOI: [10.1038/nphys1219](https://doi.org/10.1038/nphys1219).

42. Coherent phonon emission in the supersonic expansion of photoexcited electron-hole plasma in Ge / N. V. Chigarev [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2000. — Т. 61, вып. 23. — С. 15837—15840. — DOI: [10.1103/PhysRevB.61.15837](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.15837).
43. Nanoscale Imaging of Unusual Photoacoustic Waves in Thin Flake VTe₂ / A. Nakamura [и др.] // *Nano Letters.* — 2020. — Т. 20, № 7. — С. 4932—4938. — DOI: [10.1021/acs.nanolett.0c01006](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01006).
44. *Kouh, T.* Nanomechanical Motion Transducers for Miniaturized Mechanical Systems / T. Kouh, M. S. Hanay, K. L. Ekinici // *Micromachines.* — 2017. — Т. 8, № 4. — DOI: [10.3390/mi8040108](https://doi.org/10.3390/mi8040108).
45. Pulsed Excitation Dynamics of an Optomechanical Crystal Resonator near Its Quantum Ground State of Motion / S. M. Meenehan [и др.] // *Phys. Rev. X.* — 2015. — Т. 5, вып. 4. — С. 041002. — DOI: [10.1103/PhysRevX.5.041002](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.041002).
46. *Hao, H.-Y.* Experiments with acoustic solitons in crystalline solids / H.-Y. Hao, H. J. Maris // *Phys. Rev. B.* — 2001. — Т. 64, вып. 6. — С. 064302. — DOI: [10.1103/PhysRevB.64.064302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.064302).
47. *Akimov, A. V.* Picosecond acoustics in semiconductor optoelectronic nanostructures / A. V. Akimov, D. R. Scherbakov A. V. and Yakovlev, M. Bayer // *Ultrasonics.* — 2015. — Т. 56. — С. 122—128. — DOI: [10.1016/j.ultras.2014.02.008](https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.02.008).
48. *Wright, O. B.* Ultrafast acoustic phonon generation in gold / O. B. Wright, V. E. Gusev // *Physica B: Condensed Matter.* — 1996. — Т. 219/220. — С. 770—772. — DOI: [10.1016/0921-4526\(95\)00880-2](https://doi.org/10.1016/0921-4526(95)00880-2).
49. Ultrafast optical detection of coherent acoustic phonons emission driven by superdiffusive hot electrons / M. Lejman [и др.] // *J. Opt. Soc. Am. B.* — 2014. — Т. 31, № 2. — С. 282—290. — DOI: [10.1364/JOSAB.31.000282](https://doi.org/10.1364/JOSAB.31.000282).
50. Femtosecond nonlinear ultrasonics in gold probed with ultrashort surface plasmons / V. V. Temnov [и др.] // *Nature Communications.* — 2013. — Т. 4. — С. 1468. — DOI: [10.1038/ncomms2480](https://doi.org/10.1038/ncomms2480).
51. High acoustic strains in Si through ultrafast laser excitation of Ti thin-film transducers / E. Tzianaki [и др.] // *Opt. Express.* — 2015. — Т. 23, № 13. — С. 17191—17204. — DOI: [10.1364/OE.23.017191](https://doi.org/10.1364/OE.23.017191).

52. Ultrafast laser pulse chirp effects on laser-generated nanoacoustic strains in Silicon / M. Bakarezos [и др.] // *Ultrasonics*. — 2018. — Т. 86. — С. 14—19. — DOI: [10.1016/j.ultras.2018.01.008](https://doi.org/10.1016/j.ultras.2018.01.008).
53. Picosecond laser ultrasonics for imaging of transparent polycrystalline materials compressed to megabar pressures / M. Kuriakose [и др.] // *Ultrasonics*. — 2016. — Т. 69. — С. 259—267. — DOI: [10.1016/j.ultras.2016.03.007](https://doi.org/10.1016/j.ultras.2016.03.007).
54. *Capel, P. J. S. van*. Nonlinear ultrafast acoustics at the nano scale / P. J. S. van Capel, E. Péronne, J. I. Dijkhuis // *Ultrasonics*. — 2015. — Т. 56. — С. 36—51. — DOI: [10.1016/j.ultras.2014.09.021](https://doi.org/10.1016/j.ultras.2014.09.021).
55. Лазерная гиперзвуковая спектроскопия монокристалла германия / Н. В. Чигарев [и др.] // *ЖЭТФ*. — 2002. — Т. 121, вып. 3. — С. 728.
56. Comparing the oscillation phase in optical pump-probe spectra to ultrafast x-ray diffraction in the metal-dielectric SrRuO₃/SrTiO₃ superlattice / A. Wojahr [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Т. 85, вып. 22. — С. 224302. — DOI: [10.1103/PhysRevB.85.224302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.224302).
57. Magnitude-tunable sub-THz shear phonons in a non-polar GaN multiple-quantum-well p-i-n diode / C.-C. Chen [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Т. 100, № 20. — С. 201905. — DOI: [10.1063/1.4718524](https://doi.org/10.1063/1.4718524).
58. Picosecond ultrasonics for elasticity-based imaging and characterization of biological cells / F. Pérez-Cota [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2020. — Т. 128, № 16. — С. 160902. — DOI: [10.1063/5.0023744](https://doi.org/10.1063/5.0023744).
59. Picosecond laser ultrasonic measurements of interlayer elastic properties of 2H-MoSe₂ and 2H-WSe₂ / E. Thompson [и др.] // *Materials Today Chemistry*. — 2020. — Т. 18. — С. 100369. — DOI: [10.1016/j.mtchem.2020.100369](https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100369).
60. High-Frequency Elastic Coupling at the Interface of van der Waals Nanolayers Imaged by Picosecond Ultrasonics / J. D. G. Greener [и др.] // *ACS Nano*. — 2019. — Т. 13, № 10. — С. 11530—11537. — DOI: [10.1021/acsnano.9b05052](https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05052).
61. Graphene-to-Substrate Energy Transfer through Out-of-Plane Longitudinal Acoustic Phonons / I.-J. Chen [и др.] // *Nano Letters*. — 2014. — Т. 14, № 3. — С. 1317—1323. — DOI: [10.1021/nl404297r](https://doi.org/10.1021/nl404297r).
62. Measurement of shorter-than-skin-depth acoustic pulses in a metal film via transient reflectivity / K. J. Manke [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2013. — Т. 103, № 17. — С. 173104. — DOI: [10.1063/1.4826210](https://doi.org/10.1063/1.4826210).

63. Chirping of an Optical Transition by an Ultrafast Acoustic Soliton Train in a Semiconductor Quantum Well / A. V. Scherbakov [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Т. 99, вып. 5. — С. 057402. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.057402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.057402).
64. *Azovtsev, A. V.* Excitation of high-frequency magnon modes in magnetoelastic films by short strain pulses / A. V. Azovtsev, N. A. Pertsev // *Phys. Rev. Materials.* — 2020. — Т. 4, вып. 6. — С. 064418. — DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.4.064418](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.064418).
65. *Kawasaki, T.* Multi-dimensional effects on the propagation of strain solitons in solids / T. Kawasaki, S. Tamura, H. J. Maris // *Journal of Physics: Conference Series.* — 2007. — Т. 92. — С. 012091. — DOI: [10.1088/1742-6596/92/1/012091](https://doi.org/10.1088/1742-6596/92/1/012091).
66. Ultrafast Strain-Induced Current in a GaAs Schottky Diode / D. M. Moss [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Т. 106, вып. 6. — С. 066602. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.106.066602](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.066602).
67. Imaging nanostructures with coherent phonon pulses / B. C. Daly [и др.] // *Applied Physics Letters.* — 2004. — Т. 84, № 25. — С. 5180—5182. — DOI: [10.1063/1.1764599](https://doi.org/10.1063/1.1764599).
68. Gouy phase shift of single-cycle picosecond acoustic pulses / N. C. R. Holme [и др.] // *Applied Physics Letters.* — 2003. — Т. 83, № 2. — С. 392—394. — DOI: [10.1063/1.1590405](https://doi.org/10.1063/1.1590405).
69. *Driscoll, T. A.* A Composite Runge–Kutta Method for the Spectral Solution of Semilinear PDEs / T. A. Driscoll // *Journal of Computational Physics.* — 2002. — Т. 182, № 2. — С. 357—367. — DOI: [10.1006/jcph.2002.7127](https://doi.org/10.1006/jcph.2002.7127).
70. Jones matrix formalism for the theory of picosecond shear acoustic pulse detection / D. Mounier [и др.] // *Opt. Express.* — 2010. — Т. 18, № 7. — С. 6767—6778. — DOI: [10.1364/OE.18.006767](https://doi.org/10.1364/OE.18.006767).
71. *Куммель, Ч.* Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. — М. : Наука, 1978.
72. *Bialas, H.* Lattice Dynamics of Sapphire (Corundum) I / H. Bialas, H. Stolz // *Z. Physik B.* — 1975. — Т. 21. — С. 319—324. — DOI: [10.1007/BF01325390](https://doi.org/10.1007/BF01325390).
73. Phonon Spectroscopy with Chirped Shear and Compressive Acoustic Pulses / C. L. Poyser [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2017. — Т. 119, вып. 25. — С. 255502. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.119.255502](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.255502).

74. *Herring, C.* Role of Low-Energy Phonons in Thermal Conduction / C. Herring // Phys. Rev. — 1954. — Т. 95, ВЫП. 4. — С. 954—965. — DOI: [10.1103/PhysRev.95.954](https://doi.org/10.1103/PhysRev.95.954).
75. *Auld, B. A.* Acoustic Fields and Waves in Solids. Т. 1 / B. A. Auld. — 2nd ed. — Malabar, FL : Krieger Publishing Company, 1990.
76. *Pomerantz, M.* Temperature Dependence of Microwave Phonon Attenuation / M. Pomerantz // Phys. Rev. — 1965. — Т. 139, 2A. — А501—А506. — DOI: [10.1103/PhysRev.139.A501](https://doi.org/10.1103/PhysRev.139.A501).
77. *Brugger, K.* Thermodynamic Definition of Higher Order Elastic Coefficients / K. Brugger // Phys. Rev. — 1964. — Т. 133, 6A. — А1611—А1612. — DOI: [10.1103/PhysRev.133.A1611](https://doi.org/10.1103/PhysRev.133.A1611).
78. *Whitham, G. B.* Linear and Nonlinear Waves / G. B. Whitham. — John Wiley & Sons, Ltd, 1999. — 638 с. — DOI: [10.1002/9781118032954](https://doi.org/10.1002/9781118032954).
79. A weakly coupled semiconductor superlattice as a harmonic hypersonic-electrical transducer / C. L. Poyser [и др.] // New Journal of Physics. — 2015. — Т. 17, № 8. — С. 083064. — DOI: [10.1088/1367-2630/17/8/083064](https://doi.org/10.1088/1367-2630/17/8/083064).
80. Scanning ultrafast Sagnac interferometry for imaging two-dimensional surface wave propagation / T. Tachizaki [и др.] // Review of Scientific Instruments. — 2006. — Т. 77, № 4. — С. 043713. — DOI: [10.1063/1.2194518](https://doi.org/10.1063/1.2194518).
81. *Nye, J. F.* Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices / J. F. Nye. — United Kingdom : Oxford University Press, 1957.
82. *Pezeril, T.* Laser generation and detection of ultrafast shear acoustic waves in solids and liquids / T. Pezeril // Optics & Laser Technology. — 2016. — Т. 83. — С. 177—188. — DOI: [10.1016/j.optlastec.2016.03.019](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.03.019).
83. *Feldman, A.* Dispersion of the piezobirefringence of GaAs due to strain-dependent lattice effects / A. Feldman, R. M. Waxler // Journal of Applied Physics. — 1982. — Т. 53, № 3. — С. 1477—1483. — DOI: [10.1063/1.330645](https://doi.org/10.1063/1.330645).
84. *Matsuda, O.* Reflection and transmission of light in multilayers perturbed by picosecond strain pulse propagation / O. Matsuda, O. B. Wright // J. Opt. Soc. Am. B. — 2002. — Т. 19, № 12. — С. 3028—3041. — DOI: [10.1364/JOSAB.19.003028](https://doi.org/10.1364/JOSAB.19.003028).

85. Piezo-optics of GaAs / P. Etchegoin [и др.] // Phys. Rev. B. — 1992. — Т. 46, вып. 23. — С. 15139—15149. — DOI: [10.1103/PhysRevB.46.15139](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.15139).
86. Acoustic waves undetectable by transient reflectivity measurements / С. He [и др.] // Phys. Rev. B. — 2017. — Т. 95, вып. 18. — С. 184302. — DOI: [10.1103/PhysRevB.95.184302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.184302).
87. Coherent Phonon Generation and Detection by Picosecond Light Pulses / С. Thomsen [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 1984. — Т. 53, вып. 10. — С. 989—992. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.53.989](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.989).
88. Influence of doping profiles on coherent acoustic phonon detection and generation in semiconductors / F. Hudert [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2008. — Т. 104, № 12. — С. 123509. — DOI: [10.1063/1.3033140](https://doi.org/10.1063/1.3033140).
89. *Gusev, V.* Laser hypersonics in fundamental and applied research / V. Gusev // Acustica. — 1996. — Т. 82. — S37—S45.
90. Observation of Gravitational Waves from a Binary Black Hole Merger / B. P. Abbott [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2016. — Т. 116, вып. 6. — С. 061102. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.116.061102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.061102).
91. *Wright, O. B.* Coherent phonon detection from ultrafast surface vibrations / O. B. Wright, K. Kawashima // Phys. Rev. Lett. — 1992. — Т. 69, вып. 11. — С. 1668—1671. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.69.1668](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1668).
92. *Scruby, C. B.* Some applications of laser ultrasound / C. B. Scruby // Ultrasonics. — 1989. — Т. 27, № 4. — С. 195—209. — DOI: [10.1016/0041-624X\(89\)90043-7](https://doi.org/10.1016/0041-624X(89)90043-7).
93. Semiconductor point defect concentration profiles measured using coherent acoustic phonon waves / A. Steigerwald [и др.] // Applied Physics Letters. — 2009. — Т. 94, № 11. — С. 111910. — DOI: [10.1063/1.3099341](https://doi.org/10.1063/1.3099341).
94. Ion implantation induced modification of optical properties in single-crystal diamond studied by coherent acoustic phonon spectroscopy / J. Gregory [и др.] // Applied Physics Letters. — 2012. — Т. 101, № 18. — С. 181904. — DOI: [10.1063/1.4765647](https://doi.org/10.1063/1.4765647).
95. Picosecond Acoustics in Single Quantum Wells of Cubic GaN/(Al,Ga)N / T. Czerniuk [и др.] // Phys. Rev. Applied. — 2017. — Т. 7, вып. 1. — С. 014006. — DOI: [10.1103/PhysRevApplied.7.014006](https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.014006).

96. Nanoscale Noncontact Subsurface Investigations of Mechanical and Optical Properties of Nanoporous Low-k Material Thin Film / A. M. Lomonosov [и др.] // ACS Nano. — 2012. — Т. 6, № 2. — С. 1410—1415. — DOI: [10.1021/nn204210u](https://doi.org/10.1021/nn204210u).
97. Laser-induced coherent acoustical phonons mechanisms in the metal-insulator transition compound NdNiO₃: Thermal and nonthermal processes / P. Ruello [и др.] // Phys. Rev. B. — 2009. — Т. 79, вып. 9. — С. 094303. — DOI: [10.1103/PhysRevB.79.094303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.094303).
98. Coherent optical and acoustic phonon generation correlated with the charge-ordering phase transition in La_{1-x}Ca_xMnO₃ / D. Lim [и др.] // Phys. Rev. B. — 2005. — Т. 71, вып. 13. — С. 134403. — DOI: [10.1103/PhysRevB.71.134403](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.134403).
99. Three-dimensional imaging of biological cells with picosecond ultrasonics / S. Danworaphong [и др.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Т. 106, № 16. — С. 163701. — DOI: [10.1063/1.4918275](https://doi.org/10.1063/1.4918275).
100. All-optical broadband ultrasonography of single cells / T. Dehoux [и др.] // Scientific Reports. — 2015. — Т. 5. — С. 8650. — DOI: [10.1038/srep08650](https://doi.org/10.1038/srep08650).
101. *Vialla, F.* Time-Domain Investigations of Coherent Phonons in van der Waals Thin Films / F. Vialla, N. D. Fatti // Nanomaterials. — 2020. — Т. 10, № 12. — DOI: [10.3390/nano10122543](https://doi.org/10.3390/nano10122543).
102. Coherent acoustic phonons in van der Waals nanolayers and heterostructures / J. D. G. Greener [и др.] // Phys. Rev. B. — 2018. — Т. 98, вып. 7. — С. 075408. — DOI: [10.1103/PhysRevB.98.075408](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.075408).
103. Coherent Magnetization Precession in Ferromagnetic (Ga,Mn)As Induced by Picosecond Acoustic Pulses / A. V. Scherbakov [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2010. — Т. 105, вып. 11. — С. 117204. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.105.117204](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.117204).
104. Generation of exchange magnons in thin ferromagnetic films by ultrashort acoustic pulses / V. Besse [и др.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2020. — Т. 502. — С. 166320. — DOI: [10.1016/j.jmmm.2019.166320](https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.166320).
105. Laser Excitation of Lattice-Driven Anharmonic Magnetization Dynamics in Dielectric FeBO₃ / D. Afanasiev [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2014. — Т. 112, вып. 14. — С. 147403. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.112.147403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.147403).

106. *Kim, J.-W.* Ultrafast Magnetoacoustics in Nickel Films / J.-W. Kim, M. Vomir, J.-Y. Bigot // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Т. 109, вып. 16. — С. 166601. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.109.166601](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.166601).
107. Picosecond strain pulses probed by the photocurrent in semiconductor devices with quantum wells / D. Moss [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2011. — Т. 83, вып. 24. — С. 245303. — DOI: [10.1103/PhysRevB.83.245303](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245303).
108. Electrical detection of picosecond acoustic pulses in vertical transport devices with nanowires / E. S. K. Young [и др.] // *Applied Physics Letters.* — 2014. — Т. 104, № 6. — С. 062102. — DOI: [10.1063/1.4864637](https://doi.org/10.1063/1.4864637).
109. *Boer, J. H. de.* Semi-conductors with partially and with completely filled 3d-lattice bands / J. H. de Boer, E. J. W. Verwey // *Proceedings of the Physical Society.* — 1937. — Т. 49, 4S. — С. 59—71. — DOI: [10.1088/0959-5309/49/4s/307](https://doi.org/10.1088/0959-5309/49/4s/307).
110. *Mott, N. F.* Discussion of the paper by de Boer and Verwey / N. F. Mott, R. Peierls // *Proceedings of the Physical Society.* — 1937. — Т. 49, 4S. — С. 72—73. — DOI: [10.1088/0959-5309/49/4s/308](https://doi.org/10.1088/0959-5309/49/4s/308).
111. *Imada, M.* Metal-insulator transitions / M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura // *Rev. Mod. Phys.* — 1998. — Т. 70, вып. 4. — С. 1039—1263. — DOI: [10.1103/RevModPhys.70.1039](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039).
112. Structural, electrical, and terahertz transmission properties of VO₂ thin films grown on c-, r-, and m-plane sapphire substrates / Y. Zhao [и др.] // *Journal of Applied Physics.* — 2012. — Т. 111, № 5. — С. 053533. — DOI: [10.1063/1.3692391](https://doi.org/10.1063/1.3692391).
113. *Wegkamp, D.* Ultrafast dynamics during the photoinduced phase transition in VO₂ / D. Wegkamp, J. Stähler // *Progress in Surface Science.* — 2015. — Т. 90, № 4. — С. 464—502. — DOI: [10.1016/j.progsurf.2015.10.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2015.10.001).
114. *Magnéli, A.* The Crystal Structures of Mo₉O₂₆ (beta'-Molybdenum Oxide) and Mo₈O₂₃ (beta-molybdenum Oxide). / A. Magnéli, N. Hofman-Bang, P. Gjertsen // *Acta Chemica Scandinavica.* — 1948. — Т. 2. — С. 501—517. — DOI: [10.3891/acta.chem.scand.02-0501](https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.02-0501).
115. *Schwingenschlögl, U.* The vanadium Magnéli phases V_nO_{2n-1} / U. Schwingenschlögl, V. Eyert // *Annalen der Physik.* — 2004. — Т. 13, № 9. — С. 475—510. — DOI: [10.1002/andp.200410099](https://doi.org/10.1002/andp.200410099).

116. *Kachi, S.* Metal-insulator transition in V_nO_{2n-1} / S. Kachi, K. Kosuge, H. Okinaka // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1973. — Т. 6, № 2. — С. 258—270. — DOI: [10.1016/0022-4596\(73\)90189-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(73)90189-8).
117. Optical properties across the insulator to metal transitions in vanadium oxide compounds / A. Perucchi [и др.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2009. — Т. 21, № 32. — С. 323202. — DOI: [10.1088/0953-8984/21/32/323202](https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/32/323202).
118. Geochemische verteilungsgesetze der elemente / V. M. Goldschmidt [и др.] ; под ред. J. Dybwad. — Oslo : Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, 1926. — (I. Mat.-naturv. klasse ; 1).
119. *Morin, F. J.* Oxides Which Show a Metal-to-Insulator Transition at the Neel Temperature / F. J. Morin // *Phys. Rev. Lett.* — 1959. — Т. 3, вып. 1. — С. 34—36. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.3.34](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.3.34).
120. Note on a Phase Transition in VO_2 / S. Westman [и др.] // *Acta Chemica Scandinavica* (1989). — 1961. — Т. 15. — DOI: [10.3891/acta.chem.scand.15-0217](https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.15-0217).
121. Mott Transition in VO_2 Revealed by Infrared Spectroscopy and Nano-Imaging / M. M. Qazilbash [и др.] // *Science*. — 2007. — Т. 318, № 5857. — С. 1750—1753. — DOI: [10.1126/science.1150124](https://doi.org/10.1126/science.1150124).
122. *Berglund, C. N.* Electronic Properties of VO_2 near the Semiconductor-Metal Transition / C. N. Berglund, H. J. Guggenheim // *Phys. Rev.* — 1969. — Т. 185, вып. 3. — С. 1022—1033. — DOI: [10.1103/PhysRev.185.1022](https://doi.org/10.1103/PhysRev.185.1022).
123. *Haidinger, W.* Anomalous hysteresis shape of thin VO_2 layers / W. Haidinger, D. Gross // *Thin Solid Films*. — 1972. — Т. 12, № 2. — С. 433—438. — DOI: [10.1016/0040-6090\(72\)90108-3](https://doi.org/10.1016/0040-6090(72)90108-3).
124. *Yang, D.-S.* Ultrafast electron crystallography of the cooperative reaction path in vanadium dioxide / D.-S. Yang, P. Baum, A. H. Zewail // *Structural Dynamics*. — 2016. — Т. 3, № 3. — С. 034304. — DOI: [10.1063/1.4953370](https://doi.org/10.1063/1.4953370).
125. Measurement of a solid-state triple point at the metal–insulator transition in VO_2 / J. H. Park [и др.] // *Nature*. — 2013. — Т. 500, № 7463. — С. 431—434. — DOI: [10.1038/nature12425](https://doi.org/10.1038/nature12425).
126. Metallization of vanadium dioxide driven by large phonon entropy / J. D. Budai [и др.] // *Nature*. — 2014. — Т. 515, № 7528. — С. 535—539. — DOI: [10.1038/nature13865](https://doi.org/10.1038/nature13865).

127. *Goodenough, J. B.* The two components of the crystallographic transition in VO₂ / J. B. Goodenough // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1971. — Т. 3, № 4. — С. 490—500. — DOI: [10.1016/0022-4596\(71\)90091-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(71)90091-0).
128. *Eyert, V.* The metal-insulator transitions of VO₂: A band theoretical approach / V. Eyert // *Annalen der Physik*. — 2002. — Т. 11, № 9. — С. 650—704. — DOI: [10.1002/1521-3889\(200210\)11:9<650::AID-ANDP650>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3889(200210)11:9<650::AID-ANDP650>3.0.CO;2-K).
129. *Srivastava, R.* Raman Spectrum of Semiconducting and Metallic VO₂ / R. Srivastava, L. L. Chase // *Phys. Rev. Lett.* — 1971. — Т. 27, вып. 11. — С. 727—730. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.27.727](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.727).
130. *Khan, G. R.* Quantum size effect across semiconductor-to-metal phase transition in vanadium dioxide thin films / G. R. Khan, B. A. Bhat // *Micro & Nano Letters*. — 2015. — Т. 10, № 11. — С. 607—612. — DOI: [10.1049/mnl.2015.0213](https://doi.org/10.1049/mnl.2015.0213).
131. Электрические и оптические явления в диоксиде ванадия вблизи фазового перехода полупроводник-металл / А. В. Ильинский [и др.] // *Известия РГПУ им. А. И. Герцена*. — 2006. — 6 (15).
132. X-ray diffraction study of metallic VO₂ / D. B. McWhan [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 1974. — Т. 10, вып. 2. — С. 490—495. — DOI: [10.1103/PhysRevB.10.490](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.10.490).
133. A Refinement of the Structure of VO₂ / J. M. Longo [и др.] // *Acta Chemica Scandinavica*. — 1970. — Т. 24. — С. 420—426. — DOI: [10.3891/acta.chem.scand.24-0420](https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.24-0420).
134. Superelastic metal-insulator phase transition in single-crystal VO₂ nanobeams / W. Fan [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2009. — Т. 80, вып. 24. — С. 241105. — DOI: [10.1103/PhysRevB.80.241105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.241105).
135. Mechanics and Dynamics of the Strain-Induced M1–M2 Structural Phase Transition in Individual VO₂ Nanowires / H. Guo [и др.] // *Nano Letters*. — 2011. — Т. 11, № 8. — С. 3207—3213. — DOI: [10.1021/nl201460v](https://doi.org/10.1021/nl201460v).
136. *Tsai, K.-Y.* Effect of Grain Curvature on Nano-Indentation Measurements of Thin Films / K.-Y. Tsai, T.-S. Chin, H.-P. D. Shieh // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2004. — Т. 43, 9A. — С. 6268—6273. — DOI: [10.1143/jjap.43.6268](https://doi.org/10.1143/jjap.43.6268).
137. Recent progresses on physics and applications of vanadium dioxide / К. Liu [и др.] // *Materials Today*. — 2018. — Т. 21, № 8. — С. 875—896. — DOI: [10.1016/j.mattod.2018.03.029](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.029).

138. Elastic behavior near the metal-insulator transition of VO₂ / D. Maurer [и др.] // Phys. Rev. B. — 1999. — Т. 60, вып. 19. — С. 13249—13252. — DOI: [10.1103/PhysRevB.60.13249](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.13249).
139. Ultrafast electron-lattice coupling dynamics in VO₂ and V₂O₃ thin films / E. Abreu [и др.] // Phys. Rev. B. — 2017. — Т. 96, вып. 9. — С. 094309. — DOI: [10.1103/PhysRevB.96.094309](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.094309).
140. *Dong, H.* Elastic properties of VO₂ from first-principles calculation / H. Dong, H. Liu // Solid State Communications. — 2013. — Т. 167. — С. 1—4. — DOI: [10.1016/j.ssc.2013.05.011](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.05.011).
141. Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications / Y. Ke [и др.] // Small. — 2018. — Т. 14, № 39. — С. 1802025. — DOI: [10.1002/sml.201802025](https://doi.org/10.1002/sml.201802025).
142. Vacuum-ultraviolet reflectance and photoemission study of the metal-insulator phase transitions in VO₂, V₆O₁₃, and V₂O₃ / S. Shin [и др.] // Phys. Rev. B. — 1990. — Т. 41, вып. 8. — С. 4993—5009. — DOI: [10.1103/PhysRevB.41.4993](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.4993).
143. Transfer of Spectral Weight and Symmetry across the Metal-Insulator Transition in VO₂ / T. C. Koethe [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Т. 97, вып. 11. — С. 116402. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.116402](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.116402).
144. *Verleur, H. W.* Optical Properties of VO₂ between 0.25 and 5 eV / H. W. Verleur, A. S. Barker, C. N. Berglund // Phys. Rev. — 1968. — Т. 172, вып. 3. — С. 788—798. — DOI: [10.1103/PhysRev.172.788](https://doi.org/10.1103/PhysRev.172.788).
145. Metal-Insulator Transition of VO₂. A XANES Investigation of the O K-Edge of VO₂ / O. Müller [и др.] // Le Journal de Physique IV. — 1997. — Т. 7, № C2. — С. C2-533—C2-534. — DOI: [10.1051/jp4/1997086](https://doi.org/10.1051/jp4/1997086).
146. *Ladd, L. A.* Optical and transport properties of high quality crystals of V₂O₄ near the metallic transition temperature / L. A. Ladd, W. Paul // Solid State Communications. — 1969. — Т. 7, № 4. — С. 425—428. — DOI: [10.1016/0038-1098\(69\)90888-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(69)90888-6).
147. Effects of strain on the electronic structure of VO₂ / B. Lazarovits [и др.] // Phys. Rev. B. — 2010. — Т. 81, вып. 11. — С. 115117. — DOI: [10.1103/PhysRevB.81.115117](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115117).

148. *Wentzcovitch, R. M.* VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A view from band theory / R. M. Wentzcovitch, W. W. Schulz, P. B. Allen // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Т. 72, вып. 21. — С. 3389—3392. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.72.3389](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3389).
149. *Zhu, Z.* Comprehensive picture of VO₂ from band theory / Z. Zhu, U. Schwingenschlögl // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Т. 86, вып. 7. — С. 075149. — DOI: [10.1103/PhysRevB.86.075149](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.075149).
150. *Ильинский, А. В.* Фазовый переход и корреляционные эффекты в диоксиде ванадия / А. В. Ильинский, О. Е. Квашенкина, Е. Б. Шадрин // *Физика и техника полупроводников.* — 2012. — Т. 46, вып. 4. — С. 439.
151. Strain mediated Filling Control nature of the Metal-Insulator Transition of VO₂ and electron correlation effects in nanostructured films / A. D'Elia [и др.] // *Applied Surface Science.* — 2021. — Т. 540. — С. 148341. — DOI: [10.1016/j.apsusc.2020.148341](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148341).
152. *Yamin, T.* High resolution Hall measurements across the VO₂ metal-insulator transition reveal impact of spatial phase separation / T. Yamin, Y. M. Strelniker, A. Sharoni // *Scientific Reports.* — 2016. — Т. 6. — С. 19496. — DOI: [10.1038/srep19496](https://doi.org/10.1038/srep19496).
153. Correlated metallic state of vanadium dioxide / M. M. Qazilbash [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Т. 74, вып. 20. — С. 205118. — DOI: [10.1103/PhysRevB.74.205118](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.205118).
154. *Anisimov, V. I.* Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I / V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen // *Phys. Rev. B.* — 1991. — Т. 44, вып. 3. — С. 943—954. — DOI: [10.1103/PhysRevB.44.943](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.943).
155. *Коротин, М. А.* Изменение орбитальной симметрии локализованного 3d¹-электрона иона V⁴⁺ при переходе металл-изолятор в VO₂ / М. А. Коротин, Н. А. Скориков, В. И. Анисимов // *Физика металлов и металловедение.* — 2002. — Т. 94, вып. 1. — С. 22—29.
156. *Liebsch, A.* Coulomb correlations and orbital polarization in the metal-insulator transition of VO₂ / A. Liebsch, H. Ishida, G. Bihlmayer // *Phys. Rev. B.* — 2005. — Т. 71, вып. 8. — С. 085109. — DOI: [10.1103/PhysRevB.71.085109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.085109).
157. Calculated electronic and magnetic structure of rutile phase V_{1-x}Cr_xO₂ / M. E. Williams [и др.] // *Journal of Applied Physics.* — 2009. — Т. 105, № 7. — 07E510. — DOI: [10.1063/1.3072033](https://doi.org/10.1063/1.3072033).

158. Monoclinic M_1 phase of VO_2 : Mott-Hubbard versus band insulator / A. S. Belozero [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Т. 85, вып. 4. — С. 045109. — DOI: [10.1103/PhysRevB.85.045109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.045109).
159. *Continenza, A.* Self-energy corrections in VO_2 within a model GW scheme / A. Continenza, S. Massidda, M. Posternak // *Phys. Rev. B.* — 1999. — Т. 60, вып. 23. — С. 15699—15704. — DOI: [10.1103/PhysRevB.60.15699](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.60.15699).
160. Studies on Vanadium Oxides. I. Phase Analysis. / G. Andersson [и др.] // *Acta Chemica Scandinavica.* — 1954. — Т. 8. — С. 1599—1606. — DOI: [10.3891/acta.chem.scand.08-1599](https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.08-1599).
161. *Kucharczyk, D.* Accurate X-ray determination of the lattice parameters and the thermal expansion coefficients of VO_2 near the transition temperature / D. Kucharczyk, T. Niklewski // *Journal of Applied Crystallography.* — 1979. — Т. 12, № 4. — С. 370—373. — DOI: [10.1107/s0021889879012711](https://doi.org/10.1107/s0021889879012711).
162. Tracking the evolution of electronic and structural properties of VO_2 during the ultrafast photoinduced insulator-metal transition / S. Wall [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2013. — Т. 87, вып. 11. — С. 115126. — DOI: [10.1103/PhysRevB.87.115126](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115126).
163. Ultrafast disordering of vanadium dimers in photoexcited VO_2 / S. Wall [и др.] // *Science.* — 2018. — Т. 362, № 6414. — С. 572—576. — DOI: [10.1126/science.aau3873](https://doi.org/10.1126/science.aau3873).
164. Evidence for a structurally-driven insulator-to-metal transition in VO_2 : A view from the ultrafast timescale / A. Cavalleri [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2004. — Т. 70, вып. 16. — С. 161102. — DOI: [10.1103/PhysRevB.70.161102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.161102).
165. Ultrafast changes in lattice symmetry probed by coherent phonons / S. Wall [и др.] // *Nature Communications.* — 2012. — Т. 3. — С. 721. — DOI: [10.1038/ncomms1719](https://doi.org/10.1038/ncomms1719).
166. *Brews, J. R.* Symmetry Considerations and the Vanadium Dioxide Phase Transition / J. R. Brews // *Phys. Rev. B.* — 1970. — Т. 1, вып. 6. — С. 2557—2568. — DOI: [10.1103/PhysRevB.1.2557](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.2557).
167. *Terauchi, H.* Diffuse x-ray scattering due to the lattice instability near the metal-semiconductor transition in VO_2 / H. Terauchi, J. B. Cohen // *Phys. Rev. B.* — 1978. — Т. 17, вып. 6. — С. 2494—2496. — DOI: [10.1103/PhysRevB.17.2494](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.2494).

168. Nano-optical Investigations of the Metal-Insulator Phase Behavior of Individual VO₂ Microcrystals / A. C. Jones [и др.] // Nano Letters. — 2010. — Т. 10, № 5. — С. 1574—1581. — DOI: [10.1021/nl903765h](https://doi.org/10.1021/nl903765h).
169. *Schilbe, P.* Raman scattering in VO₂ / P. Schilbe // Physica B: Condensed Matter. — 2002. — Т. 316/317. — С. 600—602. — DOI: [10.1016/S0921-4526\(02\)00584-7](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)00584-7).
170. Evidence of a Pressure-Induced Metallization Process in Monoclinic VO₂ / E. Arcangeletti [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2007. — Т. 98, вып. 19. — С. 196406. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.98.196406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.196406).
171. Strain and temperature dependence of the insulating phases of VO₂ near the metal-insulator transition / J. M. Atkin [и др.] // Phys. Rev. B. — 2012. — Т. 85, вып. 2. — С. 020101. — DOI: [10.1103/PhysRevB.85.020101](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.020101).
172. *Peierls, R.* Surprises in Theoretical Physics / R. Peierls. — Princeton University Press, 1979. — (Princeton Series in Physics).
173. Photoinduced insulator-to-metal phase transition in VO₂ crystalline films and model of dielectric susceptibility / S. Lysenko [и др.] // Phys. Rev. B. — 2007. — Т. 75, вып. 7. — С. 075109. — DOI: [10.1103/PhysRevB.75.075109](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.075109).
174. Magnetic-field-induced insulator–metal transition in W-doped VO₂ at 500 T / Y. H. Matsuda [и др.] // Nature Communications. — 2020. — Т. 11. — С. 3591. — DOI: [10.1038/s41467-020-17416-w](https://doi.org/10.1038/s41467-020-17416-w).
175. *Zylbersztejn, A.* Metal-insulator transition in vanadium dioxide / A. Zylbersztejn, N. F. Mott // Phys. Rev. B. — 1975. — Т. 11, вып. 11. — С. 4383—4395. — DOI: [10.1103/PhysRevB.11.4383](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4383).
176. *Mott, N. F.* Metal-insulator transitions in VO₂, Ti₂O₃ and Ti_{2-x}V_xO₃ / N. F. Mott, L. Friedman // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. — 1974. — Т. 30, № 2. — С. 389—402. — DOI: [10.1080/14786439808206565](https://doi.org/10.1080/14786439808206565).
177. *Mott, N. F.* Metal-insulator Transitions / N. F. Mott. — Taylor & Francis, 1974.
178. Pressure-induced phase transitions and insulator-metal transitions in VO₂ nanoparticles / Q. Li [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2017. — Т. 709. — С. 260—266. — DOI: [10.1016/j.jallcom.2017.03.164](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.164).

179. Mott transition in chain structure of strained VO₂ films revealed by coherent phonons / T. V. Slusar [и др.] // *Scientific Reports*. — 2017. — Т. 7. — С. 16038. — DOI: [10.1038/s41598-017-16188-6](https://doi.org/10.1038/s41598-017-16188-6).
180. Resolving the VO₂ controversy: Mott mechanism dominates the insulator-to-metal transition / O. Nájera [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2017. — Т. 95, вып. 3. — С. 035113. — DOI: [10.1103/PhysRevB.95.035113](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.035113).
181. Recent progress in the phase-transition mechanism and modulation of vanadium dioxide materials / Z. Shao [и др.] // *NPG Asia Materials*. — 2018. — Т. 10, № 7. — С. 581—605. — DOI: [10.1038/s41427-018-0061-2](https://doi.org/10.1038/s41427-018-0061-2).
182. Dynamical Singlets and Correlation-Assisted Peierls Transition in VO₂ / S. Biermann [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Т. 94, вып. 2. — С. 026404. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.94.026404](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.026404).
183. Evidence for photo-induced monoclinic metallic VO₂ under high pressure / W.-P. Hsieh [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Т. 104, № 2. — С. 021917. — DOI: [10.1063/1.4862197](https://doi.org/10.1063/1.4862197).
184. Decoupling of Structural and Electronic Phase Transitions in VO₂ / Z. Tao [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Т. 109, вып. 16. — С. 166406. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.109.166406](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.166406).
185. Tuning a strain-induced orbital selective Mott transition in epitaxial VO₂ / S. Mukherjee [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Т. 93, вып. 24. — С. 241110. — DOI: [10.1103/PhysRevB.93.241110](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.241110).
186. Pressure–Temperature Phase Diagram of Vanadium Dioxide / Y. Chen [и др.] // *Nano Letters*. — 2017. — Т. 17, № 4. — С. 2512—2516. — DOI: [10.1021/acs.nanolett.7b00233](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b00233).
187. Evidence for a monoclinic metallic phase in high-pressure VO₂ / C. Marini [и др.] // *High Pressure Research*. — 2010. — Т. 30, № 1. — С. 55—59. — DOI: [10.1080/08957951003600756](https://doi.org/10.1080/08957951003600756).
188. Pressure-induced phase transitions and metallization in VO₂ / L. Bai [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2015. — Т. 91, вып. 10. — С. 104110. — DOI: [10.1103/PhysRevB.91.104110](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.104110).
189. *Woodley, S. M.* The mechanism of the displacive phase transition in vanadium dioxide / S. M. Woodley // *Chemical Physics Letters*. — 2008. — Т. 453, № 4. — С. 167—172. — DOI: [10.1016/j.cplett.2008.01.018](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.01.018).

190. Electron Localization Induced by Uniaxial Stress in Pure VO₂ / J. P. Pouget [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 1975. — Т. 35, вып. 13. — С. 873—875. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.35.873](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.35.873).
191. Direct observation of the M2 phase with its Mott transition in a VO₂ film / H. Kim [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2016. — Т. 109, № 23. — С. 233104. — DOI: [10.1063/1.4971848](https://doi.org/10.1063/1.4971848).
192. *Rice, T. M.* Comment on "VO₂: Peierls or Mott-Hubbard? A View from Band Theory" / T. M. Rice, H. Launois, J. P. Pouget // *Phys. Rev. Lett.* — 1994. — Т. 73, вып. 22. — С. 3042—3042. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.73.3042](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.3042).
193. Symmetry Relationship and Strain-Induced Transitions between Insulating M1 and M2 and Metallic R phases of Vanadium Dioxide / A. Tselev [и др.] // *Nano Letters*. — 2010. — Т. 10, № 11. — С. 4409—4416. — DOI: [10.1021/nl1020443](https://doi.org/10.1021/nl1020443).
194. Extended Mapping and Exploration of the Vanadium Dioxide Stress-Temperature Phase Diagram / J. Cao [и др.] // *Nano Letters*. — 2010. — Т. 10, № 7. — С. 2667—2673. — DOI: [10.1021/nl101457k](https://doi.org/10.1021/nl101457k).
195. Strain engineering and one-dimensional organization of metal-insulator domains in single-crystal vanadium dioxide beams / J. Cao [и др.] // *Nature Nanotechnology*. — 2009. — Т. 4, № 11. — С. 732—737. — DOI: [10.1038/nnano.2009.266](https://doi.org/10.1038/nnano.2009.266).
196. *Petraru, A.* Voltage controlled biaxial strain in VO₂ films grown on 0.72Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-0.28PbTiO₃ crystals and its effect on the transition temperature / A. Petraru, R. Soni, H. Kohlstedt // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Т. 105, № 9. — С. 092902. — DOI: [10.1063/1.4894536](https://doi.org/10.1063/1.4894536).
197. Control of the metal-insulator transition in vanadium dioxide by modifying orbital occupancy / N. B. Aetukuri [и др.] // *Nature Physics*. — 2013. — Т. 9, № 10. — С. 661—666. — DOI: [10.1038/nphys2733](https://doi.org/10.1038/nphys2733).
198. Collective bulk carrier delocalization driven by electrostatic surface charge accumulation / M. Nakano [и др.] // *Nature*. — 2012. — Т. 487, № 7408. — С. 459—462. — DOI: [10.1038/nature11296](https://doi.org/10.1038/nature11296).
199. Role of thermal strain in the metal-insulator and structural phase transition of epitaxial VO₂ films / V. Théry [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2016. — Т. 93, вып. 18. — С. 184106. — DOI: [10.1103/PhysRevB.93.184106](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.184106).

200. Correlation-Driven Insulator-Metal Transition in Near-Ideal Vanadium Dioxide Films / A. X. Gray [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2016. — Т. 116, вып. 11. — С. 116403. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.116.116403](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.116.116403).
201. *Muraoka, Y.* Metal–insulator transition of VO₂ thin films grown on TiO₂ (001) and (110) substrates / Y. Muraoka, Z. Hiroi // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Т. 80, № 4. — С. 583–585. — DOI: [10.1063/1.1446215](https://doi.org/10.1063/1.1446215).
202. Light scattering by epitaxial VO₂ films near the metal-insulator transition point / S. Lysenko [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2015. — Т. 117, № 18. — С. 184304. — DOI: [10.1063/1.4921057](https://doi.org/10.1063/1.4921057).
203. *Квашенкина, О. Е.* Корреляционная природа мотт-пайерлсовского фазового перехода изолятор-металл в диоксиде ванадия: дис. канд. ф.-м. наук: 01.04.04 / О. Е. Квашенкина. — С-Пб., 2013. — 178 с.
204. Влияние размера зерен на фазовый переход металл-полупроводник в тонких поликристаллических пленках диоксида ванадия / Р. А. Алиев [и др.] // *Физика твердого тела*. — 2006. — Т. 48, вып. 5. — С. 874.
205. Ultrafast optical dynamics in VO₂ / S. Lysenko [и др.] // *Smart Structures and Materials 2006: Active Materials: Behavior and Mechanics*. Т. 6170 / под ред. W. D. Armstrong. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 2006. — С. 451–461. — DOI: [10.1117/12.658811](https://doi.org/10.1117/12.658811).
206. *Okimura, K.* Changes in Lattice Parameters of VO₂ Films Grown on c-Plane Al₂O₃ Substrates across Metal–Insulator Transition / K. Okimura, J. Sakai // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2009. — Т. 48, № 4. — С. 045504. — DOI: [10.1143/jjap.48.045504](https://doi.org/10.1143/jjap.48.045504).
207. Critical behavior and size effects in light-induced transition of nanostructured VO₂ films / S. Lysenko [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Т. 82, вып. 20. — С. 205425. — DOI: [10.1103/PhysRevB.82.205425](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205425).
208. Pulsed laser deposition of oriented VO₂ thin films on R-cut sapphire substrates / M. Borek [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1993. — Т. 63, № 24. — С. 3288–3290. — DOI: [10.1063/1.110177](https://doi.org/10.1063/1.110177).
209. Temperature dependence of the optical properties of VO₂ deposited on sapphire with different orientations / M. Nazari [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Т. 87, вып. 3. — С. 035142. — DOI: [10.1103/PhysRevB.87.035142](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.035142).

210. Electrical and optical properties of VO₂ thin films grown on various sapphire substrates by using RF sputtering deposition / D. H. Jung [и др.] // Journal of the Korean Physical Society. — 2016. — Т. 69, № 12. — С. 1787—1797. — DOI: [10.3938/jkps.69.1787](https://doi.org/10.3938/jkps.69.1787).
211. Nature of the Metal Insulator Transition in Ultrathin Epitaxial Vanadium Dioxide / N. F. Quackenbush [и др.] // Nano Letters. — 2013. — Т. 13, № 10. — С. 4857—4861. — DOI: [10.1021/nl402716d](https://doi.org/10.1021/nl402716d).
212. Semiconductor-metal transition characteristics of VO₂ thin films grown on c- and r-sapphire substrates / Т.-Н. Yang [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2010. — Т. 107, № 5. — С. 053514. — DOI: [10.1063/1.3327241](https://doi.org/10.1063/1.3327241).
213. Insulator-to-metal phase transition and recovery processes in VO₂ thin films after femtosecond laser excitation / S. Lysenko [и др.] // Phys. Rev. B. — 2007. — Т. 76, вып. 3. — С. 035104. — DOI: [10.1103/PhysRevB.76.035104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.035104).
214. Ultrafast structural dynamics of VO₂ / S. Lysenko [и др.] // Phys. Rev. B. — 2017. — Т. 96, вып. 7. — С. 075128. — DOI: [10.1103/PhysRevB.96.075128](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.075128).
215. Suppression of Metal-Insulator Transition in VO₂ by Electric Field-Induced Oxygen Vacancy Formation / J. Jeong [и др.] // Science. — 2013. — Т. 339, № 6126. — С. 1402—1405. — DOI: [10.1126/science.1230512](https://doi.org/10.1126/science.1230512).
216. Femtosecond laser excitation dynamics of the semiconductor-metal phase transition in VO₂ / M. F. Becker [и др.] // Journal of Applied Physics. — 1996. — Т. 79, № 5. — С. 2404—2408. — DOI: [10.1063/1.361167](https://doi.org/10.1063/1.361167).
217. *Higuchi, Y.* Formation of single-crystal VO₂ thin films on MgO(110) substrates using ultrathin TiO₂ buffer layers / Y. Higuchi, T. Kanki, H. Tanaka // Applied Physics Express. — 2018. — Т. 11, № 8. — С. 085503. — DOI: [10.7567/apex.11.085503](https://doi.org/10.7567/apex.11.085503).
218. *Ландау, Л. Д.* Теоретическая физика. V. Статистическая физика. Часть 1 / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. — 5-е изд. — М. : Физматлит, 2001. — 616 с.
219. *Bennemann, K. H.* Photoinduced phase transitions / K. H. Bennemann // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2011. — Т. 23, № 7. — С. 073202. — DOI: [10.1088/0953-8984/23/7/073202](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/7/073202).
220. *Бражкин, В. В.* Метастабильные фазы, фазовые превращения и фазовые диаграммы в физике и химии / В. В. Бражкин // Усп. физ. наук. — 2006. — Т. 176, № 7. — С. 745—750. — DOI: [10.3367/UFNr.0176.200607d.0745](https://doi.org/10.3367/UFNr.0176.200607d.0745).

221. *Roach, W. R.* Optical induction and detection of fast phase transition in VO₂ / W. R. Roach, I. Balberg // *Solid State Communications*. — 1971. — Т. 9, № 9. — С. 551—555. — DOI: [10.1016/0038-1098\(71\)90144-X](https://doi.org/10.1016/0038-1098(71)90144-X).
222. *Becker, M. F.* Fast Laser Excitations in VO₂ at the Semiconducting-Metallic Phase Transition / M. F. Becker, R. M. Walser, R. W. Gunn // *Picosecond Phenomena* / под ред. С. V. Shank, E. P. Ippen, S. L. Shapiro. — Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1978. — С. 236—239.
223. Femtosecond laser excitation of the semiconductor-metal phase transition in VO₂ / M. F. Becker [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 1994. — Т. 65, № 12. — С. 1507—1509. — DOI: [10.1063/1.112974](https://doi.org/10.1063/1.112974).
224. Femtosecond Structural Dynamics in VO₂ during an Ultrafast Solid-Solid Phase Transition / A. Cavalleri [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2001. — Т. 87, вып. 23. — С. 237401. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.87.237401](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.237401).
225. *Linde, D. von der.* Raman Scattering from Nonequilibrium LO Phonons with Picosecond Resolution / D. von der Linde, J. Kuhl, H. Klingenberg // *Phys. Rev. Lett.* — 1980. — Т. 44, вып. 23. — С. 1505—1508. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.44.1505](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.44.1505).
226. Optical switching in VO₂ films by below-gap excitation / M. Rini [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Т. 92, № 18. — С. 181904. — DOI: [10.1063/1.2921784](https://doi.org/10.1063/1.2921784).
227. *Haglund Jr., R. F.* Photonic and plasmonic modulators based on optical switching in VO₂ / R. F. Haglund Jr., S. M. Weiss, K. Appavoo // *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices XII*. Т. 9370 / под ред. М. Razeghi, E. Tournié, G. J. Brown. — International Society for Optics, Photonics. SPIE, 2015. — С. 303—314. — DOI: [10.1117/12.2083422](https://doi.org/10.1117/12.2083422).
228. A photoinduced metal-like phase of monoclinic VO₂ revealed by ultrafast electron diffraction / V. R. Morrison [и др.] // *Science*. — 2014. — Т. 346, № 6208. — С. 445—448. — DOI: [10.1126/science.1253779](https://doi.org/10.1126/science.1253779).
229. How optical excitation controls the structure and properties of vanadium dioxide / M. R. Otto [и др.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. — 2019. — Т. 116, № 2. — С. 450—455. — DOI: [10.1073/pnas.1808414115](https://doi.org/10.1073/pnas.1808414115).

230. Does VO₂ Host a Transient Monoclinic Metallic Phase? / L. Vidas [и др.] // *Phys. Rev. X*. — 2020. — Т. 10, вып. 3. — С. 031047. — DOI: [10.1103/PhysRevX.10.031047](https://doi.org/10.1103/PhysRevX.10.031047).
231. Ultrafast terahertz field control of electronic and structural interactions in vanadium dioxide / A. X. Gray [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2018. — Т. 98, вып. 4. — С. 045104. — DOI: [10.1103/PhysRevB.98.045104](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.045104).
232. *Baum, P.* 4D Visualization of Transitional Structures in Phase Transformations by Electron Diffraction / P. Baum, D.-S. Yang, A. H. Zewail // *Science*. — 2007. — Т. 318, № 5851. — С. 788—792. — DOI: [10.1126/science.1147724](https://doi.org/10.1126/science.1147724).
233. Photoinduced Strain Release and Phase Transition Dynamics of Solid-Supported Ultrathin Vanadium Dioxide / X. He [и др.] // *Scientific Reports*. — 2017. — Т. 7. — С. 10045. — DOI: [10.1038/s41598-017-10217-0](https://doi.org/10.1038/s41598-017-10217-0).
234. *Шадрин, Е. Б.* О природе фазового перехода металл-полупроводник в диоксиде ванадия / Е. Б. Шадрин, А. В. Ильинский // *Физика твердого тела*. — 2000. — Т. 42, № 6. — С. 1092—1099.
235. Inhomogeneity of the ultrafast insulator-to-metal transition dynamics of VO₂ / B. T. O’Callahan [и др.] // *Nature Communications*. — 2015. — Т. 6. — С. 6849. — DOI: [10.1038/ncomms7849](https://doi.org/10.1038/ncomms7849).
236. Terahertz-field-induced insulator-to-metal transition in vanadium dioxide metamaterial / M. Liu [и др.] // *Nature*. — 2012. — Т. 487, № 7407. — С. 345—348. — DOI: [10.1038/nature11231](https://doi.org/10.1038/nature11231).
237. Single-crystalline epitaxy and twinned structure of vanadium dioxide thin film on (0001) sapphire / Z. P. Wu [и др.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1998. — Т. 10, № 48. — С. L765—L771. — DOI: [10.1088/0953-8984/10/48/002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/48/002).
238. *Tauc, J.* Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *physica status solidi (b)*. — 1966. — Т. 15, № 2. — С. 627—637. — DOI: [10.1002/pssb.19660150224](https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224).
239. *Jellison, G. E.* Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region / G. E. Jellison, F. A. Modine // *Applied Physics Letters*. — 1996. — Т. 69, № 3. — С. 371—373. — DOI: [10.1063/1.118064](https://doi.org/10.1063/1.118064).
240. *Currie, M.* Characterizing the tunable refractive index of vanadium dioxide / M. Currie, M. A. Mastro, V. D. Wheeler // *Opt. Mater. Express*. — 2017. — Т. 7, № 5. — С. 1697—1707. — DOI: [10.1364/OME.7.001697](https://doi.org/10.1364/OME.7.001697).

241. Wavelength-size hybrid Si-VO₂ waveguide electroabsorption optical switches and photodetectors / A. Joushaghani [и др.] // *Opt. Express*. — 2015. — Т. 23, № 3. — С. 3657—3668. — DOI: [10.1364/OE.23.003657](https://doi.org/10.1364/OE.23.003657).
242. *Roach, W. R.* Holographic Storage in VO₂ / W. R. Roach // *Applied Physics Letters*. — 1971. — Т. 19, № 11. — С. 453—455. — DOI: [10.1063/1.1653769](https://doi.org/10.1063/1.1653769).
243. Optically-Triggered Nanoscale Memory Effect in a Hybrid Plasmonic-Phase Changing Nanostructure / D. Y. Lei [и др.] // *ACS Photonics*. — 2015. — Т. 2, № 9. — С. 1306—1313. — DOI: [10.1021/acsp Photonics.5b00249](https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.5b00249).
244. Optical memristive switches / U. Koch [и др.] // *Journal of Electroceramics*. — 2017. — Т. 39, № 1—4. — С. 239—250. — DOI: [10.1007/s10832-017-0072-3](https://doi.org/10.1007/s10832-017-0072-3).
245. A new approach to the fabrication of VO₂ nanoswitches with ultra-low energy consumption / V. Y. Prinz [и др.] // *Nanoscale*. — 2020. — Т. 12, вып. 5. — С. 3443—3454. — DOI: [10.1039/C9NR08712E](https://doi.org/10.1039/C9NR08712E).
246. *Rúa, A.* Bending in VO₂-coated microcantilevers suitable for thermally activated actuators / A. Rúa, F. E. Fernández, N. Sepúlveda // *Journal of Applied Physics*. — 2010. — Т. 107, № 7. — С. 074506. — DOI: [10.1063/1.3369282](https://doi.org/10.1063/1.3369282).
247. Dynamics of photothermally driven VO₂-coated microcantilevers / R. Cabrera [и др.] // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Т. 110, № 9. — С. 094510. — DOI: [10.1063/1.3658776](https://doi.org/10.1063/1.3658776).
248. Maximizing the performance of photothermal actuators by combining smart materials with supplementary advantages / T. Wang [и др.] // *Science Advances*. — 2017. — Т. 3, № 4. — DOI: [10.1126/sciadv.1602697](https://doi.org/10.1126/sciadv.1602697).
249. VO₂ thermochromic smart window for energy savings and generation / J. Zhou [и др.] // *Scientific Reports*. — 2013. — Т. 3. — С. 3029. — DOI: [10.1038/srep03029](https://doi.org/10.1038/srep03029).
250. Reconfigurable gradient index using VO₂ memory metamaterials / M. D. Goldflam [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Т. 99, № 4. — С. 044103. — DOI: [10.1063/1.3615804](https://doi.org/10.1063/1.3615804).
251. Metal-VO₂ hybrid grating structure for a terahertz active switchable linear polarizer / J.-H. Shin [и др.] // *Nanotechnology*. — 2015. — Т. 26, № 31. — С. 315203. — DOI: [10.1088/0957-4484/26/31/315203](https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/31/315203).

252. Vanadium dioxide devices for terahertz wave modulation: a study of wire grid structures / E. P. J. Parrott [и др.] // *Nanotechnology*. — 2016. — Т. 27, № 20. — С. 205206. — DOI: [10.1088/0957-4484/27/20/205206](https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/20/205206).
253. *Yang, Z.* Oxide Electronics Utilizing Ultrafast Metal-Insulator Transitions / Z. Yang, C. Ko, S. Ramanathan // *Annual Review of Materials Research*. — 2011. — Т. 41, № 1. — С. 337—367. — DOI: [10.1146/annurev-matsci-062910-100347](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100347).
254. Coherent hypersonic closed-pipe organ like modes in supported polymer films / A. V. Akimov [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Т. 99, № 2. — С. 021912. — DOI: [10.1063/1.3605567](https://doi.org/10.1063/1.3605567).
255. Specular Scattering Probability of Acoustic Phonons in Atomically Flat Interfaces / Y.-C. Wen [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Т. 103, вып. 26. — С. 264301. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.103.264301](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.264301).
256. Observation of Hot-Electron Pressure in the Vibration Dynamics of Metal Nanoparticles / M. Perner [и др.] // *Phys. Rev. Lett.* — 2000. — Т. 85, вып. 4. — С. 792—795. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.85.792](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.792).
257. *Temnov, V. V.* Ultrafast acousto-magneto-plasmonics / V. V. Temnov // *Nature Photonics*. — 2012. — Т. 6, № 11. — С. 728—736. — DOI: [10.1038/nphoton.2012.220](https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.220).
258. *Winey, J. M.* r-axis sound speed and elastic properties of sapphire single crystals / J. M. Winey, Y. M. Gupta, D. E. Hare // *Journal of Applied Physics*. — 2001. — Т. 90, № 6. — С. 3109—3111. — DOI: [10.1063/1.1391420](https://doi.org/10.1063/1.1391420).
259. Structural and electronic recovery pathways of a photoexcited ultrathin VO₂ film / H. Wen [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Т. 88, вып. 16. — С. 165424. — DOI: [10.1103/PhysRevB.88.165424](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.88.165424).
260. Ultrafast Electron Microscopy (UEM): Four-Dimensional Imaging and Diffraction of Nanostructures during Phase Transitions / V. A. Lobastov [и др.] // *Nano Letters*. — 2007. — Т. 7, № 9. — С. 2552—2558. — DOI: [10.1021/nl071341e](https://doi.org/10.1021/nl071341e).
261. The nature of photoinduced phase transition and metastable states in vanadium dioxide / Z. Tao [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — Т. 6. — С. 38514. — DOI: [10.1038/srep38514](https://doi.org/10.1038/srep38514).

262. Fundamentals of silicon material properties for successful exploitation of strain engineering in modern CMOS manufacturing / P. R. Chidambaram [и др.] // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2006. — Т. 53, № 5. — С. 944—964. — DOI: [10.1109/TED.2006.872912](https://doi.org/10.1109/TED.2006.872912).
263. Strained silicon as a new electro-optic material / R. S. Jacobsen [и др.] // Nature. — 2006. — Т. 441, № 7090. — С. 199—202. — DOI: [10.1038/nature04706](https://doi.org/10.1038/nature04706).
264. *Michel, J.* High-performance Ge-on-Si photodetectors / J. Michel, J. Liu, L. C. Kimerling // Nature Photonics. — 2010. — Т. 4, № 8. — С. 527—534. — DOI: [10.1038/nphoton.2010.157](https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.157).
265. Strain engineering in semiconducting two-dimensional crystals / R. Roldán [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2015. — Т. 27, № 31. — С. 313201. — DOI: [10.1088/0953-8984/27/31/313201](https://doi.org/10.1088/0953-8984/27/31/313201).
266. *Si, C.* Strain engineering of graphene: a review / C. Si, Z. Sun, F. Liu // Nanoscale. — 2016. — Т. 8, вып. 6. — С. 3207—3217. — DOI: [10.1039/C5NR07755A](https://doi.org/10.1039/C5NR07755A).
267. Strain engineering of self-organized InAs quantum dots / F. Guffarth [и др.] // Phys. Rev. B. — 2001. — Т. 64, вып. 8. — С. 085305. — DOI: [10.1103/PhysRevB.64.085305](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.085305).
268. Monolithically Integrated Microelectromechanical Systems for On-Chip Strain Engineering of Quantum Dots / Y. Zhang [и др.] // Nano Letters. — 2016. — Т. 16, № 9. — С. 5785—5791. — DOI: [10.1021/acs.nanolett.6b02523](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02523).
269. Field emission and strain engineering of electronic properties in boron nitride nanotubes / H. M. Ghassemi [и др.] // Nanotechnology. — 2012. — Т. 23, № 10. — С. 105702. — DOI: [10.1088/0957-4484/23/10/105702](https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/10/105702).
270. Bandgap Engineering of Strained Monolayer and Bilayer MoS₂ / H. J. Conley [и др.] // Nano Letters. — 2013. — Т. 13, № 8. — С. 3626—3630. — DOI: [10.1021/nl4014748](https://doi.org/10.1021/nl4014748).
271. *Guinea, F.* Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering / F. Guinea, M. I. Katsnelson, A. K. Geim // Nature Physics. — 2009. — Т. 6, № 1. — С. 30—33. — DOI: [10.1038/nphys1420](https://doi.org/10.1038/nphys1420).

272. Strain-Induced Pseudo-Magnetic Fields Greater Than 300 Tesla in Graphene Nanobubbles / N. Levy [и др.] // *Science*. — 2010. — Т. 329, № 5991. — С. 544—547. — DOI: [10.1126/science.1191700](https://doi.org/10.1126/science.1191700).
273. *Pereira, V. M.* Strain Engineering of Graphene's Electronic Structure / V. M. Pereira, A. H. Castro Neto // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Т. 103, вып. 4. — С. 046801. — DOI: [10.1103/PhysRevLett.103.046801](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.103.046801).
274. *Fei, R.* Strain-Engineering the Anisotropic Electrical Conductance of Few-Layer Black Phosphorus / R. Fei, L. Yang // *Nano Letters*. — 2014. — Т. 14, № 5. — С. 2884—2889. — DOI: [10.1021/nl500935z](https://doi.org/10.1021/nl500935z).
275. Mesoscopic Percolating Resistance Network in a Strained Manganite Thin Film / K. Lai [и др.] // *Science*. — 2010. — Т. 329, № 5988. — С. 190—193. — DOI: [10.1126/science.1189925](https://doi.org/10.1126/science.1189925).
276. *Roy, K.* Hybrid spintronics and straintronics: A magnetic technology for ultra low energy computing and signal processing / K. Roy, S. Bandyopadhyay, J. Atulasimha // *Applied Physics Letters*. — 2011. — Т. 99, № 6. — С. 063108. — DOI: [10.1063/1.3624900](https://doi.org/10.1063/1.3624900).
277. Laser mode feeding by shaking quantum dots in a planar microcavity / C. Brüggemann [и др.] // *Nature Photonics*. — 2011. — Т. 6, № 1. — С. 30—34. — DOI: [10.1038/nphoton.2011.269](https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.269).
278. Ultrafast response of photoexcited carriers in VO₂ at high-pressure / J. M. Braun [и др.] // *New Journal of Physics*. — 2018. — Т. 20, № 8. — С. 083003. — DOI: [10.1088/1367-2630/aad4ef](https://doi.org/10.1088/1367-2630/aad4ef).
279. Ultrafast Mid-Infrared Nanoscopy of Strained Vanadium Dioxide Nanobeams / M. A. Huber [и др.] // *Nano Letters*. — 2016. — Т. 16, № 2. — С. 1421—1427. — DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b04988](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04988).
280. Interplay between Ferroelastic and Metal-Insulator Phase Transitions in Strained Quasi-Two-Dimensional VO₂ Nanoplatelets / A. Tselev [и др.] // *Nano Letters*. — 2010. — Т. 10, № 6. — С. 2003—2011. — DOI: [10.1021/nl1008794](https://doi.org/10.1021/nl1008794).
281. Ultrafast Nanoimaging of the Photoinduced Phase Transition Dynamics in VO₂ / S. A. Dönges [и др.] // *Nano Letters*. — 2016. — Т. 16, № 5. — С. 3029—3035. — DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b05313](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05313).

282. *Струков, Б. А.* Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. — М. : Наука, Физматлит, 1995. — 293 с.
283. Vibrational modes of GaAs hexagonal nanopillar arrays studied with ultrashort optical pulses / Н. Sakuma [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2012. — Т. 100, № 13. — С. 131902. — DOI: [10.1063/1.3696380](https://doi.org/10.1063/1.3696380).
284. Impact of nanomechanical resonances on lasing from electrically pumped quantum dot micropillars / Т. Czerniuk [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2015. — Т. 106, № 4. — С. 041103. — DOI: [10.1063/1.4906611](https://doi.org/10.1063/1.4906611).