

Сверхбыстрая широкополосная спектроскопия кристаллического висмута

А.А.Мельников, О.В.Мисочко, С.В.Чекалин

Методы фемтосекундной спектроскопии в области длин волн 0.4–2.3 мкм применяются для изучения сверхбыстрых электронных и решеточных процессов в висмуте. В фотоиндуцированном отклике кристалла зарегистрированы компоненты с временами релаксации 1 пс, 7 пс и ~1 нс. Обнаружена существенная зависимость величины электрон-дырочного и электрон-фононного взаимодействий от волнового вектора вдоль Γ – T -направления зоны Бриллюэна. Сравнение спектральных зависимостей амплитуд когерентных фононов с E_g - и A_{1g} -симметрией и соответствующих зависимостей сечений комбинационного рассеяния показало, что механизмы их генерации различны. Установлено, что генерация когерентных A_{1g} -фононов происходит в основном из-за смещения положения равновесия атомов кристаллической решетки в неравновесном состоянии. Данный процесс принципиально отличается от резонансного комбинационного рассеяния, ответственного за когерентное возбуждение низкосимметричных фононных мод.

Ключевые слова: фемтосекундная спектроскопия, электрон-фононное взаимодействие, висмут, когерентные фононы.

1. Введение

В течение последних двух десятилетий как теоретики, так и экспериментаторы уделяют большое внимание изучению взаимодействия лазерных УКИ с твердыми телами. Постоянный интерес к данной теме обусловлен в первую очередь тем, что диапазон от фемто- до наносекунд, исследуемый стандартными методами ультрабыстрой оптики, включает в себя характерные времена фундаментальных процессов, таких как термализация электронов, электрон-фононная релаксация, образование и распад коллективных возбуждений (экситонов, поляронов, магнонов и др.), фазовые переходы и многие другие.

Особое место занимает применение лазерных УКИ при исследовании непрозрачных кристаллов. В этом случае лазерная энергия поглощается электронами за промежуток времени ~10 фс, малый по сравнению с характерным периодом движения атомов (~100 фс при комнатной температуре). В результате межатомный потенциал твердого тела значительно изменяется, в особенности под действием интенсивных фемтосекундных импульсов. Релаксация сильно неравновесных состояний подобного рода может сопровождаться необычными эффектами. К ним стоит отнести сверхбыстрое разупорядочение атомов (или нетепловое плавление), сверхбыстрые структурные переходы в твердой фазе, а также генерацию «когерентных» фононов (КФ).

Определение модифицированного межатомного потенциала, а также предсказание дальнейшей эволюции электронной и решеточной подсистем кристалла оказываются достаточно сложной проблемой для теории твер-

дого тела. В результате для интерпретации экспериментальных данных зачастую используют упрощенные, а то и вовсе феноменологические подходы.

В качестве примера можно привести так называемую двухтемпературную модель [1], которая широко используется для описания кинетики фотовозбужденных электронов в полупроводниках и металлах. В соответствии с данной моделью фемтосекундное лазерное излучение поглощается частью валентных электронов, в результате чего образуется их неравновесное распределение. Электрон-электронное взаимодействие приводит к перераспределению энергии между всеми носителями заряда, и затем устанавливается определенная температура электронов T_e . Этот процесс, обычно называемый термализацией, протекает примерно за единицы или десятки фемтосекунд. Следовательно, к концу возбуждающего импульса кристаллическая решетка находится при комнатной температуре T_0 , тогда как электронная подсистема имеет температуру $T_e \gg T_0$. Последующий процесс заключается в передаче энергии «разогретого» ансамбля электронов «холодной» решетке, происходящей посредством электрон-фононного взаимодействия за время, значительно большее времени термализации. Таким образом, возбужденное состояние кристалла характеризуется полным числом фотовозбужденных электронов либо их температурой.

Одним из ярких примеров, ставящих под сомнение применимость такого простого подхода, является кристаллический висмут. В нем релаксация неравновесного распределения электронов сопровождается не только нагревом кристаллической решетки, но и интенсивными согласованными колебаниями атомов с определенной пространственной симметрией. Частота таких колебаний, как правило, близка к частоте фононной моды A_{1g} висмута, поэтому говорят о генерации КФ в кристалле [2, 3].

В настоящее время КФ в висмуте активно исследуются в связи с возможными структурными квантовыми эффектами. Детектирование согласованных колебаний позволяет изучать электрон-фононное взаимодействие, ангармонизм фононных мод [4], передачу когерентности

А.А.Мельников, С.В.Чекалин. Институт спектроскопии РАН, Россия, Москва, 142190 Троицк, ул. Физическая, 5;
e-mail: melnikov@isan.troitsk.ru

О.В.Мисочко. Институт физики твердого тела РАН, Россия, Московская обл., 142432 Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 2

лазерного поля кристаллической решетке. Были высказаны интригующие предположения о возможности создавать сжатые и перепутанные фононные состояния [5], а также короткоживущий бозе-эйнштейновский конденсат фононов [6]. Отметим, что не только существенно квантовые явления, но и само наблюдение когерентных колебаний атомов подвергают сомнению применимость для висмута термодинамических моделей релаксации, подобных двухтемпературной модели [2, 7, 8].

Еще одна особенность висмута заключается в его необычных электронных свойствах. Висмут является полуметаллом и характеризуется непрямым перекрытием валентной зоны и зоны проводимости [9]. Поэтому в зависимости от энергии фотонов лазерного импульса возможны «межзонные» и «внутризонные» электронные переходы, аналогичные таковым в полупроводниках и металлах соответственно. Поскольку при этом заселяются различные энергетические уровни, релаксация неравновесного состояния в висмуте существенно усложняется [10].

Факт применения упрощенных моделей для описания ультрабыстрых процессов в висмуте во многом объясняется характером имеющихся данных. Для изучения сверхбыстрых явлений в висмуте практически во всех работах применялась так называемая вырожденная схема возбуждения–зондирование. Исследуемые процессы инициируются возбуждающим импульсом, а для их детектирования используется задержанный во времени зондирующий импульс, с помощью которого измеряется пропускание или отражательная способность образца. Оба лазерных импульса являются репликой исходного, и, следовательно, их сравнительно узкий спектр центрирован на одной и той же длине волны. В результате фотоиндуцированный отклик представлен только для одной длины волны, и однозначная интерпретация эволюции неравновесного состояния становится затруднительной. Для зондирования висмута в ряде работ используются рентгеновская [11, 12] или электронная дифракция [13, 14], а также электронная спектроскопия с угловым разрешением [15]. Однако в первом случае практически отсутствует информация о динамике внешних электронов, тогда как во втором зондируются в основном поверхностные состояния.

В настоящей работе фотоиндуцированный отклик висмута впервые исследован в диапазоне длин волн от видимой до ближней ИК области. Обнаружено, что возбуждение в ближней ИК области приводит к замедлению электронной динамики висмута, а также к генерации КФ дважды вырожденной E_{1g} -моды в дополнение к полностью симметричным A_{1g} -колебаниям [16]. Исследование распада неравновесного возбужденного состояния выявило нескольких групп носителей заряда, значительно различающихся по времени релаксации, что делает некорректным представление о полностью термализованном ансамбле электронов, определяющем фотоиндуцированный отклик висмута. Идентифицирована принадлежность разных групп носителей заряда соответствующим областям зоны Бриллюэна, оценена величина электрон-фононного взаимодействия для электронных состояний с соответствующими волновыми векторами. Определены механизмы генерации КФ с различной пространственной симметрией.

2. Детали эксперимента

Эксперименты проводились по стандартной схеме возбуждения–зондирование, в которой использовались ге-

нерируемые Ti:сапфировым лазером фемтосекундные импульсы излучения на длинах волн $\lambda = 800$ и 400 нм (после преобразования во 2-ю гармонику в кристалле ВВО) либо на $\lambda = 600–2300$ нм (после параметрического усиления). Длительность возбуждающего импульса составляла ~ 70 фс. Кроме того, для зондирования использовались импульсы излучения суперконтинуума ($\lambda = 450–780$ нм). Возбуждающие и зондирующие импульсы фокусировались на поверхность монокристалла висмута, сколотого перпендикулярно направлению (111). Диаметр возбуждающего лазерного пучка на поверхности кристалла был больше диаметра зондирующего пучка. Измерялась величина $\Delta R(t)/R$ – относительное изменение коэффициента отражения при данной временной задержке t между возбуждающим и зондирующим импульсами. Использовались две системы регистрации: многоканальная (разрешение 250 фс, чувствительность $\sim 10^{-4} \Delta R/R$) с широкополосным детектированием суперконтинуума диодными линейками и одноканальная (разрешение 100 фс, чувствительность $\sim 10^{-5} \Delta R/R$) с узкополосным детектированием отдельными фотодиодами. Все измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

3. Результаты и обсуждение

Фотоиндуцированный отклик висмута (рис.1) состоит из монотонного сигнала и затухающих осцилляций. Последние вызваны КФ с симметрией A_{1g} , в то время как монотонная компонента отражает релаксацию фотовозбужденных носителей заряда и некогерентные (тепловые) процессы, происходящие в кристаллической решетке. В экспериментах подобного рода КФ детектируются косвенно, однако сравнение с данными рентгеновских измерений в нашей работе [17] показало, что оптический метод возбуждения–зондирования правильно описывает основные параметры КФ – частоту, фазу и время затухания.

Полный фотоиндуцированный отклик висмута, показанный на рис.1 для двух длин волн зондирования, может быть представлен следующим выражением:

$$\Delta R/R = A \exp(-\gamma t) \cos[v_A(t)t] + (\Delta R/R)_{\text{мон}}, \quad (1)$$

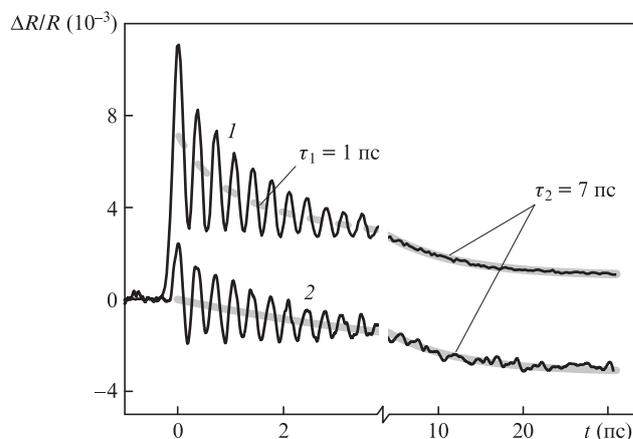


Рис.1. Фотоиндуцированный отклик $\Delta R/R$ висмута на длинах волн 780 нм (1) и 600 нм (2), измеренный с помощью одноканальной системы. Использовались возбуждающие импульсы на длине волны 400 нм с плотностью энергии 1.3 мДж/см^2 . Сплошные линии соответствуют медленной компоненте электронного отклика, штриховая – быстрой.

где A – амплитуда, а $\gamma \approx 0.5 \text{ ps}^{-1}$ – скорость затухания A_{1g} -осцилляций. Монотонная составляющая сигнала $(\Delta R/R)_{\text{мон}}$ может быть представлена в виде

$$(\Delta R/R)_{\text{мон}} = \sigma_1 \exp(-t/\tau_1) + \sigma_2 \exp(-t/\tau_2) + \sigma_3, \quad (2)$$

где σ_1 , σ_2 и σ_3 – вклады компонент на данной длине волны зондирования (время задержки t измеряется в пикосекундах). Строго говоря, величину σ_3 также необходимо умножить на экспоненту, однако время ее затухания настолько велико (по нашим измерениям $\sim 1 \text{ ns}$), что для временного интервала в 30 пс используемое приближение является корректным. Указанные компоненты соответствуют нескольким группам электронов с различными скоростями релаксации, определяемыми в основном эффективностью электрон-фононного взаимодействия.

Оказывается, что амплитуда осцилляций, а также вклады самой короткоживущей и квазипостоянной компонент зависят от длины волны. В то же самое время мгновенная частота и время жизни колебаний остаются одинаковыми на всех длинах волн зондирования при данной интенсивности и длине волны возбуждения. Моделируя монотонный фотоиндуцированный отклик висмута для двух длин волн формулой (2), мы нашли, что $\tau_1 = 1.0 \pm 0.5 \text{ ps}$, $\tau_2 = 7.0 \pm 0.5 \text{ ps}$, а $\sigma_2 \approx 0.007$ во всем диапазоне длин волн зондирования. Зависимости σ_1 , σ_3 и A от длины волны зондирования приведены на рис.2.

Один из некогерентных процессов, который можно связать с представленными выше данными, – передача энергии возбужденных электронов кристаллической решетке аналогично тому, как это происходит в металлах. Этот процесс проявляется в уменьшении отражательной способности, однородном во всем видимом диапазоне спектра (σ_2 не зависит от длины волны) и характеризующемся временем релаксации 7 пс. Известно, что отражательная способность висмута уменьшается при повышении температуры [18], и это уменьшение однородно по спектру. Таким образом, наличие компоненты σ_2 естественно приписать нагреву кристалла за счет взаимодействия решетки с частью возбужденных электронов. Используя данные работы [19], можно оценить увеличение температуры в нашем случае. В [19] было найдено, что $d(\Delta R/R)/dT = 8.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. В результате деления амплитуды компоненты $\sigma_2 = 0.007$ на это значение, было полу-

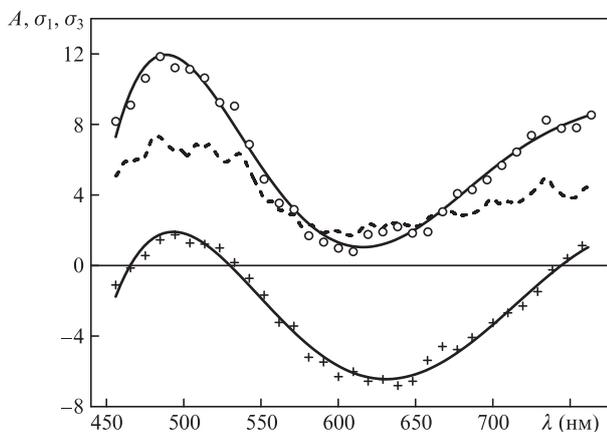


Рис.2. Спектры амплитуд когерентных осцилляций A (штриховая кривая), а также быстрой (σ_1 ; \circ) и квазипостоянной (σ_3 ; $+$) компонент монотонного фотоиндуцированного отклика, рассчитанные на основании данных многоканальной системы регистрации.

чено, что по окончании нагрева (через $\sim 20 \text{ ps}$) температура кристалла составляет 383 К. Необходимо отметить, что она существенно меньше температуры плавления висмута, равной 490 К. Данная оценка показывает, что при плотности энергии возбуждения, использованной в наших экспериментах ($\sim 1-2 \text{ мДж/см}^2$), висмут остается кристаллическим в течение всего процесса релаксации.

Поскольку при больших временах задержки $\Delta R/R \neq 0$, процесс релаксации кристалла висмута не заканчивается после завершения нагрева. Остаточный сигнал определяется долгоживущей компонентой $\sigma_3(\lambda)$, наносекундная динамика которой характерна для полупроводников. В полупроводниках электроны, возбужденные лазерным УКИ в зону проводимости, быстро занимают состояния вблизи ее дна, и характерное время последующей электрон-дырочной рекомбинации обычно лежит в наносекундной области. Хотя висмут является не полупроводником, а полуметаллом с перекрывающимися зоной проводимости и валентной зоной, это перекрытие не прямое, и электрон-дырочная рекомбинация вблизи уровня Ферми происходит достаточно медленно [20]. Таким образом, существование компоненты $\sigma_3(\lambda)$ можно приписать неравновесным электронам, занимающим состояния в зоне проводимости вблизи уровня Ферми. Отметим, что рекомбинация этих носителей заряда не вносит заметного вклада в нагрев образца, т.к. она происходит одновременно с диффузией тепла внутрь кристалла, характерные времена которой также лежат в наносекундном диапазоне.

Важным является тот факт, что зависимость $\sigma_3(\lambda)$ оказывается похожей на спектральную зависимость когерентной амплитуды. Действительно, как следует из рис.2, обе зависимости имеют минимум вблизи $\lambda = 620 \text{ нм}$. Это совпадение довольно интересно и может быть интерпретировано следующим образом.

Известно, что A_{1g} -колебания представляют собой противофазные колебания двух атомов, составляющих элементарную ячейку висмута вдоль тригональной оси [21, 22]. Равновесное расстояние между этими атомами часто называют внутренним сдвигом δ . Величина δ определяет отличие ромбоэдрической структуры висмута от кубической и величину непрямого перекрытия валентной зоны и зоны проводимости. Поэтому вариация δ приводит к изменению концентрации свободных носителей заряда. Поскольку число свободных носителей заряда относится к параметрам, определяющим интенсивность света, отраженного кристаллом, изменение внутреннего сдвига $\Delta\delta$ приводит к увеличению или уменьшению отражательной способности ΔR . КФ с симметрией A_{1g} соответствуют периодической модуляции δ и поэтому проявляются как осцилляции отражательной способности, амплитуда которых $A(\lambda)$ зависит от длины волны. Еще один способ изменить число свободных носителей заряда, кроме изменения δ , заключается в заселении состояний вблизи уровня Ферми с помощью квантов света. При фемтосекундном возбуждении это оказывается возможным, т.к. возбужденные электроны теряют энергию, и часть их скапливается возле уровня Ферми. Вклад этих носителей заряда в фотоиндуцированный отклик описывается наносекундной компонентой σ_3 , спектр которой в рассматриваемом случае должен иметь общие черты со спектром амплитуды A_{1g} -осцилляций. Именно это и наблюдается – зависимости $\sigma_3(\lambda)$ и $A(\lambda)$ имеют одинаковый вид. При этом их минимум вблизи $\lambda = 620 \text{ нм}$ (2 эВ) может быть обусловлен влиянием межзонного перехода $L_a(2) - L_s(3)$ в обозначениях [23] с энергией 1.92 эВ.

Рассмотрим еще одну важную корреляцию, наблюдаемую в наших экспериментах. Известно, что мгновенная частота ν_A когерентных A_{1g} -фононов не является постоянной во времени, что связано с влиянием возбужденных электронов на межатомный потенциал кристалла висмута. Вблизи нулевого времени задержки ν_A меньше своего стационарного значения ν_0 , полученного в экспериментах по комбинационному рассеянию (так называемый эффект смягчения частоты, или смягчение связей). В работе [17] нами было установлено, что

$$\nu_A(t) \approx \nu_0 + \Delta\nu \exp(-t/\tau), \quad (3)$$

где $\nu_0 = 2.93$ ТГц; $\tau = 1 \pm 0.3$ пс; $\Delta\nu$ – изменение частоты из-за эффекта смягчения, зависящее от интенсивности возбуждения. Таким образом, в пределах погрешности измерения характерное время релаксации мгновенной частоты A_{1g} -колебаний совпадает с характерным временем релаксации быстрой компоненты σ_1 монотонного отклика. Данный факт свидетельствует о сильной связи между фононной модой A_{1g} и группой электронов с пикосекундной динамикой. Чтобы определить, в какой области зоны Бриллюэна висмута находятся эти неравновесные носители заряда, мы использовали возбуждающие фемтосекундные импульсы излучения ближнего ИК диапазона. Длина волны возбуждающего излучения перестраивалась от 400 до 2300 нм. В каждом случае учитывались диаметр возбуждающего пучка на поверхности кристалла, а также отражательная способность висмута для текущей длины волны, чтобы подобрать одинаковые интенсивности возбуждения на всех используемых длинах волн (имеется в виду интенсивность светового поля внутри образца, вблизи поверхности). Обнаружено, что, если последнее условие выполнено, амплитуды пикосекундной ($\tau_2 = 7$ пс), а также наносекундной компонент практически не зависят от длины волны возбуждения. Это хорошо видно на рис.3, где сравниваются фотоиндуцируемые отклики, измеренные с помощью фемтосекундных импульсов излучения на $\lambda = 400$ и 2300 нм. Если через ~ 4 пс кривые практически совпадают, то при меньших временах задержки

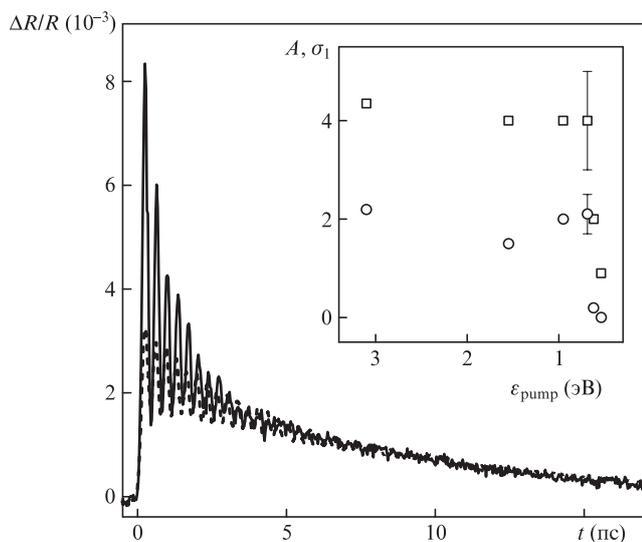


Рис.3. Фотоиндуцированный отклик висмута на длине волны зондирования 800 нм при возбуждении импульсами излучения на $\lambda = 400$ (сплошная кривая) и 2300 нм (штриховая кривая). На вставке – зависимости начальной амплитуды осцилляций A (□) и амплитуды компоненты σ_1 с $\tau_1 = 1$ пс (○) от энергии кванта возбуждения ϵ_{pump} .

наблюдается их значительное расхождение, связанное в основном с уменьшением амплитуды когерентных осцилляций и вклада компоненты с $\tau_1 = 1$ пс при ИК возбуждении. Более того, детальный анализ показывает, что длинноволновое возбуждение приводит также к меньшему сдвигу частоты фононов.

Были измерены зависимости амплитуды осцилляций и вклада компоненты с $\tau_1 = 1$ пс от энергии фотона возбуждающего излучения в диапазоне 0.5–3 эВ. Для достижения наилучшей чувствительности измерения проводились с помощью одноканальной системы регистрации при длине волны зондирования 800 нм. Результаты, представленные на вставке к рис.3, показывают, что амплитуды КФ и компоненты σ_1 имеют схожее поведение – существенно уменьшаются при энергии кванта возбуждения менее ~ 0.7 эВ.

Чтобы связать это значение энергии с электронными свойствами висмута, в настоящей работе используются параметры зонной структуры висмута, рассчитанные в [24]. Величина 0.7 эВ близка к энергиям двух оптических переходов $\Gamma_6^+(5) - \Gamma_6^-(6)$ и $\Gamma_{45}^+(4) - \Gamma_6^-(6)$, которые равны 0.821 и 0.825 эВ [24]. В экспериментах по пьезоотражению [23] соответствующие значения составили 0.69 и 0.81 эВ, и поэтому компоненту σ_1 естественно связать с возбужденными электронами, занимающими состояния в зоне, содержащей точку Γ_6^- (рис.4). Таким образом, если энергия фотонов возбуждающего импульса больше 0.7 эВ, электроны могут заполнять эти состояния напрямую или в процессе релаксации с вышележащих энергетических уровней за счет электрон-электронного взаимодействия. Время релаксации существенно меньше временного разрешения в наших экспериментах, что подтверждено подобием фотоиндуцированных откликов при возбуждении в видимом и ИК диапазонах длин волн.

Здесь важно принять во внимание также уменьшение сдвига частоты фононов при увеличении длины волны возбуждения. Данный результат свидетельствует о том,

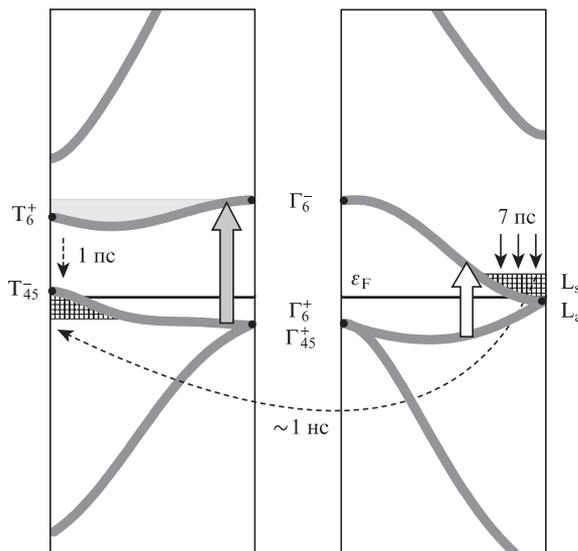


Рис.4. Фрагмент зонной структуры висмута, воспроизведенный из работы [23]. Серая стрелка – резонансное возбуждение электронов, приводящее к появлению компоненты с $\tau_1 = 1$ пс и генерации A_{1g} -фононов. Белая стрелка – внутризонные переходы, вызывающие только накопление зарядов вблизи уровня Ферми. Заштрихованные области – возбужденные электроны и дырки с наносекундными временами жизни в L- и T-точках.

что возбужденные электроны, находящиеся в зоне, содержащей точку Γ_6^- , вызывают значительное «смягчение» A_{1g} -моды, и, поскольку в висмуте она представляет собой моду пайерлсовского искажения, оказывается уместной аналогия с квазиодномерными материалами. Действительно, ожидается, что в материалах, характеризующихся пайерлсовским искажением кристаллической решетки, будет происходить сильное взаимодействие между продольными оптическими фононами центра зоны Бриллюэна и электронными состояниями на краю зоны. В висмуте внутренний сдвиг δ , являющийся параметром порядка пайерлсовской фазы, происходит вдоль тригональной оси, что соответствует направлению $\Gamma-A-T$ в обратном пространстве. В данном случае продольные оптические фононы, модулирующие δ , – это A_{1g} -фононы в виде когерентного волнового пакета, составленного из состояний вблизи центра зоны Бриллюэна. Таким образом, из приведенной аналогии следует, что возбужденные электроны, ответственные за появление компоненты σ_1 , занимают состояния вблизи точки T_6^+ зоны Бриллюэна висмута.

Электронные состояния, которые возбуждаются при энергии кванта менее 0.7 эВ, в данном случае характеризуются пикосекундным (~ 7 пс) «остыванием» (по аналогии с металлами) и наносекундной релаксацией (см. рис.4). Эти носители заряда естественно идентифицировать как неравновесные электроны и дырки соответственно в L- и T-точках вблизи уровня Ферми. При этом релаксация с характерным временем ~ 1 нс представляет собой их непрямую рекомбинацию.

Помимо уменьшения амплитуды осцилляций когерентных A_{1g} -фононов и замедления релаксации электронов, перестройка длины волны возбуждающего импульса приводит к еще одному интересному явлению. Для того чтобы наблюдать его, необходимо перейти к более низким плотностям энергии возбуждения (~ 0.1 мДж/см²).

На рис.5 приведены зависимости относительного изменения отражательной способности висмута, полученные при возбуждении импульсами излучения на длинах волн $\lambda = 400$ и 1300 нм (плотность энергии возбуждения ~ 0.3 мДж/см²). Фурье-спектры, приведенные на вставках, свидетельствуют о том, что главное различие зависимостей обусловлено присутствием сильно затухающих осцилляций на частоте 2.1 ТГц, которые естественно приписать когерентным фононам с E_g -симметрией [4, 25]. Включая E_g -колебания в анализ, можно достаточно хорошо аппроксимировать эти зависимости.

На рис.6 показаны спектральные зависимости амплитуд полносимметричной и дважды вырожденной фоновых мод. Видно, что амплитуда E_g -осцилляций близка к нулю в видимой области (для длин волн возбуждения $\lambda = 400, 600$ и 700 нм). Однако при $\lambda \sim 800$ нм амплитуда E_g -моды начинает возрастать, достигая максимума вблизи $\lambda = 1300$ нм (~ 1 эВ). В противоположность этому амплитуда A_{1g} -фононов остается примерно постоянной в видимом и ближнем ИК диапазонах до $\lambda = 1300$ нм. На длинах волн возбуждения, больших $\lambda = 1800$ нм (~ 0.7 эВ), эффективности генерации обеих фоновых мод существенно уменьшаются.

Полученный результат замечателен тем, что он показывает возможность наблюдения относительно интенсивных когерентных E_g -фононов (E_g -амплитуда составляет $1/4 A_{1g}$ -амплитуды) даже в обычном эксперименте возбуждение–зондирование при комнатной температуре путем выбора подходящей длины волны возбуждения. В более

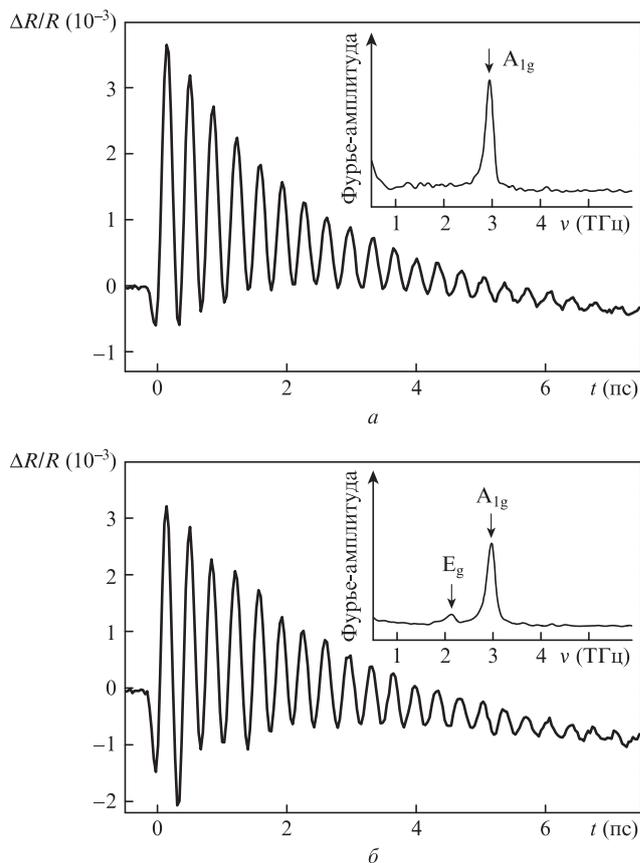


Рис.5. Зависимости относительного изменения отражательной способности висмута от времени задержки при возбуждении импульсами излучения на длинах волн 400 (а) и 1300 нм (б). На вставках – нормированные фурье-спектры осциллирующей части сигнала.

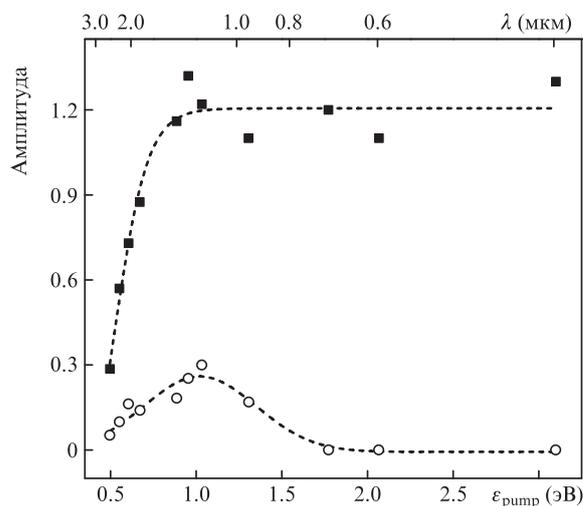


Рис.6. Амплитуды когерентных A_{1g} - (■) и E_g -осцилляций (○) как функции энергии фотона возбуждающего импульса.

ранних работах полносимметричные КФ доминируют в фотоиндуцированном отклике, а дважды вырожденные регистрируются только при низких температурах [25], высоких плотностях энергии возбуждения [4] или при использовании анизотропного детектирования [26]. Эффективная генерация E_g -колебаний является, очевидно, следствием резонансного характера процесса, что подтверждается видом спектральной зависимости E_g -амплитуды (рис.6).

Здесь уместно обратиться к существующим моделям зонной структуры висмута, чтобы попытаться выяснить, переходы между какими электронными уровнями ответственны за наблюдаемый резонанс вблизи $\varepsilon_{\text{pump}} = 1$ эВ. Для этой цели, как и выше, можно использовать результаты теоретических исследований [24], а также данные экспериментов по пьезоотражению [23]. Следует отметить, однако, что фемтосекундные импульсы, применявшиеся в наших измерениях, имеют спектр с достаточно большой шириной. То же самое справедливо и для ширины электронных зон в висмуте, задействованных в оптических переходах. Поэтому существует несколько вариантов интерпретации A_{1g} - и E_g -резонансов. Это переходы $L_a(5) - L_s(7)$, $\Gamma_{4s}^+(4) - \Gamma_6^-(6)$ и $\Gamma_6^+(5) - \Gamma_6^-(6)$ с энергиями, равными 1.15, 0.825 и 0.821 эВ в соответствии с данными [24]. Эксперименты по пьезоотражению дают немного отличающиеся значения, а именно 1.13, 0.81 и 0.69 эВ [23]. Максимум E_g -амплитуды в данном случае соответствует одному из указанных переходов. Когда несущая частота возбуждающего фемтосекундного импульса приближается к частоте перехода, эффективность генерации КФ сильно возрастает. Если частота отстроена от резонанса, эффективность уменьшается, а детектирование E_g -моды стандартным методом возбуждение-зондирование становится практически невозможным.

В соответствии с описанием генерации КФ в рамках обобщенной модели комбинационного рассеяния, предложенной в работах [27, 28], в резонансном случае фаза когерентных осцилляций должна быть равна $\pi/2$, что соответствует косинусоидальной временной зависимости. В висмуте резонансные условия реализуются как для A_{1g} -, так и для E_g -моды, поэтому, следуя данной модели, начальный фазовый сдвиг двух мод нужно принять равным нулю. Однако анализ наших экспериментальных результатов дает разность фаз, равную 90° для $\lambda = 1300$ нм, а также для любой длины волны возбуждения, для которой амплитуда E_g -осцилляций могла быть измерена [16].

Очевидно, что этот результат противоречит обобщенной модели комбинационного рассеяния в ее простейшем виде. Однако расхождение может быть устранено, если принять во внимание конечное время жизни носителей заряда подобно тому, как это было сделано в работе [29]. Для этого необходимо предположить, что время жизни носителей заряда, связанных с E_g -фононами, много меньше длительности возбуждающего импульса. Кроме того, распределение концентрации этих носителей заряда должно быть анизотропным, чтобы удовлетворить требованиям симметрии.

Есть, однако, серьезный аргумент против использования какого-либо варианта обобщенной модели комбинационного рассеяния для полносимметричных колебаний. В работе [16] было проведено сравнение амплитуд A_{1g} - и E_g -мод, полученных в наших экспериментах с временным разрешением, с соответствующими сечениями комбинационного рассеяния, измеренными в диапазоне $\varepsilon_{\text{pump}} = 1.55 - 2.7$ эВ [30]. Сравнение показало, что только для E_g -моды сечение комбинационного рассеяния и амплитуда КФ имеют одинаковое поведение при изменении длины волны возбуждения. Ограниченный диапазон длин волн, использованный в работе [30], не позволил найти точное положение резонанса E_g -моды. Тем не менее в том же исследовании высказывалось предположение о том, что наиболее эффективное комбинационное рассеяние должно иметь место для излучения с энергией фотона вблизи энер-

гии критической точки E_1 висмута (1.2 эВ) [30]. Эта точка соответствует переходу $L_a(5) - L_s(7)$, упомянутому выше.

В противоположность E_g -осцилляциям когерентные A_{1g} -фононы генерируются эффективно, если только энергия фотонов возбуждающего импульса превышает критическое значение, которое можно определить как ~ 0.7 эВ. Если это условие выполнено, то амплитуда и даже весь фотоиндуцированный отклик практически не зависят от длины волны возбуждения. Наблюдаемое расхождение между профилем комбинационного A_{1g} -резонанса и зависимостью амплитуды когерентных A_{1g} -фононов от длины волны возбуждения позволяет сделать вывод о том, что механизм генерации посредством комбинационного рассеяния не эффективен в случае полносимметричных фононов в висмуте.

Ключевая роль количества поглощенной энергии и необычно высокая эффективность генерации полносимметричных КФ приводят к выводу о том, что в данном случае механизм генерации – это смещение положения равновесия атомов кристаллической решетки (displacive excitation of coherent phonons (DECP)). В ходе данного процесса происходит модификация межатомного потенциала, вызванная перераспределением энергии сильно неравновесных носителей заряда и накоплением их вблизи точки T_6^+ зоны Бриллюэна. Поскольку характерное время электрон-электронного взаимодействия меньше периода A_{1g} -колебаний, становится возможной генерация согласованных колебаний атомов.

4. Заключение

В настоящей работе измерен сверхбыстрый отклик монокристалла висмута на воздействие фемтосекундного лазерного импульса в широком спектральном диапазоне. В противоположность простым моделям, описывающим неравновесное состояние висмута полным числом возбужденных электронов, наблюдалась многокомпонентная электронная динамика с характерными временами от пико- до наносекунд. Выявлено несколько групп фото-возбужденных носителей заряда, различающихся силой связи с кристаллической решеткой. Наиболее эффективным оказывается взаимодействие электронных состояний вблизи точки T зоны Бриллюэна с оптическими A_{1g} -фононами центра зоны. Установлено, что некогерентная динамика включает в себя нагрев кристаллической решетки за ~ 7 пс и наносекундную непрямую рекомбинацию электронов и дырок вблизи уровня Ферми. Обнаружено резонансное усиление амплитуды E_g -моды при энергии кванта возбуждения ~ 1 эВ. Проведено сравнение соответствующих спектральных зависимостей амплитуд A_{1g} - и E_g -мод с данными экспериментов по комбинационному рассеянию. Результатом стал вывод о том, что генерация A_{1g} -фононов вызвана смещением положения равновесия атомов кристаллической решетки. При этом генерация E_g -фононов происходит в процессе резонансного комбинационного рассеяния.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и РФФИ (грант № 12-02-00898а).

1. Allen P.B. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1460 (1987).
2. Zeiger H., Vidal J., Cheng T., Ippen E., Dresselhaus G., Dresselhaus M. *Phys. Rev. B*, **45**, 768 (1992).
3. Hase M., Mizoguchi K., Harima H., Nakashima S., Sakai K. *Phys. Rev. B*, **58**, 5448 (1998).

4. Hase M., Kitajima M., Nakashima S., Mizoguchi K. *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 067401 (2002).
5. Johnson S., Beaud P., Vorobeva E., Milne C., Murray É., Fahy S., Ingold G. *Phys. Rev. Lett.*, **102**, 175503 (2009).
6. Misochko O.V., Hase M., Ishioka K., Kitajima M. *Phys. Lett. A*, **321**, 381 (2004).
7. Boschetto D. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 027404 (2008).
8. Giret Y., Gelle A., Arnaud B. *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 155503 (2011).
9. Shick A., Ketterson J., Novikov D., Freeman A. *Phys. Rev. B*, **60**, 15484 (1999).
10. Мельников А.А., Мисочко О.В., Компанец В.О., Добряков А.Л., Чекалин С.В. *ЖЭТФ*, **138** (3), 486 (2010).
11. Fritz D.M. et al. *Science*, **315**, 633 (2007).
12. Johnson S. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 155501 (2008).
13. Sciaini G. et al. *Nature*, **458**, 56 (2009).
14. Esmail A.R., Elsayed-ali H.E. *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 161905 (2011).
15. Papalazarou E. et al. *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 256808 (2012).
16. Melnikov A.A., Misochko O.V., Chekalin S.V. *Phys. Lett. A*, **375**, 2017 (2011).
17. Мельников А.А., Мисочко О.В., Чекалин С.В. *Письма в ЖЭТФ*, **89** (3), 148 (2009).
18. Cardona M., Greenaway D. *Phys. Rev.*, **133**, A1685 (1964).
19. Wu A.Q., Xu X. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 251111 (2007).
20. Lopez A. *Phys. Rev.*, **175**, 823 (1968).
21. Эдельман В.С. *УФН*, **123**, 257 (1977).
22. Фальковский Л.А. *УФН*, **99**, 3 (1968).
23. Wang P., Jain A. *Phys. Rev. B*, **2**, 2978 (1970).
24. Golin S. *Phys. Rev.*, **166**, 643 (1968).
25. Ishioka K., Kitajima M., Misochko O.V. *J. Appl. Phys.*, **100**, 093501 (2006).
26. Hase M., Mizoguchi K., Harima H., Nakashima S. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 2474 (1996).
27. Garrett G., Albrecht T., Whitaker J., Merlin R. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3661 (1996).
28. Stevens T., Kuhl J., Merlin R. *Phys. Rev. B*, **65**, 144304 (2002).
29. Riffe D., Sabbah A. *Phys. Rev. B*, **76**, 085207 (2007).
30. Renucci J.B., Richter W., Cardona M., Schöstherr E. *Phys. Status Solidi B*, **60**, 299 (1973).