

Исследование когерентных фононов в висмуте при зондировании фемтосекундными лазерными и рентгеновскими импульсами

А. А. Мельников¹⁾, О. В. Мисочко⁺, С. В. Чекалин

Институт спектроскопии РАН, 142190 Троицк, Московская обл., Россия

⁺ Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 15 декабря 2008 г.

С помощью фемтосекундных лазерных импульсов возбуждались и регистрировались согласованные колебания атомов монокристалла висмута (когерентные фононы). Сравнение с результатами экспериментов по зондированию когерентных фононов рентгеновскими импульсами при равных значениях плотности энергии возбуждения показало, что наблюдаемое время жизни и сдвиг частоты осцилляций в обоих случаях одинаковы. Более того, обнаружена идентичность релаксационных (некогерентных) вкладов. Такое совпадение параметров фотоиндуцированного отклика свидетельствует о том, что зондирование в видимой области спектра корректно передает когерентную динамику кристаллической решетки висмута.

PACS: 63.20.-e, 78.47.+p

При взаимодействии с твердым телом интенсивные фемтосекундные лазерные импульсы создают сильно неравновесные состояния, что может приводить к сверхбыстрым структурным изменениям вещества. К явлениям такого рода относятся фазовые переходы в твердом состоянии и согласованные колебания атомов, так называемые когерентные фононы (КФ). Лазеры ультракоротких импульсов предоставляют уникальную возможность наблюдать динамику этих процессов в реальном времени. Эксперименты проводятся в основном в видимой области спектра по стандартной схеме возбуждение – зондирование, в которой мощный импульс накачки инициирует тот или иной процесс, а затем через известный промежуток времени с помощью второго импульса измеряется отражательная способность образца. Так как длина волны зондирующего излучения (~ 1 мкм) много больше характерных размеров, на которых происходят изменения кристаллической решетки (~ 1 нм), данный подход не позволяет определить величину атомных смещений. Более того, в поглощающих конденсированных средах коллективные смещения атомов, происходящие при фазовых переходах и когерентных осцилляциях, могут влиять на отражательную способность в видимой области только косвенно, посредством модификации состояний внешних электронов. Приблизительно этот факт можно описать следующим образом [1].

Вероятность поглощения фотона $\hbar\omega$ электроном в твердом теле пропорциональна величине

$$\sum_{i,f} |\langle f | H_{ed} | i \rangle|^2 (1 - F(f)) F(i) \delta(E_f - E_i - \hbar\omega),$$

где H_{ed} – гамильтониан электродипольного взаимодействия, а $F(k)$ – вероятность найти электрон в состоянии k (индексы f и i обозначают конечное и начальное состояния при переходе). Закон сохранения энергии ограничивает область рассмотрения внешними электронами валентной зоны и зоны проводимости при зондировании лазерным излучением в видимой и ИК областях. При структурных изменениях происходят смещения атомов кристалла, и поэтому волновые функции электронов $|k\rangle$, а также соответствующие энергии E_k будут меняться. Это дает возможность зарегистрировать процесс перестройки кристаллической решетки, начавшийся в результате возбуждения лазерным импульсом, как изменение интенсивности отраженного зондирующего импульса, зависящее от времени задержки.

Однако правильное определение временной зависимости структурных изменений из полученных данных осложняется тем, что электронная подсистема обладает собственной динамикой: распределение по состояниям $F(k)$ не остается постоянным. Оно сильно модифицируется в момент возбуждения лазерным импульсом и с течением времени возвращается к первоначальному значению, причем скорость релаксации разных групп электронов может быть различна. В результате отражательная способность образца R в общем случае будет некоторой функцией времени t и параметра q , характеризующего те или иные изменения решетки, и зависящей к тому же от длины волны зондирования λ :

¹⁾ e-mail: melnikov@isan.troitsk.ru

$$R = R_\lambda(t, q(t)).$$

Поэтому однозначное определение зависимости $q(t)$ из экспериментальных оптических данных может оказаться весьма затруднительным, а то и невозможным.

В связи с этим естественно возникает вопрос, насколько корректно оптическое зондирование передает структурные изменения, возникающие при возбуждении твердого тела фемтосекундным импульсом, или, другими словами, влияет ли собственная динамика внешних электронов на получаемый оптическим методом результат. В данной работе эта проблема исследована для случая когерентных колебаний атомов в висмуте. Для этого проведены эксперименты с использованием зондирующего лазерного излучения в видимом диапазоне, и их данные сопоставлены с результатами имеющихся на сегодняшний день работ по зондированию фотовозбужденного висмута рентгеновским излучением ультракороткой длительности.

Рентгеновское излучение, в отличие от света в видимом диапазоне, позволяет детектировать положение атомов в кристаллической решетке непосредственно. Длина волны рентгеновского излучения сопоставима с межатомными расстояниями, поэтому положение атомов, а также их смещение в элементарной ячейке кристалла существенно влияют на результат интерференции волн, рассеянных отдельными атомами. Необходимо отметить, что из общего характера распределения электронной плотности в твердом теле следует, что основное участие в рассеянии принимают области атомов с максимальной электронной плотностью, расположенные вблизи их центров. Другими словами, доля рассеяния внешними электронами в рентгеновских экспериментах весьма мала и, в отличие от экспериментов оптического диапазона, детектируемый сигнал определяется в основном внутренними электронами.

Амплитуду поля рассеянного рентгеновского излучения на расстоянии r от образца можно приближенно записать [2] в виде

$$E_s \propto \frac{E_0}{r} \sum_j f_j \exp(-i(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{r}_j),$$

где E_0 и E_s – амплитуды поля, \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_s – волновые векторы падающей и рассеянной волны, соответственно, а f_j – величина, характеризующая эффективность рассеяния атомом в узле \mathbf{r}_j . В том направлении, для которого

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_0 + \mathbf{G},$$

где \mathbf{G} – вектор обратной решетки, будет наблюдаться максимум интенсивности рассеянного излучения (брэгговское отражение). Регистрация временного поведения величины и формы таких максимумов позволяет однозначно определить характер движения атомов в пределах элементарной ячейки при воздействии на образец интенсивным лазерным излучением. Недавно это было продемонстрировано при исследовании когерентных фононов в висмуте с помощью зондирования фемтосекундными рентгеновскими импульсами [3–6].

Висмут кристаллизуется с двумя атомами в элементарной ячейке в ромбоэдрической $A7$ решетке, которую можно рассматривать как искаженную эффектом Пайерлса кубическую структуру. Деформация кубической решетки соответствует полносимметричной колебательной моде A_{1g} . Из-за наличия указанной нестабильности кристаллическая решетка висмута очень чувствительна к распределению электронной плотности. При возбуждении монокристалла ультракоротким лазерным импульсом возникают согласованные колебания атомов симметрии A_{1g} [7], амплитуда которых при большой мощности импульса может достигать нескольких процентов размера элементарной ячейки [8].

Из-за невысокой чувствительности рентгеновских измерений, связанной с очень малой интенсивностью брэгговских пиков, измерения приходилось проводить с возбуждающими импульсами, интенсивность которых всего лишь в 2–4 раза меньше порога плавления висмута. Только тогда амплитуда осцилляций была достаточно велика для того, чтобы их можно было детектировать. При этих условиях в висмуте наблюдается ряд интересных эффектов, таких как увеличение затухания и уменьшение частоты КФ. Они проявляются в фотоиндуцированном отклике как при оптическом, так и при рентгеновском зондировании, причем тем сильнее, чем больше интенсивность возбуждающего импульса.

В данной работе проведены эксперименты при тех же условиях возбуждения лазерными импульсами, что и в [4, 6], но при зондировании в видимой области спектра. Величины затухания и сдвига частоты когерентных осцилляций были критериями, по которым проводилось сравнение результатов, полученных с помощью рентгеновского и оптического зондирования. Так как второй параметр не должен зависеть от способа регистрации, он использовался наряду с плотностью поглощенной энергии (измеряемой с большими ошибками) для проверки идентичности условий возбуждения.

Исследовался монокристалл висмута, поверхность которого была перпендикулярна тригональной оси. Все измерения проводились при комнатной температуре, а для возбуждения использовались лазерные импульсы длительностью около 40 фс, длиной волны 400 нм и плотностью энергии 0.3, 1.3 и 1.8 мДж/см², полученные из усиленных импульсов на основной частоте (800 нм) с помощью генерации второй гармоники в нелинейном кристалле ВВО. Дополнительные эксперименты показали, что возбуждение на 400 и 800 нм дает одинаковый результат, если поглощенная энергия одинакова. Чтобы уменьшить влияние когерентных артефактов [9], зондирование проводилось на длинах волн, отличных от длины волны возбуждения. Для получения зондирующих импульсов часть излучения с выхода регенеративного усилителя (Spitfire, Spectra-Physics) фокусировалась в кювету с водой, где происходила генерация суперконтинуума – фемтосекундного импульса, спектр которого занимает область от 400 до 1000 нм. Нужная длина волны выделялась с помощью интерференционного фильтра с полосой пропускания 10 нм. Эксперименты проводились в стандартной схеме возбуждения – зондирование, в которой при известной временной задержке измеряется разность энергий зондирующего импульса, отраженного от поверхности висмута в возбужденном и невозбужденном состояниях (разностное отражение).

На вставке рис.1 приведена зависимость разностного отражения от времени (кинетика), полученная при плотности энергии возбуждающего импульса 1.3 мДж/см² и зондировании на длине волны

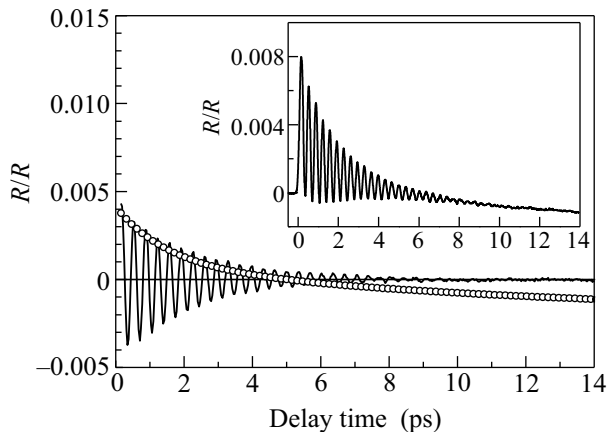


Рис.1. Экспериментальная зависимость разностного отражения висмута от времени задержки (кинетика) при возбуждении лазерным импульсом на 400 нм при плотности падающей энергии 1.3 мДж/см² (на вставке). На основном графике отдельно представлены осциллирующая и монотонная части кинетики

700 нм. Затухающие осцилляции с частотой, близкой к 2.9 ТГц, – проявление согласованного движения атомов висмута, имеющего симметрию A_{1g} . Осциллирующая часть сигнала выделялась с помощью фурье-фильтра. Результат можно приближенно представить как экспоненциально затухающую косинусоиду с меняющейся во времени мгновенной частотой. Это хорошо видно на рис.2, где осциллирующая

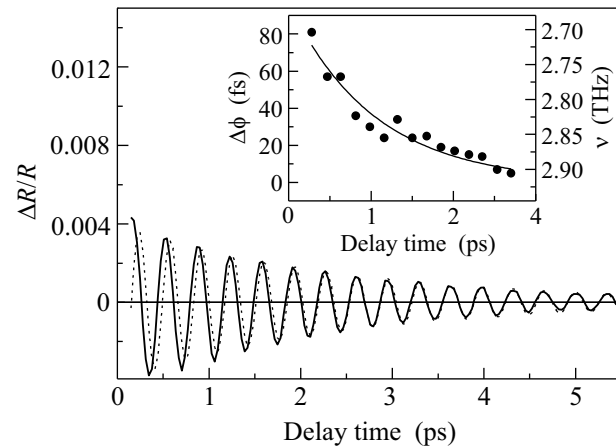


Рис.2. Колебания, выделенные из экспериментальной кинетики (при плотности энергии возбуждения 1.3 мДж/см²), и затухающая косинусоида с постоянной частотой. На вставке – разность фаз $\Delta\phi$ между ними и вычисленный по этим данным сдвиг мгновенной частоты когерентных осцилляций в зависимости от времени задержки

часть кинетики сравнивается с косинусоидой с такой же начальной амплитудой и затуханием, но с постоянной частотой, равной равновесному значению частоты фонона (2.93 ТГц).

Фаза косинусоиды выбрана так, чтобы при больших задержках по времени обе зависимости совпадали. Это условие выполняется при задержках больше 3 пс, тогда как при меньших задержках наблюдается сдвиг фаз, соответствующий уменьшению частоты осциллирующей части. Определенные таким образом значения фазового сдвига в моменты смены знака осциллирующего сигнала показаны на вставке. Они хорошо аппроксимируются экспонентой с временем затухания 1 ± 0.3 пс. Зависимость мгновенной частоты колебаний от времени получается дифференцированием соответствующей зависимости фазового сдвига.

Для сравнения с рентгеновскими данными вычислялось время жизни, а также среднее за первые 3 периода значение частоты колебаний. В результате проведенных нами измерений было выяснено, что

сравниваемые параметры КФ (затухание и сдвиг частоты) не зависят от длины волны зондирования [10].

На рис. 3 показана зависимость интенсивности дифракционного максимума, соответствующего отра-

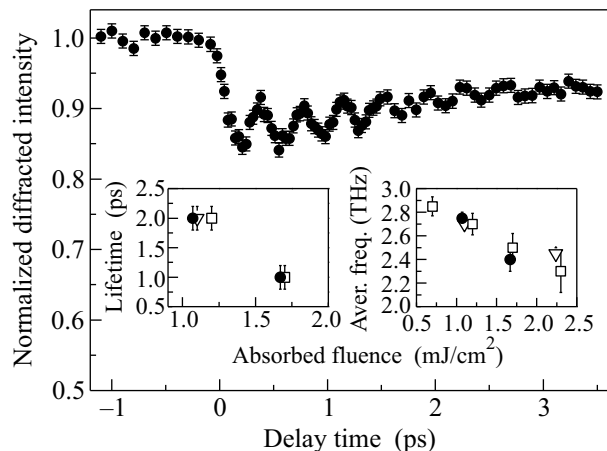


Рис. 3. Зависимость интенсивности дифракции (брегговское отражение от плоскости (111)) при плотности поглощенной энергии 1.1 мДж/см^2 от времени задержки (по данным [6]). На вставках приведены значения средней частоты за первые 3 периода колебаний, а также характерные времена затухания колебаний. Кружки – значения, вычисленные по данным, полученным нами с помощью оптического зондирования. Остальные символы – значения, полученные по данным [4] (квадраты) и [6] (треугольники)

жению от плоскости (111) висмута, от времени задержки (по данным работы [6]). В результате возбуждения лазерным импульсом сигнал дифракции уменьшается, что соответствует смещению равновесия решетки в сторону состояния с более высокой (кубической) симметрией [4]. На вставках основного графика приведены значения средней частоты и времени жизни КФ в висмуте, определенные нами из данных работ [4, 6] по рентгеновскому зондированию и по данным, полученным в настоящем эксперименте. Видно, что при равных значениях поглощенной энергии затухание и частота когерентных колебаний в случае рентгеновского и оптического зондирования в пределах погрешности эксперимента совпадают. Следовательно, динамика внешних электронов не вносит заметных изменений в наблюдаемый при оптическом зондировании процесс развития КФ.

Рассмотрим теперь монотонные части сигналов при оптическом и рентгеновском зондировании. Неосциллирующая компонента кинетики, полученная при зондировании лазерными импульсами на 700 нм (рис. 1), хорошо приближается суммой двух экспонент с временными константами ~ 1.5 и ~ 7 пс, а

также постоянной (приблизленно) величины, которая, как было установлено в работе [11], является экспонентой с временем релаксации порядка нескольких наносекунд. Наличие в фотоиндуцированном отклике компонент с разными временами релаксации свидетельствует о том, что лазерный импульс накачки создает в кристалле несколько групп возбужденных электронов. Уменьшение отражения с характерным временем ~ 7 пс связано с нагревом кристаллической решетки за счет взаимодействия фононов с электронами одной из таких групп. Нагрев должен быть зарегистрирован и при рентгеновских измерениях как ослабление (уширение) и сдвиг дифракционного пика, но во всех работах, в которых интенсивность накачки была сравнима с интенсивностью в наших экспериментах, измерения проводились только до 3–4 пс задержки. Таким образом, учесть его как более медленный процесс в рентгеновском отклике затруднительно.

Что касается малых времен задержки, то здесь поведение неосциллирующих (релаксационных) частей при рентгеновском и оптическом зондированиях одинаково. В диапазоне 0–4 пс сигнал дифракции сначала уменьшается, а затем экспоненциально выходит на постоянное (в масштабе нескольких пикосекунд) значение с тем же характерным временем (~ 1.5 пс), как и измеренное в настоящей работе для быстрой компоненты фотоиндуцированного отклика при оптическом зондировании.

Указанное сходство характерных времен позволяет сделать вывод о том, что этот релаксационный процесс отражает изменение состояния кристаллической решетки. Учитывая тот факт, что почти такую же величину (1 ± 0.3 пс) имеет время релаксации сдвига частоты, это изменение можно связать с релаксацией “мгновенного” положения равновесия к своему первоначальному (равновесному) значению.

Действительно, если рассматривать процесс генерации КФ в рамках теории смещения [7], то быстрое изменение решеточного потенциала, вызывающее колебания, описывается как индуцированное переходом электронов со связывающих орбиталей на разрыхляющие. В результате этого жесткость межатомных связей уменьшается, что означает в свою очередь уменьшение частоты колебаний. Возвращение положения равновесия к невозмущенному (равновесному) значению происходит из-за рекомбинации электрон-дырочных пар и должно проявляться как изменение положения точки, около которой происходят колебания, независимо от способа зондирования, причем с той же скоростью, с какой меняется мгновенная частота.

Таким образом, по результатам проведенного сравнения можно сделать вывод о том, что зондирование фемтосекундными лазерными импульсами, которое осуществляется за счет оптических переходов электронов валентных зон и зоны проводимости, правильно передает согласованные колебания атомов в висмуте, давая ту же информацию, что и рентгеновские измерения томсоновского рассеяния на внутренних околоядерных электронах.

Авторы благодарны В.О. Компанцу за помощь в подготовке эксперимента, а также Ю.Е. Лозовику и А.Г. Степанову за ценные обсуждения. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты # 06-02-16186 и # 07-02-00148).

1. P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors*, Springer, Berlin, 2005, p. 259.
2. D. A. Reis and A. M. Lindenberg, *Topics Appl. Physics* **108**, 371 (2007).
3. K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums et al., *Nature* **422**, 287 (2003).
4. D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams et al., *Science* **315**, 633 (2007).
5. P. Beaud, S. L. Johnson, A. Streun et al., *Phys. Rev. Lett.* **99**, 174801 (2007).
6. S. L. Johnson, P. Beaud, C. J. Milne et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 155501 (2008).
7. T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger et al., *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1923 (1991).
8. M. F. DeCamp, D. A. Reis, P. H. Bucksbaum et al., *Phys. Rev. B* **64**, 092301 (2001).
9. М. В. Лебедев, О. В. Мисочко, Т. Декорси, Н. Георгиев, *ЖЭТФ* **127**, 308 (2005).
10. В. О. Компанец, Ю. Е. Лозовик, А. А. Мельников и др., Сб. материалов 4-го международного научного семинара "Современные методы анализа дифракционных данных", Великий Новгород, 2008, стр. 116.
11. D. Boschetto, E. G. Gamaly, A. V. Rode et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027404 (2008).