

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХБЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ В ФОТОВОЗБУЖДЕННОМ ВИСМУТЕ С ПОМОЩЬЮ ШИРОКОПОЛОСНОГО ЗОНДИРОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ДЛИН ВОЛН 0.4–0.9 мкм

А. А. Мельников^{а*}, О. В. Мисочко^б, В. О. Компанец^а,
А. Л. Добряков^с, С. В. Чекалин^а

^а Институт спектроскопии Российской академии наук
142190, Троицк, Московская обл., Россия

^б Институт физики твердого тела Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

^с Department of Chemistry, Humboldt University
D-12489, Berlin, Germany

Поступила в редакцию 14 марта 2010 г.

Методом фемтосекундной лазерной спектроскопии отражения в области длин волн от 400 до 900 нм исследован распад фотовозбужденного состояния монокристалла висмута. В фотоиндуцированном отклике наряду с релаксационной компонентой зарегистрированы осцилляции, вызванные когерентными полносимметричными A_{1g} -фононами. Показано, что динамика электронной подсистемы кристалла характеризуется тремя значениями времени распада: 1 пс, 7 пс и порядка 1 нс. Измерена спектральная зависимость амплитуды осцилляций коэффициента отражения, описывается возможная причина формы полученной кривой.

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные лазеры способны генерировать световые импульсы длительностью менее 10 фс. В то же время характерный масштаб периода колебаний атомов в твердом теле составляет величину порядка 100 фс, а передача энергии от электронной подсистемы кристалла к решеточной происходит за еще большее время, составляющее обычно величину порядка десяти пикосекунд. Благодаря этим обстоятельствам, воздействие сверхкоротких импульсов на твердое тело с достаточно большим коэффициентом поглощения приводит к образованию неравновесного распределения электронной плотности при невозмущенном состоянии кристаллической решетки. При этом межатомный потенциал существенно изменяется, вызывая смещения атомов значительной амплитуды, не связанные с нагревом. В определенных случаях инициированное лазерным импуль-

сом движение атомов когерентно, и его можно наблюдать в реальном времени с помощью оптических методов. Это относится к так называемым когерентным фононам, которые представляют собой согласованные колебания атомов твердого тела и проявляются как периодические осцилляции его оптических параметров.

Особый интерес к детектированию когерентных фононов методами спектроскопии сверхвысокого временного разрешения связан в основном с тем, что такой подход позволяет исследовать свойства твердого тела на различных стадиях колебательного движения [1]. Увеличивая мощность лазерных импульсов, возможно наблюдать сильно деформированные состояния кристаллической решетки. Получаемая при этом информация имеет прямое отношение к изучению ангармонизма, а также индуцированных лазерным излучением фазовых переходов — вопросов, теоретическое описание которых встречается значительные трудности.

*E-mail: melnikov@isan.troitsk.ru

Одним из первых материалов, в которых когерентные фононы были зарегистрированы путем измерения временной зависимости коэффициента отражения, был висмут [2]. Эксперименты выявили наличие в этой зависимости затухающих осцилляций с частотой, близкой к частоте полностью симметричной фононной A_{1g} моды. Как было показано впоследствии на основе данных фемтосекундного рентгеновского зондирования, основные параметры колебаний в фотоиндуцированном отклике — период и время жизни — полностью соответствуют параметрам когерентного движения атомов кристаллической решетки [3]. Используя лазерные импульсы с энергией, приближающейся к порогу плавления, в висмуте удалось достичь амплитуды когерентных осцилляций более 2 % размера элементарной ячейки [4]. Когерентные фононы большой амплитуды проявляют ряд необычных свойств, часть из которых понята не до конца. Здесь стоит отметить такие явления, как уменьшение частоты когерентных фононов [5], зависимость времени жизни от энергии возбуждения и возникающие при низких температурах особенности [5, 6], коллапс и возрождение когерентных осцилляций [7], а также некоторые результаты экспериментов по когерентному контролю [8].

Отсутствие ясности при анализе указанных явлений во многом связано с тем, что возбужденное состояние электронной подсистемы висмута изучено недостаточно хорошо. Активно развивающиеся в последнее время методы зондирования электронными и рентгеновскими импульсами выявляют только движение внутренних электронов. Стандартные оптические измерения делаются по «вырожденной» схеме, когда возбуждение и зондирование проводятся на одной и той же длине волны (как правило, 600 или 800 нм). В то же время энергетическая структура висмута довольно сложна, и однозначно определить динамику внешних электронов из фотоиндуцированного отклика становится затруднительно. Недостаток данных приводит к тому, что существующая модель, описывающая когерентные фононы в висмуте, носит феноменологический характер [2]. Основными параметрами, описывающими состояние висмута после возбуждения лазерным импульсом, являются обобщенная координата q , описывающая колебательное движение, и число возбужденных электронов n . При этом не учитываются свойства этих электронов, такие как, например, занимаемые энергетические состояния и время жизни. Однако именно наличие возбужденных электронов вызывает колебания, а также влияет на свойства когерентных колебаний большой амплитуды. Поэто-

му необходимо уточнение указанной модели, что не может быть реализовано без более полного исследования электронной подсистемы фотовозбужденного висмута.

Наиболее простым способом расширить возможности метода возбуждение—зондирование при изучении динамики внешних электронов является использование зондирующего фемтосекундного континуума. Фемтосекундный континуум представляет собой сверхкороткий импульс света, спектр которого занимает широкую область длин волн приблизительно от 400 до 1000 нм. Таким образом, становится возможным измерять временную зависимость коэффициента отражения в широком спектральном интервале. В данной работе показано, что применение широкополосного зондирования позволяет выявить характерные особенности динамики электронной подсистемы висмута, недоступные для экспериментов, выполненных с фиксированной длиной волны. В частности, обнаружены три группы фотовозбужденных электронов с существенно разной динамикой, что указывает на некорректность применения полного числа возбужденных электронов для описания неравновесного состояния висмута. Исследование сигнала, связанного с наиболее короткоживущими из этих электронов, показало, что их релаксация непосредственно отражает релаксацию измененного возбуждающим импульсом положения равновесия кристаллической решетки. Кроме этого, проведена оценка максимального изменения температуры висмута в результате возбуждения лазерным излучением, а также измерена спектральная зависимость амплитуды колебаний коэффициента отражения.

2. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Период фононной моды A_{1g} висмута равен 340 фс, поэтому для эффективного возбуждения когерентных фононов необходимы лазерные импульсы с более короткой длительностью. Кроме этого, чтобы иметь возможность детектировать когерентные осцилляции, нужно иметь в распоряжении зондирующие импульсы, падающие на образец с точно известным временем задержки относительно возбуждающих. Один из вариантов такой схемы регистрации изображен на рис. 1. В наших экспериментах использовалось излучение лазера на титанате сапфира — импульсы с центральной длиной волны 800 нм и длительностью 35 фс. Выходной пучок разделялся на две части, одна из которых использовалась для возбуждения образца. При этом, пропуская основное излучение

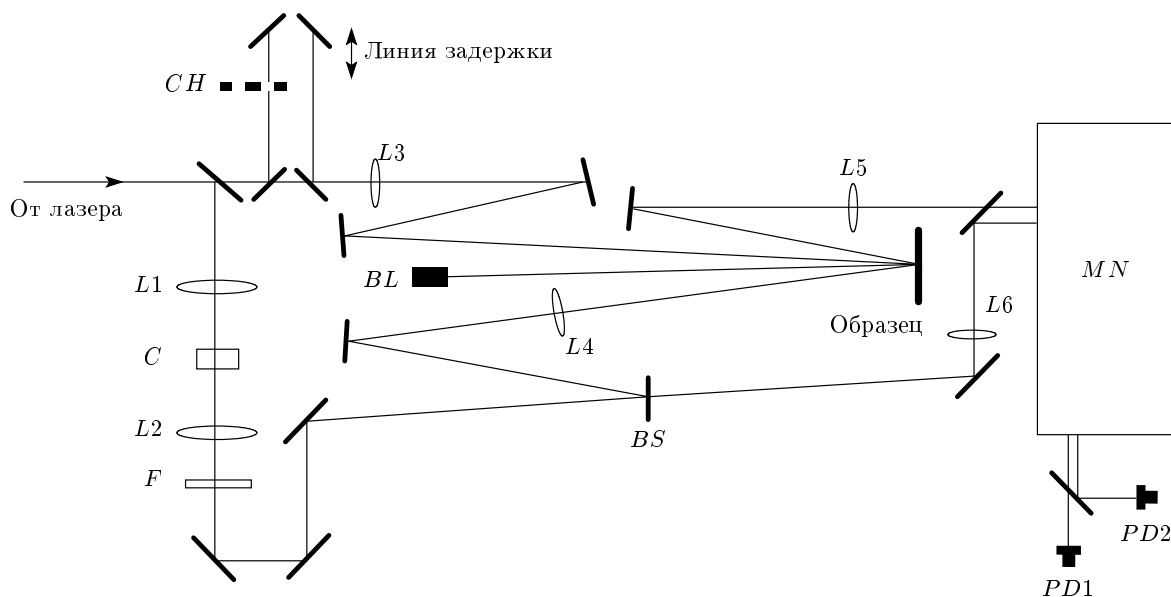


Рис. 1. Схема одноканальной регистрирующей системы: *L1, L2* — собирающие линзы для получения и коллимации фемтосекундного континуума; *C* — кювета с водой; *F* — фильтр, ослабляющий основное излучение на 800 нм; *BS* — полупрозрачная пластинка для разделения континуума на зондирующий и опорный пучки; *L3, L4* — линзы, фокусирующие на образец соответственно возбуждающее и зондирующее излучение; *CH* — оптический прерыватель; *BL* — блокировка отраженного от образца возбуждающего излучения; *L5, L6* — линзы, фокусирующие зондирующий и опорный пучки на щель монохроматора *MN*; *PD1, PD2* — фотодиоды (в многоканальной системе используются диодные линейки)

через нелинейный кристалл ВВО, его частоту можно было удваивать, получая импульсы с длиной волны 400 нм длительностью около 40 фс. Вторая часть выходного пучка фокусировалась в кювету с водой для генерации зондирующего излучения.

Возбуждающий и зондирующий импульсы фокусировались на образец в одно и то же место, при этом диаметры пучков на образце составляли соответственно 0.5 мм и 0.3 мм. Задержка между импульсами регулировалась с помощью перемещаемого углового отражателя, находящегося в плече возбуждения («Линия задержки» на рис. 1). Использовался также опорный пучок для учета флуктуаций энергии континуума от импульса к импульсу. С помощью отдельных фотодиодов или диодных линеек измерялись энергии зондирующего и опорного импульсов при открытом и закрытом возбуждающем пучке при данной задержке *t* и на выбранной длине волны. Вычислялась зависимость относительного изменения коэффициента отражения от длины волны и времени:

$$\frac{\Delta R}{R}(\lambda, t) = \frac{I_{pr}^*(\lambda, t)/I_{ref}^*(\lambda, t)}{I_{pr}(\lambda, t)/I_{ref}(\lambda, t)}, \quad (1)$$

где I_{pr}^* , I_{ref}^* и I_{pr} , I_{ref} — энергии зондирующего и

опорного пучков, отраженных от образца при открытой (звездочка) и закрытой накачке.

Модификацию описанной регистрирующей системы, в которой применяются два фотодиода, будем в дальнейшем называть одноканальной. Одноканальная система позволяет получать большее соотношение сигнал/шум, а также обладает лучшим временным разрешением, что связано с использованием однофиламентного континуума. В многоканальной системе установлены диодные линейки, что дает возможность измерять зондирующий и опорный спектры за один импульс. Тем не менее, чувствительность и разрешающая способность при этом несколько падают. При исследовании колебательной части фотоиндуцированного отклика там, где речь не идет о спектральных зависимостях, будем пользоваться данными, полученными на одноканальной регистрирующей системе. Анализ монотонной компоненты будет проводиться по данным многоканальной системы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Все измерения проводились при комнатной температуре с монокристаллом висмута, плоскость которого была перпендикулярна тригональной оси.

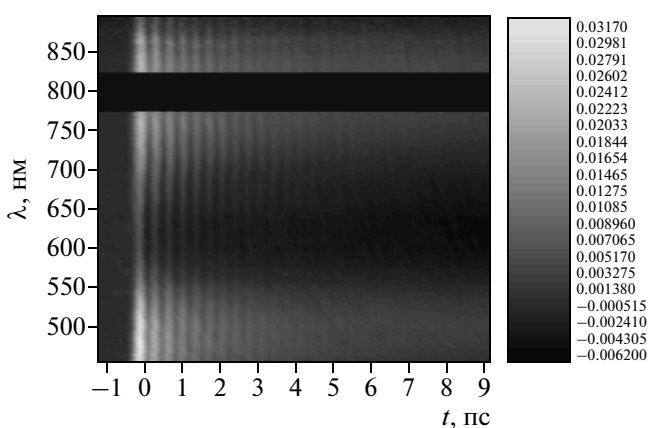


Рис. 2. Зависимость относительного изменения коэффициента отражения фотовозбужденного висмута от длины волны и от времени

Возбуждение образца осуществлялось импульсами на длине волны 400 нм, плотность энергии которых составляла 1.8 мДж/см². Типичный двумерный массив данных $\Delta R/R(\lambda, t)$, полученный с использованием многоканальной регистрирующей системы, изображен на рис. 2. Отметим, что интервал длин волн зондирования 775–825 нм, существенно искажаемый излучением на основной частоте 800 нм, оставшимся в континууме после фильтрации, в данной работе исключается из анализа. Рисунок 2 иллюстрирует наличие затухающих колебаний коэффициента отражения в диапазоне от 400 до 900 нм. Период этих колебаний приблизительно совпадает с периодом фоновой моды A_{1g} , равным при комнатной температуре 340 фс. Таким образом, согласованное движение атомов висмута влияет на коэффициент отражения во всей видимой области.

Для иллюстрации результатов экспериментов по широкополосному зондированию удобно использовать строки двумерного массива $\Delta R/R(\lambda, t)$ — так называемые кинетики. Кинетика является зависимостью относительного изменения коэффициента отражения на выбранной длине волны от времени задержки. На рис. 3 показаны кинетики, измеренные на длинах волн зондирования 500, 620, 730 и 850 нм. Из приведенных данных видно, что фотоиндуцированный отклик висмута на фемтосекундный лазерный импульс представляет собой комбинацию осциллирующей и монотонной частей, вид которых зависит от длины волны зондирования. Первая является проявлением согласованных колебаний атомов кристалла, вторая отражает релаксацию возбужденных электронов и некогерентную динамику кристалличе-

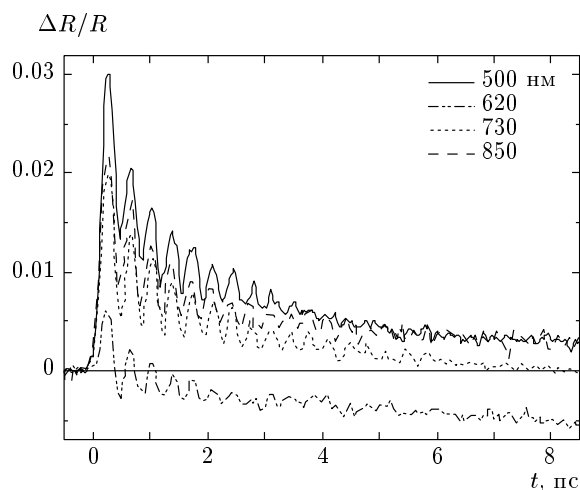


Рис. 3. Зависимости относительного изменения коэффициента отражения висмута от времени на длинах волн 500, 620, 730, 850 нм при возбуждении фемтосекундным импульсом на 400 нм

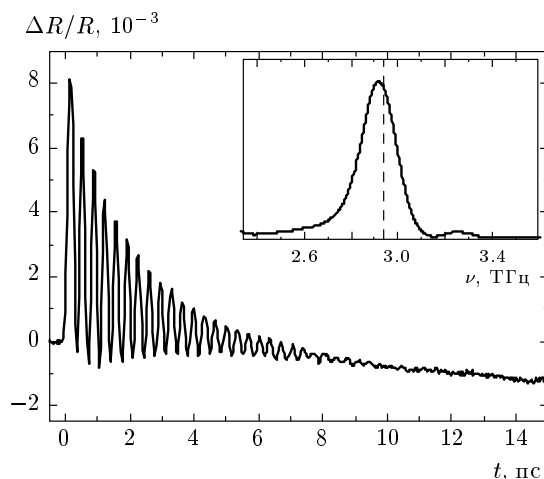


Рис. 4. Зависимость относительного изменения коэффициента отражения висмута на длине волны 700 нм от времени (основной график). Плотность энергии возбуждения 1.3 мДж/см² на длине волны 400 нм. На вставке — фурье-спектр сигнала, штриховая линия показывает равновесное значение частоты моды A_{1g} , равное 2.93 ТГц

ской решетки. Далее мы будем рассматривать эти две компоненты отдельно.

На рис. 4 приведена кинетика, измеренная на одноканальной системе на длине волны зондирования 700 нм. Необходимо отметить, что амплитуда колебаний в этом случае больше, чем при регистрации посредством многоканальной системы, несмотр-

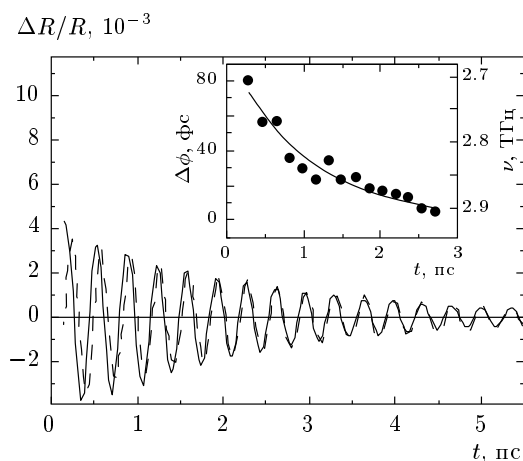


Рис. 5. Колебания, выделенные из экспериментальной кинетики, и затухающая косинусоида с постоянной частотой (штриховая линия). На вставке — разность фаз между ними (точки) и вычисленный по этим данным сдвиг мгновенной частоты когерентных осцилляций в зависимости от времени задержки (сплошная линия)

ря на меньшую плотность энергии возбуждения (известно, что амплитуда когерентных фононов растет линейно с увеличением плотности энергии возбуждения [5]). Этот эффект уменьшения амплитуды связан со следующим обстоятельством. Кинетики, регистрируемые в экспериментах типа возбуждение—зондирование, являются сверткой функции отклика $F(t)$ исследуемой системы на возбуждающий лазерный импульс с временным профилем интенсивности зондирующего импульса $I(t)$. Длительность зондирующего импульса в одноканальной и многоканальной системах можно характеризовать значениями 90 фс и 200 фс, поэтому при одинаковой плотности энергии возбуждения и фиксированной длине волны зондирования амплитуда колебаний, полученная на многоканальной системе, будет всегда меньше.

Из графика, показанного на вставке рис. 4, видно, что спектр сигнала смещен относительно равновесного значения частоты фононной моды A_{1g} , равного 2.93 ТГц. Наблюдаемая центральная частота в нашем случае равна 2.91 ТГц. Это уменьшение частоты происходит из-за того, что период первых циклов колебаний непосредственно после возбуждения (~ 380 фс) отличается от периода почти затухших колебаний (~ 350 фс). Для описания такого рода колебательного процесса можно ввести зависящую от времени мгновенную частоту $\nu_a(t)$. Чтобы визуализировать зависимость мгновенной частоты когерент-

ных фононов от времени, на рис. 5 осциллирующая часть экспериментальной кинетики (показанной на рис. 4) сравнивается с косинусоидой с такой же начальной амплитудой и затуханием, но с постоянной частотой, равной равновесному значению частоты A_{1g} фононов (2.93 ТГц). Фаза косинусоиды выбрана так, чтобы при больших временных задержках обе зависимости совпадали. Это условие выполняется при задержках, больших 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 сигнала показаны на вставке рис. 5. Они достаточно хорошо аппроксимируются экспонентой с временем затухания 1.0 ± 0.3 пс. Зависимость мгновенной частоты колебаний от времени получается дифференцированием соответствующей зависимости фазового сдвига. Итак,

$$\nu_a(t) \approx \nu_0 - \Delta\nu e^{-t/\tau}, \quad (2)$$

где $\nu_0 = 2.93$ ТГц, $\Delta\nu = 0.23$ ТГц, $\tau = 1.0 \pm 0.3$ пс. То же справедливо для любой длины волны зондирования при возбуждении висмута импульсами с плотностью энергии 1.8 мДж/см² на многоканальной системе. Отличаться будут только начальные сдвиги $\Delta\nu$, которые возрастают с увеличением плотности возбуждения [5].

Таким образом, осциллирующую часть фотоиндуцированного отклика висмута можно представить в виде

$$\left(\frac{\Delta R}{R}(\lambda, t) \right)_{osc} = A(\lambda) \cos(2\pi\nu_a(t)) \exp(-\gamma_a t), \quad (3)$$

где $A(\lambda)$ — амплитуда колебаний на данной длине волны, γ_a — постоянная, определяющая время жизни колебаний (согласно результатам эксперимента время жизни не зависит от длины волны зондирования). Зависимость амплитуды осциллирующей компоненты $A(\lambda)$ от длины волны представлена на рис. 6.

Наблюдается минимум вблизи 620 нм, при этом отношение максимального и минимального значений амплитуды колебаний достигает 1.8. Отметим, что наблюдаемая в эксперименте спектральная форма $A(\lambda)$ не является следствием зависимости разрешающей способности от длины волны зондирования. В многоканальной системе регистрации различие величины временного разрешения для разных спектральных интервалов достаточно мало и описывается монотонной по всему спектру функцией.

Обратимся теперь к динамике монотонной части фотоиндуцированного отклика. Проведенный нами

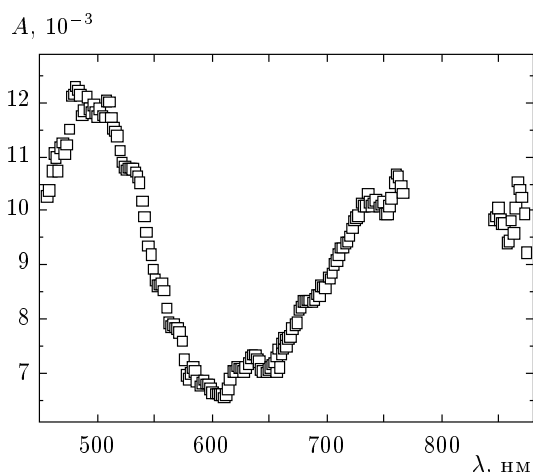


Рис. 6. Зависимость амплитуды колебаний в фотоиндуцированном отклике висмута от длины волны зондирования, определенная по данным многоканальной системы регистрации (вблизи нулевого времени задержки)

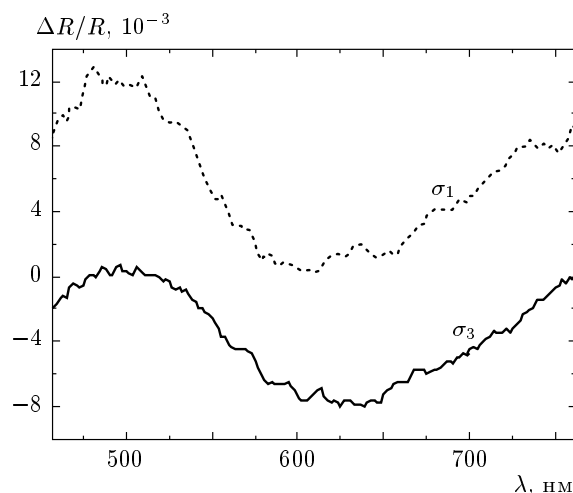


Рис. 8. Зависимости амплитуды компоненты σ_1 с временем релаксации 1 пс, а также амплитуды квазипостоянной компоненты σ_3 от длины волны зондирования

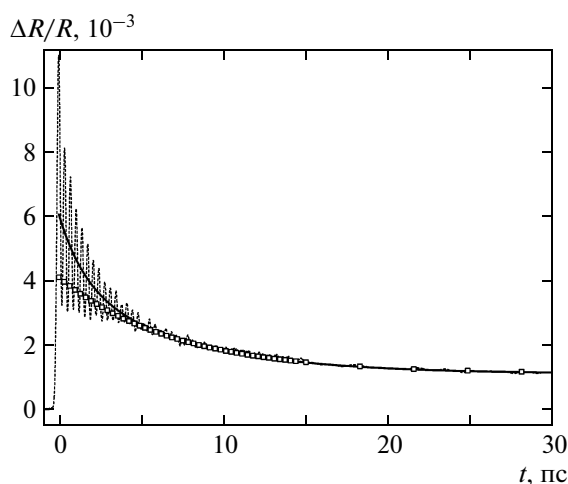


Рис. 7. Кинетика, измеренная на длине волны зондирования 900 нм при возбуждении импульсами на 400 нм (пунктирная кривая). Сплошной линией показана монотонная часть кинетики, кружками — компонента с временем распада 7 пс

анализ показал, что ее можно представить в виде комбинации спектральных компонент, каждая из которых распадается по экспоненциальному закону:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}(\lambda, t)\right)_{mon} = \sum_{j=1}^N \sigma_j(\lambda) \exp(-\gamma_j t), \quad (4)$$

где константы γ_j характеризуют скорость релаксации каждой компоненты, а коэффициенты $\sigma_j(\lambda)$ —

соответствующий вклад на выбранной длине волны. На рис. 7 показана кинетика, зарегистрированная на длине волны зондирования 900 нм, монотонная часть сигнала выделена. Было обнаружено, что в диапазоне временных задержек 0–30 пс некогерентная динамика висмута определяется в основном двумя компонентами, времена релаксации которых составляют 1 и 7 пс. Однако по достижении времени задержки 30 пс коэффициент отражения все еще отличается от своего равновесного значения, поскольку величина $\Delta R/R$ при этом не равна нулю (рис. 7). Учесть этот факт можно, введя третью компоненту, время релаксации которой формально равно бесконечности (константа). Проведенные нами расчеты показали, что амплитуды самой короткоживущей, а также квазипостоянной компонент зависят от длины волны зондирования, тогда как вклад промежуточной (7 пс) компоненты практически одинаков во всем видимом диапазоне.

Таким образом, исключая область вблизи нуля задержки, где возбуждающий и зондирующий импульсы перекрываются, монотонную часть фотоиндуцированного отклика висмута можно представить в виде

$$\left(\frac{\Delta R}{R}(\lambda, t)\right)_{mon} = \sigma_1(\lambda)e^{-t} + \sigma_2 e^{-t/7} + \sigma_3(\lambda), \quad (5)$$

где время t указывается в пикосекундах. Здесь σ_2 приблизительно равно 0.008, а графики спектральных зависимостей $\sigma_1(\lambda)$ и $\sigma_3(\lambda)$ приведены на рис. 8.

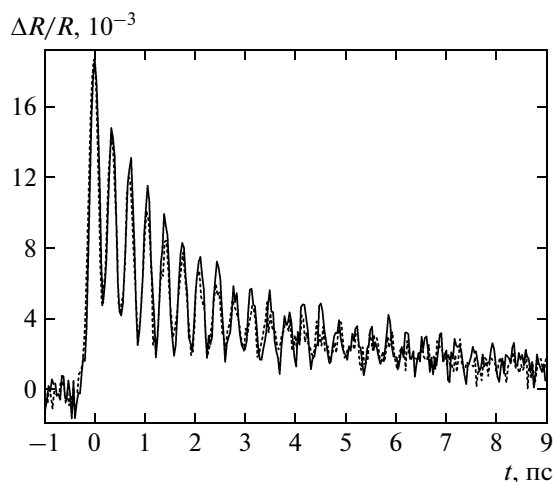


Рис. 9. Кинетики, измеренные на длине волны зондирования 500 нм при возбуждении импульсами на длинах волн 400 нм (пунктирная линия) и 800 нм (сплошная). Интенсивность возбуждения подбиралась таким образом, чтобы величина поглощенной энергии была одинаковой (1.3 мДж/см^2 в случае импульсов на 400 нм и 2.5 мДж/см^2 — на 800 нм)

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика твердого тела, возбужденного сверхкоротким лазерным импульсом, часто описывается с помощью так называемой двухтемпературной модели [9], в рамках которой кристалл представляется в виде совокупности электронной и решеточной подсистем. Лазерное излучение поглощается частью валентных электронов, в результате чего образуется сильно неравновесное состояние электронной подсистемы, которому нельзя приписать определенную температуру. Электрон-электронное взаимодействие приводит к перераспределению поглощенной энергии между всеми внешними электронами, и устанавливается определенная температура T_e . Время, за которое происходит этот процесс, варьируется от единиц до десятков фемтосекунд. Таким образом, к концу возбуждающего импульса состояние твердого тела можно представить как совокупность кристаллической решетки, находящейся при комнатной температуре T_0 , и внешних электронов, имеющих температуру $T_e \gg T_0$.

Тот факт, что в висмуте также происходит достаточно быстрая релаксация электронов в состоянии вблизи уровня Ферми, подтверждается данными, полученными в наших экспериментах при разных дли-

нах волн возбуждения. Действительно, кинетики, зарегистрированные на одной длине волны зондирования, практически одинаковы при равных величинах поглощенной энергии возбуждения на длинах волн 400 и 800 нм (рис. 9). Можно поэтому предположить, что фотоиндуцированный отклик висмута определяется низкоэнергетическими электронами, возникающими в результате термализации. В противном случае кинетики, полученные при возбуждении на длинах волн 400 и 800 нм, различались бы существенно, так как поглощение квантов коротковолнового (400 нм) импульса приводит к возбуждению носителей заряда в состоянии, лежащие выше по энергии. Отметим, что сравнивая результат действия лазерных импульсов 400 и 800 нм, можно установить только верхнюю границу возможных состояний возбужденных электронов после того, как перераспределение энергии в электронной подсистеме закончится. В данном случае она находится на расстоянии 1.5 эВ выше уровня Ферми, что соответствует энергии квантов излучения с длиной волны 800 нм.

Согласно двухтемпературной модели следующим по скорости процессом является передача энергии от электронной подсистемы к решеточной за счет электрон-фононного взаимодействия. Характерное время, за которое она происходит, составляет, как правило, величину порядка 10 пс (для металлов). При этом температура кристалла возрастает. Результаты анализа монотонной части фотоиндуцированного отклика висмута, приведенные выше, показывают, что на каждой из использованных длин волн зондирования присутствует релаксационная компонента с характерным временем 7 пс. Тот факт, что величина вклада этой компоненты в фотоиндуцированный отклик не зависит от длины волны, позволяет связать ее с нагревом кристалла. Известно [10], что нагрев висмута приводит к однородному во всей видимой области спектра уменьшению линейного коэффициента отражения. Такой же эффект наблюдается и в фотоиндуцированных спектрах — отражение уменьшается с одинаковой скоростью. Это хорошо видно на рис. 3 для значений времени задержки более 3 пс, когда колебания полностью затухают. Таким образом, можно сделать вывод, что возбужденные лазерным импульсом электроны передают свою энергию решетке за время, приблизительно равное 7 пс, что характеризует эффективность электрон-фононного взаимодействия. Зная величину изменения $\Delta R/R$ при увеличении температуры на градус, можно оценить степень нагрева воз-

бужденной области кристалла. Соответствующие измерения были проведены авторами работы [11] — для величины $d(\Delta R/R)/dT$ получено значение $8.5 \cdot 10^{-5}/\text{K}$. Максимальное изменение $\Delta R/R$ за счет нагрева равно амплитуде экспоненциальной компоненты σ_2 , поэтому изменение температуры решетки рассчитывается как $\sigma_2/(8.5 \cdot 10^{-5})$ и составляет величину около 90 К. Такой нагрев существенно меньше указанного в некоторых работах (~ 1000 К в [12]), а в сумме с комнатной температурой составляет 390 К, что меньше температуры плавления висмута (490 К). Таким образом, исключается модель перегретой решетки, предложенная в работе [12] для описания возбужденного состояния висмута.

С помощью широкополосного зондирования нами был зарегистрирован еще один процесс в висмуте, протекающий медленнее, чем термализация электронов, но в то же время существенно быстрее, чем нагрев кристаллической решетки. Речь в данном случае идет о компоненте фотоиндуцированного отклика σ_1 с характерным временем релаксации 1 пс. Необходимо отметить, что эксперименты, использующие зондирование на фиксированной длине волны, не всегда способны установить наличие такой компоненты, так как вблизи 600 нм ее вклад близок к нулю (рис. 8). Достаточно сильная зависимость амплитуды σ_1 от длины волны не позволяет связать этот процесс с нагревом кристалла. Ключевым моментом для его интерпретации является равенство (в пределах погрешности определения) скорости σ_1 и скорости релаксации сдвига частоты. Действительно, как было показано выше, зависимость мгновенной частоты колебаний от времени с хорошей точностью представляется экспонентой с временной константой $\tau \approx 1.0 \pm 0.3$ пс. Такое совпадение можно объяснить, если считать, что оба процесса являются проявлением одного — релаксации смещенного положения равновесия к своему невозмущенному значению [3].

Модель смещения положения равновесия [2] является на данный момент общепринятой для описания полносимметричных когерентных фононов в висмуте. Как уже указывалось во Введении, наличие электронов, возбужденных лазерным импульсом, приводит к такому изменению решеточного потенциала, при котором равновесные координаты атомов кристалла изменяются. Считается, что при этом новая потенциальная поверхность отличается не только положением минимума, но и формой [13]. Последнее обстоятельство приводит к уменьшению частоты колебаний, которое можно описать как

уменьшение жесткости межатомных связей — так называемое «электронное смягчение» [13, 14]. Данный эффект наблюдается во всех экспериментах по изучению когерентных фононов в висмуте с использованием достаточно мощных лазерных импульсов. Теоретические расчеты, проведенные на основе данных по рентгеновскому зондированию, привязывают изменение частоты согласованных колебаний и смещение положения равновесия атомов к одному параметру — числу возбужденных электронов [2]. Полученные в наших экспериментах данные о динамике электронной и решеточной подсистем позволяют утверждать, что только часть возбужденных электронов, соответствующая компоненте σ_1 , способна эффективно взаимодействовать с полносимметричной фононной модой A_{1g} висмута, а значит и индуцировать когерентные колебания. Поскольку динамика σ_1 существенно отличается от динамики нагрева, естественно предположить, что наблюдаемая быстрая (1 пс) релаксация связана с электрон-дырочной рекомбинацией [15] (или выравниванием химических потенциалов электронов и дырок [16]). Иными словами, оптические переходы, приводящие к возбуждению электронов этого типа, являются междузонными. Еще одним доводом в пользу приведенной интерпретации является совпадение вида зависимости $\sigma_1(\lambda)$ и спектра амплитуды колебаний: в обоих случаях наблюдается минимум вблизи длины волны 620 нм. Действительно, коэффициент отражения кристалла на выбранной длине волны можно представить как функцию обобщенной координаты q , описывающей когерентные колебания. При этом q изменяется по косинусоидальному закону, периодически принимая равновесное в данный момент значение q_0 . Релаксация положения равновесия будет проявляться как смещение точки, около которой в данный момент совершаются колебания, и может быть выделена из монотонной части сигнала $\Delta R/R$. Очевидно, что чем сильнее смещено положение равновесия осциллятора, тем больше величина колебаний. Поэтому амплитуда соответствующей компоненты в монотонной части фотоиндуцированного отклика будет больше на тех длинах волн, где больше амплитуда колебаний. Именно это и наблюдается в экспериментах.

Выше рассмотрены основные процессы, определяющие некогерентную динамику фотовозбужденного висмута во временном интервале от 0 до 30 пс. После того как электроны полностью передают энергию кристаллической решетке, нагрев прекращается и идет только медленный процесс распределения тепла по всему объему образца, не представляющий

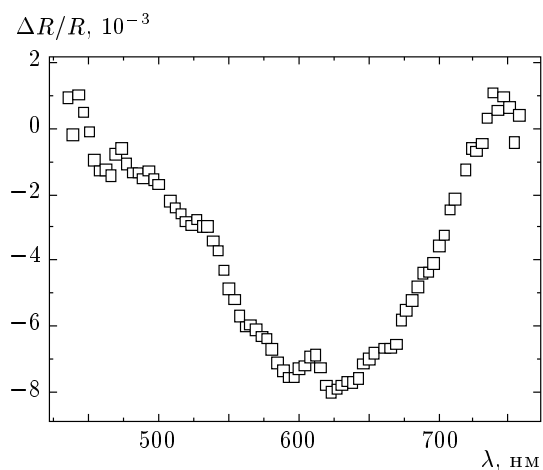


Рис. 10. Разностный спектр отражения, зарегистрированный при задержке между зондирующим и возбуждающим импульсами, равной 50 пс

особого интереса для спектроскопии высокого временного разрешения. В нашем случае при плотности энергии возбуждающего импульса 1.8 мДж/см^2 кинетики принимают квазистационарное значение примерно через 20–30 пс, что должно свидетельствовать об окончании нагрева. Тем не менее, разностный спектр даже на больших временах задержки (50 пс), как видно на рис. 10, имеет характерный минимум вблизи 620 нм.

В соответствии с разложением монотонной части сигнала, проведенным выше, такое поведение связано с квазипостоянной компонентой σ_3 . Она появляется в момент возбуждения и ввиду своего специфического спектрального вида и динамики не может быть связана с нагревом кристалла. Поэтому эту компоненту сигнала естественно приписать неравновесным электронам, время жизни которых достаточно велико и, вероятно, составляет величину порядка 1 нс [12]. Особое внимание следует уделить тому факту, что спектральная зависимость амплитуды $\sigma_3(\lambda)$ имеет такой же вид, что и спектр амплитуды колебаний $A(\lambda)$. Для объяснения такого совпадения необходимо предварительно остановиться на том, каким образом когерентные фононы изменяют спектр отражения образца.

Когерентные фононы проявляются как периодическое изменение коэффициента отражения благодаря тому, что согласованные смещения атомов приводят к изменению состояния электронов в кристалле. В простейшем случае это изменение представляет собой сдвиг энергии электронных зон. Величина

такого сдвига характеризует эффективность взаимодействия фононов моды A_{1g} с электронами данной зоны. Таким образом, измеряя зависимость амплитуды осцилляций в фотоиндуцированном отклике от длины волны зондирования, можно, в принципе, наблюдать особенности, связанные с наличием критических точек в энергетическом спектре электронов висмута либо с особенно сильным взаимодействием фононов с электронами, находящимися в определенных состояниях. Здесь уместно провести аналогию с экспериментами по пьезомодуляции, в которых детектируется изменение спектра отражения исследуемого твердого тела при приложении напряжения — в этом случае коллективные смещения атомов происходят в результате деформации. Применение такого метода к случаю висмута описано в работе [17], результатом стало наблюдение ряда критических точек в спектре пьезоотражения, связанных практически со всеми возможными междузонными оптическими переходами в диапазоне от 0.5 до 4.5 эВ. При этом в области 1.5–2.5 эВ модуляция была достаточно сильной: вблизи 2 эВ максимальная величина относительного изменения отражения $\Delta R/R$ более чем в шесть раз превышала минимальную. В то же время в наших экспериментах амплитуда колебаний уменьшалась не более чем в два раза при изменении длины волны зондирования во всем видимом диапазоне (с минимумом на длине волны 620 нм). Кроме этого, спектральная зависимость $A(\lambda)$ была гладкой. Отсутствие особых точек в спектре амплитуды осцилляций можно объяснить слабым взаимодействием фононов моды A_{1g} с электронами в состояниях, которые затрагиваются оптическими переходами в области 400–900 нм. В отличие от деформации, возникающей при пьезомодуляции, когерентные оптические фононы не вызывают изменения линейных размеров кристалла — деформация происходит внутри элементарной ячейки [18]. А поскольку согласованные колебания атомов обладают определенной симметрией (A_{1g}), естественно ожидать, что такая внутренняя деформация будет селективно воздействовать только на избранные электронные состояния. Как было отмечено выше, релаксация части неравновесных электронов висмута происходит за время 1 пс, и эти электроны, по всей видимости, сильно взаимодействуют с фононной модой A_{1g} . Поэтому, если зондировать соответствующие электронные состояния, естественно ожидать достаточно резкого увеличения амплитуды колебаний в фотоиндуцированном отклике. Для этого, видимо, следует перейти в диапазон длин волн зондирования от 900 нм и более. Таким образом, от-

существование особенностей в спектре амплитуды колебаний в области 400–900 нм (3–1.4 эВ) подтверждает вывод, сделанный выше на основе сравнения кинетик, полученных с помощью возбуждающих импульсов с длинами волн 400 и 800 нм. А именно, после установления равновесия в электронной подсистеме возбужденные лазерным импульсом носители заряда оказываются в состояниях, отстоящих не далее чем на 1.5 эВ (1.4 эВ, если пользоваться данными широкополосного зондирования) от уровня Ферми.

Необходимо особо отметить, что начавшееся сразу после возбуждения движение атомов висмута к новому положению равновесия (первая половина периода колебаний, время задержки от 0 до 250 фс) на всех длинах волн приводит к увеличению коэффициента отражения. Вместе с гладкой зависимостью амплитуды осцилляций от длины волны это можно объяснить, если предположить, что когерентные колебания атомов модулируют проводимость кристалла или, другими словами, количество электронов в зоне проводимости. В соответствии с общепринятой моделью зонной структуры висмута [19] электроны проводимости находятся в точке L в непосредственной близости от уровня Ферми. Поэтому изменение взаимного расположения точки L и уровня Ферми за счет «внутренней» деформации когерентными фононами будет приводить к изменению концентрации свободных электронов в кристалле, а значит и коэффициента отражения, слабо зависящего от длины волны в области 400–900 нм. При этом минимум в спектральной зависимости амплитуды может быть связан с тем, что его положение (около 2 эВ) примерно совпадает с энергиями переходов $L_a(4) - L_s(6)$ и $L_s(6) - L_a(8)$ (цифры в скобках обозначают номер зоны) [20], конечное и начальное состояния которых лежат в точке L в зоне проводимости, модулируемой когерентными фононами. Отметим, что увеличить число носителей в зоне проводимости можно не только путем деформации кристаллической решетки, но и действием лазерного импульса. Во втором случае избыток электронов в точке L создается в результате прямых оптических переходов или посредством электрон-электронных релаксационных процессов. При этом изменение спектра отражения должно иметь тот же вид, что и зависимость амплитуды колебаний от длины волны зондирования. Таким образом, предполагая время жизни неравновесных носителей заряда вблизи точки L достаточно большим, можно объяснить в рамках изложенной модели сходство спектральных зависимостей $A(\lambda)$ и $\sigma_3(\lambda)$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные с помощью фемтосекундного широкополосного зондирования, свидетельствуют о том, что непосредственно после возбуждения лазерным импульсом в висмуте присутствуют по меньшей мере три группы неравновесных электронов, характер взаимодействия которых с кристаллической решеткой существенно различен. Первая группа характеризуется наибольшей скоростью релаксации, происходящей за 1 пс. Эти электроны, по всей видимости, сильно связаны с фононной модой A_{1g} , а их концентрация определяет равновесную координату, а также кривизну потенциальной поверхности для атомов висмута в данный момент времени. Обнаружено, что релаксация электронов второй группы приводит к нагреву кристалла, происходящему за характерное время 7 пс. Изменение температуры за счет этого процесса составляет приблизительно 90 К. Используя это значение, а также предполагая отсутствие заметной диффузии тепла вглубь образца за время нагрева (20–30 пс), можно показать, что на увеличение температуры кристалла идет значительная часть энергии возбуждающего импульса. Учитывая тот факт, что в висмуте присутствуют также носители заряда с временем жизни порядка 1 нс, можно сделать вывод о том, что доля электронов, наличие которых вызывает когерентные колебания, может быть достаточно мала. Таким образом, использование для описания возбужденного состояния висмута полного числа возбужденных электронов является некорректным. Строго говоря, неприменимой оказывается и двухтемпературная модель, так как электронам, распределенным по разным зонам, нельзя приписать определенную температуру, а процесс передачи энергии кристаллической решетке в данном случае происходит в несколько этапов.

Помимо исследования электронной релаксации в данной работе также измерена зависимость амплитуды колебаний в фотоиндуцированном отклике висмута от длины волны. Высказано предположение о том, что когерентные колебания атомов симметрии A_{1g} изменяют коэффициент отражения висмута посредством модуляции положения края зоны проводимости (вблизи точки L). Кроме этого, анализ полученных данных показал, что состояния возбужденных электронов отстоят от уровня Ферми не далее чем на 1.4 эВ. Поэтому, чтобы обнаружить особенности, связанные с сильным электрон-фононным взаимодействием, а также определить состояния, в которых находятся

возбужденные электроны висмута, необходимо провести времязрешенные измерения в ближней ИК-области длин волн.

Авторы выражают благодарность Ю. Е. Лозовику и А. Г. Степанову за ценные обсуждения. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16186, 07-02-00148).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Dhar, J. A. Rogers, and K. A. Nelson, *Chem. Rev.* **94**, 157 (1994).
2. H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng et al., *Phys. Rev. B* **45**, 768 (1992).
3. А. А. Мельников, О. В. Мисочко, С. В. Чекалин, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 148 (2009).
4. D. M. Fritz, D. A. Reis, B. Adams et al., *Science* **315**, 633 (2007).
5. M. F. DeCamp, D. A. Reis, P. H. Bucksbaum et al., *Phys. Rev. B* **64**, 092301 (2001).
6. О. В. Мисочко, М. В. Лебедев, *ЖЭТФ* **136**, 931 (2009).
7. O. V. Misochko, M. Hase, K. Ishioka et al., *Phys. Rev. Lett.* **92**, 197401 (2004).
8. О. В. Мисочко, Р. Лу, М. Хасе и др., *ЖЭТФ* **131**, 275 (2007).
9. P. B. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1460 (1987).
10. M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* **133**, A1685 (1964).
11. A. Q. Wu and X. Xu, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 251111 (2007).
12. D. Boschetto, E. G. Gamaly, A. V. Rode et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027404 (2008).
13. E. D. Murray, D. M. Fritz, J. K. Wahlstrand et al., *Phys. Rev. B* **72**, 060301 (2005).
14. L. A. Falkovsky, E. G. Mishchenko, *ЖЭТФ* **115**, 149 (1999).
15. M. Hase, M. Kitajima, S. Nakashima et al., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 067401 (2002).
16. E. S. Zijlstra, L. L. Tatarinova, and M. E. Garcia, *Phys. Rev. B* **74**, 220301 (2006).
17. P. Y. Wang and A. L. Jain, *Phys. Rev. B* **2**, 2978 (1970).
18. P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, Berlin (2005), p. 133.
19. S. Golin, *Phys. Rev.* **166**, 643 (1968).
20. В. С. Эдельман, *УФН* **123**, 257 (1977).