

ЗАВИСИМОСТЬ АМПЛИТУДЫ КОГЕРЕНТНЫХ ФОНОНОВ СУРЬМЫ ОТ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА

*О. В. Мисочко**

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

Поступила в редакцию 8 марта 2016 г.

Методом накачки-зондирования фемтосекундными лазерными импульсами исследованы когерентные оптические A_{1g} - и E_g -фононы сурьмы. Показано, что при изменении длительности импульса накачки и неизменной длительности зондирующего импульса амплитуды когерентных фононов обеих симметрий экспоненциально уменьшаются с ростом длительности импульса. Установлено, что скорость спада амплитуды для полносимметричных A_{1g} -фононов, имеющих большую частоту, превышает скорость уменьшения амплитуды дважды вырожденных E_g -фононов, а частоты и времена жизни когерентных фононов обеих симметрий не зависят от длительности импульса накачки. На основе полученных данных обсуждается возможность разделения динамического и кинематического вкладов в механизм генерации когерентных фононов.

DOI: 10.7868/S0044451016080149

1. ВВЕДЕНИЕ

Продолжающийся прогресс лазерных технологий сделал возможным уменьшение длительности лазерного импульса до фемтосекундного (10^{-15} с) диапазона, открыв тем самым новые перспективы исследований, позволившие изучать динамику кристаллической решетки в реальном времени. Фононы, возбужденные сверхкороткими световыми импульсами и представляющие собой сфазированные колебания кристаллической решетки, обычно называются когерентными. Поскольку длительность возбуждающего импульса меньше обратной частоты фонона, реализуется сфазированность колебаний, приводящая к высокой степени временной и пространственной когерентности, которая кардинально отличает их от тепловых фононов. Такие когерентные фононы наблюдаются в диэлектриках, полупроводниках и металлах [1–3], что позволяет визуализировать движение атомов решетки и манипулировать их динамикой.

Для прозрачных кристаллов механизм генерации когерентных решеточных возбуждений фоно-

менологически описывается в терминах внутриимпульсного вынужденного комбинационного рассеяния света (impulsive stimulated raman scattering [1]), тогда как для непрозрачных сред реализуется механизм смещения (displacive excitation of coherent phonons [4]). В рамках первой модели сверхкороткий лазерный импульс, ширина спектра которого порядка или больше частоты фонона, приводит к когерентному колебанию кристаллической решетки вещества на любой из комбинационно-активных колебательных мод, которая возбуждается динамически, а вынуждающей силой являются множественные пары компонент электромагнитного поля, разнесенных на частоту фонона [1]. В модели смещения, позволяющей описать когерентное возбуждение только полносимметричных фононов, возникновение осцилляций объясняется тем, что импульс накачки, приводя к увеличению концентрации носителей, меняет экранировку, что имеет своим следствием изменение равновесных межъядерных расстояний. Поскольку при этом атомы решетки оказываются на склоне межатомного потенциала, они начинают движение к новому, смещенному, положению равновесия. Возбуждение в модели смещения [4] имеет кинематический характер, так как атомы начинают движение с нулевой скоростью и, вследствие своей инерции, продолжают движение и по-

* E-mail: misochko@issp.ac.ru

сле достижения нового положения равновесия, приводя к осцилляциям отражения зондирующего излучения.

Различия между двумя вышеупомянутыми моделями обусловлены различной природой промежуточных электронных состояний, принимающих участие в генерации когерентных фононов [5]. Действительно, теоретически было показано, что различие между сценариями механизма смещения и рамановского механизма заключается в различных вкладах виртуальных и реальных оптических переходов в движущую силу, что и было экспериментально продемонстрировано для случая полуметаллов [5–8] и топологического изолятора [9]. В этих кристаллах полносимметричные фононы, возбуждение которых идет через реальные (долгоживущие) электронные состояния, генерируются кинематически за счет механизма смещения, который оказывается идентичен резонансному рамановскому рассеянию (в этом случае время жизни промежуточного состояния много больше обратной частоты фононной моды). Фононы низкой симметрии, генерация которых идет через виртуальные (короткоживущие) состояния, возбуждаются динамически за счет неупругого рассеяния света, для которого время жизни электронного состояния меньше обратной частоты фонона.

Эта попытка объединить механизм внутриимпульсного вынужденного комбинационного рассеяния света с механизмом смещения в рамках единой модели резонансного неупругого рассеяния [5–8] является весьма привлекательной, хотя дебаты о возможности объединить кинематическое и динамическое возбуждение в рамках единой модели не утихают [3, 9–12]. Поэтому естественный интерес вызвала недавно появившаяся теоретическая работа [13], в которой содержится утверждение, что кинематический и динамический вклады можно легко и надежно разделить по зависимости когерентной амплитуды от длительности импульса накачки. В случае кинематического возбуждения, которое авторы работы [13] определяют как «ударное» поглощение (impulsive absorption), когда когерентность решетки реализуется в возбужденном электронном состоянии, зависимость когерентной амплитуды A от длительности импульса τ ,

$$A \propto \exp\left(-\frac{\tau^2 \Omega^2}{4}\right) \int_0^{\tau \Omega / 2\sqrt{2}} \exp(t^2) dt, \quad (1)$$

имеет явно выраженный максимум при длительности возбуждения, несколько большей половины периода фонона $1/2\Omega$, резко убывая при больших и

меньших длительностях. Это контрастирует с зависимостью динамического вклада, который описывается экспоненциально убывающей с ростом длительности импульса накачки функцией

$$A \propto \exp\left(-\frac{\tau^2 \Omega^2}{4}\right). \quad (2)$$

Целью данной работы является изучение зависимости амплитуды когерентных A_{1g} - и E_g -фононов сурьмы от длительности сверхкороткого импульса возбуждения, которое позволит проверить истинность выводов работы [13]. Последнее возможно, поскольку когерентные A_{1g} -фононы сурьмы генерируются кинематически, тогда как E_g -фононы — динамически, о чем свидетельствуют их начальные фазы (косинусоидальная в первом случае, и синусоидальная во втором [14]).

2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ И ЗОННАЯ СТРУКТУРА СУРЬМЫ. ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Сурьма является модельным объектом для исследований когерентной динамики решетки [3, 5]. Именно когерентные фононы сурьмы [15, 16] (наряду с другим полуметаллом — висмутом) инициировали создание модели смещения [4], а чуть позднее были использованы для обоснования унифицированной теории (двухтензорная модель [7]) генерации когерентных фононов. Это во многом обусловлено хорошо известным электронным и фононным спектрами [17, 18] и достаточно большими амплитудами решеточных смещений, несмотря на то, что рамановские поляризуемости фононных мод Sb не очень велики.

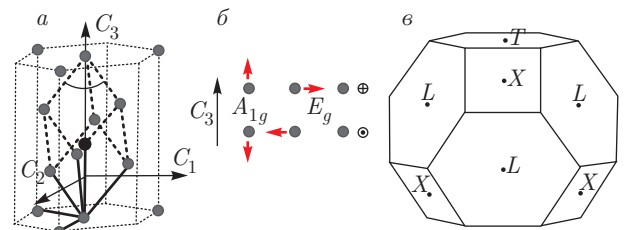


Рис. 1. а) Схема ромбоэдрической структуры сурьмы вместе с гексагональной элементарной ячейкой. C_1 , C_2 и C_3 — соответственно биссекторная, бинарная и тригональная оси. Центр инверсии находится в начале координатной сетки. б) Схематическая картина смещения атомов для мод комбинационно-активных фононов. в) Зона Бриллюэна сурьмы

Сурьма кристаллизуется в структуре $A7$ с двумя атомами в примитивной ромбоэдрической ячейке (симметрия D_{3d}^5 или $R\bar{3}m$) [17, 18] с параметрами решетки 0.4301 нм, 1.1222 нм и $\alpha = 57.108^\circ$. Эта структура, как и в случае висмута [17], возникает в результате растяжения простой кубической решетки вдоль одной из пространственных диагоналей, сопровождаемого относительным сдвигом двух соседних подрешеток. Подобная деформация может быть представлена в виде внутреннего (или пайерлсова) и тригонального сдвигов, первый из которых смещает через одну плоскости (111) кубической структуры в направлении [111], а второй соответствует проскальзыванию плоскостей относительно друг друга, приводя к уменьшению тригонального угла α (в кубической структуре $\alpha = 60^\circ$), см. рис. 1а.

Поскольку сурьма является элементом V группы, в случае кубической решетки она должна быть металлом. Внутренний сдвиг, приводя к удвоению объема элементарной ячейки, делает ее диэлектриком, тогда как тригональный сдвиг ответственен за переход диэлектрик–полуметалл [19]. Поверхность Ферми ромбоэдрической сурьмы состоит из трех электронных и одного дырочного эллипсоидов, при этом экстремумы зоны проводимости находятся в L -точке зоны Бриллюэна.

Из шести фононов сурьмы оптические фононы A_{1g} и E_g являются комбинационно-активными. К настоящему времени они были детально исследованы как в частотной области методом спонтанного рамановского рассеяния при варьировании температуры [20], давления [21] и резонансных условий [20, 22, 23], что позволило провести сравнение с теоретическими расчетами динамики решетки [24], так и во временной области с использованием метода накачки-зондирования фемтосекундными лазерными импульсами [3, 5–8, 25–29]. Рамановские тензоры комбинационно-активных мод имеют вид

$$A_{1g} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} E_g \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Из данных спонтанного комбинационного рассеяния следует, что матричные элементы удовлетворяют неравенству $b > a > c \approx d$. Изучение резонансных свойств рамановского рассеяния в сурьме [20] показало, что в рассеянии полносимметричными и два-

жды вырожденными фононами доминирует двухзонный вклад, а отношение рамановских поляризуемостей, задаваемое квадратами матричных элементов, постоянно во всем видимом диапазоне спектра.

Считается, что оптическое возбуждение в видимой области происходит в широкой области зоны Бриллюэна и не ограничивается высокосимметричными точками зоны [20, 30]. Полносимметричный A_{1g} -фонон ромбоэдрической сурьмы, имеющий частоту 4.52 ТГц при комнатной температуре, образуется противофазными смещениями атомов вдоль диагонали, относительно которой происходит пайерлсова деформация. Он модулирует внутренний сдвиг и, в недеформированной кубической решетке, соответствует продольной акустической моде R -точки зоны Бриллюэна. Тогда как в случае дважды вырожденных фононов, имеющих частоту 3.53 ТГц, противофазное движение пары атомов реализуется в базисной плоскости (этот фонон происходит из поперечной акустической моды R -точки зоны Бриллюэна кубической решетки), см. рис. 1б.

В данной работе изучение когерентных фононов проводилось для базисной плоскости, полученной сколом кристалла Sb перпендикулярно тригональной оси. Для проведения оптических измерений в диапазоне температур жидкого азота образцы помещались в оптический криостат. Все эксперименты проводились при фиксированной температуре $T = 90$ К. Для исследования использовалась фемтосекундная лазерная установка, состоящая из генератора фемтосекундных импульсов на титанате сапфира (длина волны $\lambda = 800$ нм, длительность импульса $\tau = 35$ фс). Измерения осуществлялись с использованием сверхкоротких импульсов малой энергии в вырожденной схеме накачки-зондирования в диапазоне временных задержек от -2 до 20 пс. Оба пучка (накачка и зондирование) фокусировались ахроматическими линзами в пятна диаметром 0.1 и 0.05 мм, различающиеся размеры которых позволяли минимизировать эффекты неоднородности возбуждения. Средние мощности накачки и зондирования составляли соответственно 80 и 5 мВт.

В экспериментах использовалась геометрия возбуждения с электрическим вектором лазерного импульса перпендикулярным тригональной оси сурьмы. Поляризация излучения накачки, всегда направленная вдоль биссекторной оси, была ортогональна поляризации зондирующего излучения. При изотропном детектировании поляризационный анализ зонда не проводился, а экспериментальная информация получалась в виде нормированных разностных коэффициентов отражения R кристалла,

измеренных в различные моменты времени до и после возбуждения кристалла:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R(t) - R_0(t < 0)}{R_0(t < 0)}.$$

В этом случае детектируются комбинационно-активные моды, которые имеют ненулевые диагональные элементы рамановского тензора.

При анизотропном детектировании, необходимом для регистрации когерентных фононов низкой E_g -симметрии, измерялась разность двух ортогональных по поляризации компонент, $(\Delta R_x - \Delta R_y)/R_0$. В этом случае вклад полностью симметричных мод должен отсутствовать, так как диагональные компоненты A_{1g} -тензора совпадают по величине. Для варьирования длительности лазерного импульса накачки использовался оптический формирователь [31], позволяющий модулировать амплитуду и фазу спектра импульса возбуждения, меняя тем самым его длительность, тогда как импульс зондирования всегда оставался спектрально-ограниченным с длительностью 35 фс.

Измерения в частотной области осуществлялись при помощи рамановского спектрометра (Microdil-28) в геометрии обратного рассеяния. Спектры получали при возбуждении излучением гелий-неонового лазера ($\lambda = 632.8$ нм). Использовались ахроматический длиннофокусный объектив с увеличением 50 \times , решетка 1800 линий/мм, а ширины щелей обеспечивали спектральное разрешение лучше 1 см⁻¹. Лазерный луч был линейно поляризован, и его поляризация относительно кристаллографических осей контролировалась полуволновой пластинкой. Регистрация спектров осуществлялась многоканальным CCD-детектором, работающим при охлаждении жидким азотом. Более подробно детали экспериментов в частотной и временной областях можно найти в работах [3, 9, 31, 32].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Перед проведением изучения когерентной динамики сурьмы свежий скол кристалла был исследован в частотном диапазоне методом комбинационного рассеяния света. На рис. 2 показаны типичные поляризованные (VV) и деполаризованные (VH) спектры рамановского рассеяния, полученные при $T = 90$ К, из которых следует, что линия 4.61 ТГц соответствует полностью симметричной A_{1g} -моду, а линия 3.48 ТГц — дважды вырожденной E_g -моду.

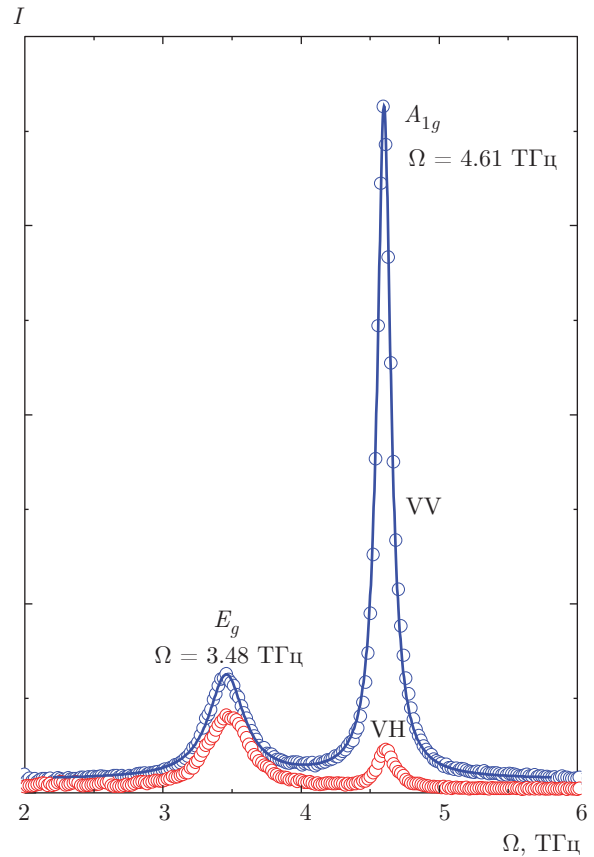


Рис. 2. Поляризованный (VV) и деполаризованный (VH) рамановские спектры сурьмы. Символы — экспериментальные точки, сплошная линия для поляризованного спектра — наилучшая аппроксимация лоренцевыми контурами

Неполное подавление полностью симметричной моды в деполаризованном спектре, скорее всего, обусловлено «утечкой» поляризации из-за большой числовой апертуры объектива и/или неточностями ориентации кристалла. Интегральная интенсивность полностью симметричной A_{1g} -моды в поляризованном спектре превышает интегральную интенсивность моды низкой симметрии примерно в 6 раз. Это свидетельствует о том, что рамановские поляризуемости мод в сурьме соотносятся как $a^2 \approx 6c^2$ (см. выражение (3)). Спектры, снятые в различных точках скола, были практически неразличимы, что указывает на хорошую однородность кристалла.

На рис. 3 показаны типичные оптические отклики при возбуждении и последующем зондировании сурьмы фемтосекундными импульсами, полученные при изотропном и анизотропном детектировании. В первом случае видим, что возбужденное электронное состояние, реализуемое в течение нескольких со-

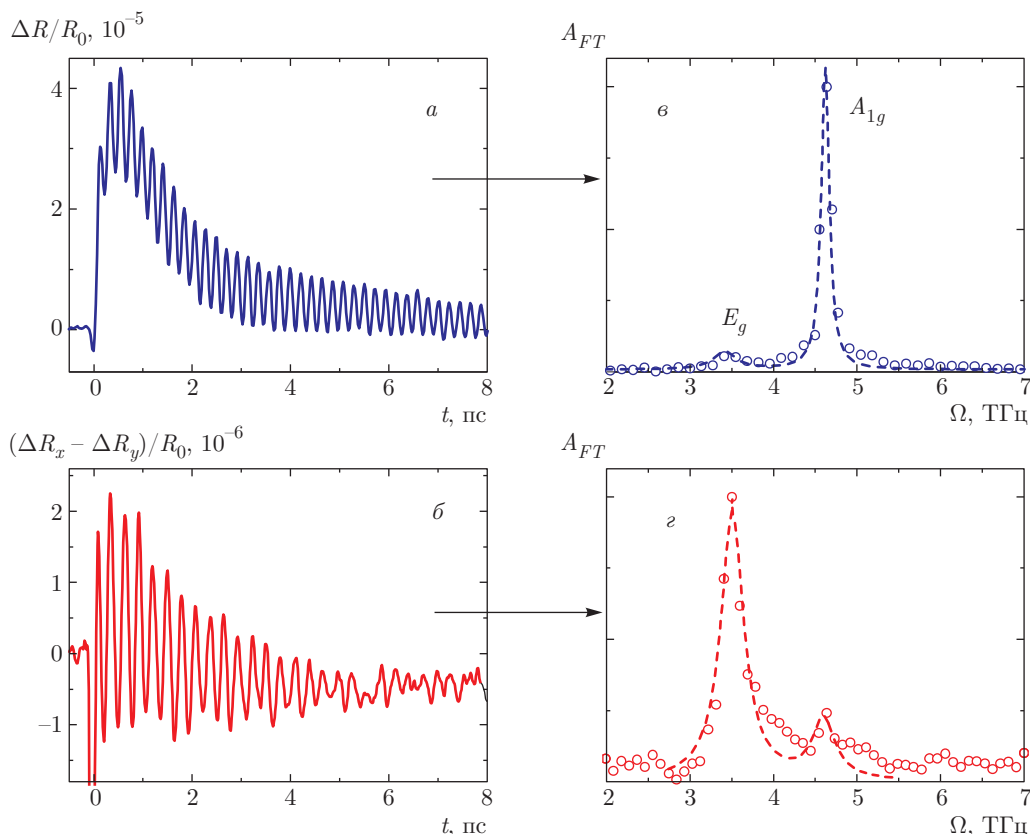


Рис. 3. Временные зависимости фотоиндуцированных сигналов отражения при изотропном (а) и анизотропном (б) детектировании, а также амплитудные фурье-спектры когерентного отклика (в,г): символы — экспериментальные точки, штриховые линии — наилучшие аппроксимации лоренцевыми контурами

тен фемтосекунд, релаксирует к равновесному состоянию за времена порядка 2–3 пс. На эту электронную релаксацию наложены быстрые осцилляции, порождаемые возбуждением когерентных оптических фононов. Из соотношения амплитуд релаксационного и когерентного сигналов вблизи нулевой задержки следует, что вклады электронов и фононов соизмеримы, хотя первый, несомненно, доминирует, что совпадает с данными предыдущих исследований [14, 28]. Вблизи нулевых задержек существует отрицательный провал, впервые зарегистрированный в висмуте [33]. Начальная отрицательная полярность сигнала фотоиндуцированного отражения позже наблюдалась и в сурьме [14] и объяснялась динамическим вкладом, тогда как попытка найти альтернативное объяснение была предпринята в работах [29, 34]. Величина отрицательного провала зависела от длительности импульса возбуждения, но слабее, чем от температуры. Результаты фурье-анализа когерентных осцилляций, приведенные на рис. 3в, свидетельствуют о том, что основной когерентный вклад дают полностью симметричные

A_{1g} -фононы.

При анизотропном детектировании, типичные данные которого показаны на рис. 3б, долгоживущий релаксационный вклад практически отсутствует, что позволяет сделать вывод о полной симметрии электронного вклада, доминирующего при изотропном детектировании. Однако вблизи нулевых задержек возникает отрицательный короткоживущий провал, амплитуда которого значительно превышает когерентный вклад. Фурье-анализ когерентных осцилляций, результаты которого приведены на рис. 3г, указывает, что основной вклад в когерентную динамику в этом случае дают дважды вырожденные E_g -фононы. Сравнение полученных результатов изотропного и анизотропного детектирования с поляризованными и деполаризованными спектрами спонтанного рамановского рассеяния, представленными на рис. 2, показывает, что положения фоновых пиков, получаемых из измерений во временной и частотной областях, совпадают в пределах точности измерений.

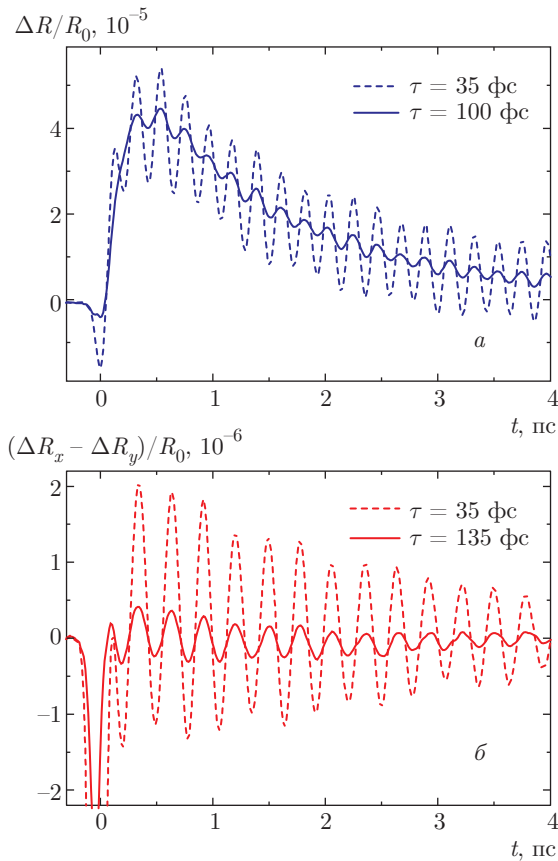


Рис. 4. Временные зависимости фотоиндуцированных сигналов отражения при изотропном (а) и анизотропном (б) детектировании при двух различных длительностях τ импульса накачки. Заметим, что большая длительность импульса накачки выбиралась близкой к половине периода осцилляций той симметрии, которая доминирует при данном типе детектирования

Для того чтобы определить параметры когерентных осцилляций, экспериментально полученная кинетика фотоиндуцированного отражения аппроксимировалась двумя затухающими синусоидами и парой экспоненциальных функций, описывающих времена нарастания τ_2 и спада τ_1 амплитуды B релаксационного сигнала:

$$\frac{\Delta R(t)}{R_0} = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \sin(\Omega_i t + \phi_i) + B \left[\exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \right]. \quad (4)$$

Здесь амплитуды A_i , частоты Ω_i , времена жизни τ_i и начальные фазы ϕ_i когерентных фононов различной симметрии задавались нижним индексом i .

Типичное разложение экспериментального сигнала, полученного при изотропном детектировании, на релаксационную и когерентные компоненты иллюстрирует рис. 4а. На рис. 4б показано разделение когерентного отклика на вклады различной симметрии. Отметим, что последнее разделение свидетельствует о том, что начальные фазы когерентных фононов различной симметрии сдвинуты на $\pi/2$ (см. рис. 4б), что согласуется с данными работы [14]. Синусоидальный характер осцилляций низкой симметрии указывает на их динамическое возбуждение, происходящее за счет вынужденного внутриимпульсного рамановского рассеяния, что контрастирует с косинусоидальной фазой полносимметричных A_{1g} -осцилляций, механизм возбуждения которых кинематический (механизм смещения). Для сравнения на рис. 5 показано разложение когерентного сигнала, полученного при анизотропном детектировании, на вклады дважды вырожденных E_g - и полносимметричных A_{1g} -фононов.

Чтобы отследить зависимость когерентных осцилляций от длительности импульса накачки, были сняты кинетики фотоиндуцированного отражения при различных длительностях возбуждающего импульса, варьировавшихся в диапазоне 35–180 фс. Уже из экспериментально полученных кинетик, типичные примеры которых приведены на рис. 6, видно, что увеличение длительности возбуждения ведет к уменьшению когерентной амплитуды как при изотропном, так и при анизотропном детектировании. Поскольку в последнем случае мы имеем дело в основном с фононами низкой симметрии, механизм генерации которых кинематический [14], полученные данные опровергают вывод работы [13] о том, что зависимость когерентной амплитуды для резонансной рамановской модели имеет колоколообразную форму с максимумом при длительностях импульса возбуждения, близких к половине периода фонона. Следует отметить такой интересный факт, что релаксационный вклад полной симметрии остается практически неизменным при уменьшении длительности импульса накачки, что приводит к значительному увеличению амплитуды когерентной полносимметричной A_{1g} -моды.

Результаты для когерентных амплитуд, полученных с помощью описанной выше аппроксимации соотношением (4), для полносимметричных и дважды вырожденных мод показаны на рис. 7. Параметры полносимметричных A_{1g} -фононов определялись из данных изотропного детектирования, тогда как для дважды вырожденных E_g -мод использовалось анизотропное детектирование, в котором они доминируют в когерентном отклике. Следует отметить, что определенные из данных изотропного детектирования параметры E_g -фононов имеют аналогич-

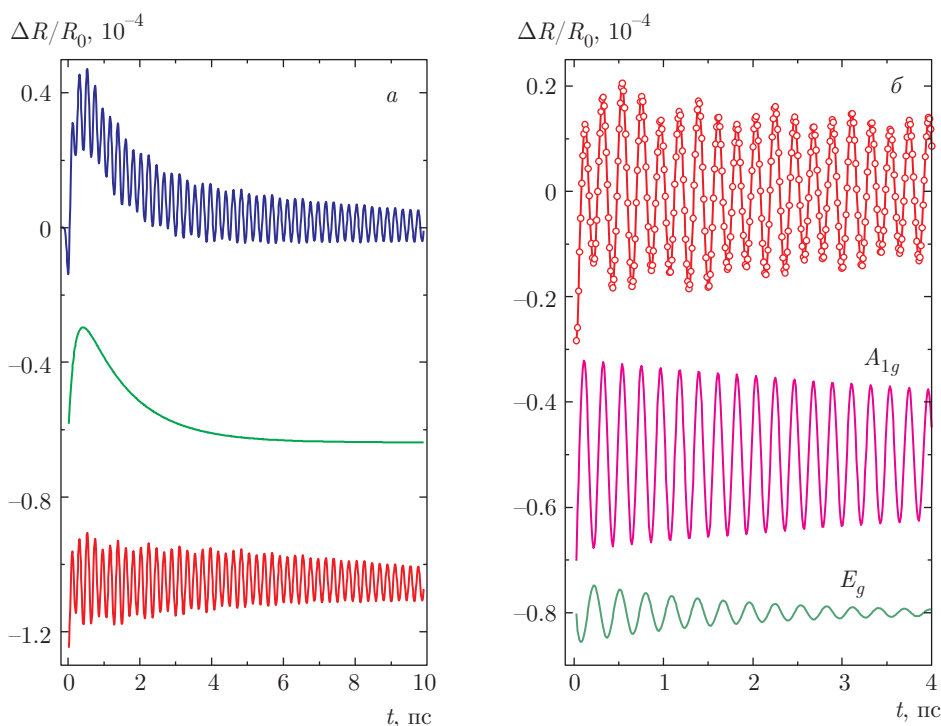


Рис. 5. *а)* Разложение сигнала фотоиндуцированного отражения при изотропном детектировании на релаксационную и когерентную части, сдвинутые по оси ординат для удобства восприятия. *б)* Разложение когерентной части сигнала на полностью симметричный A_{1g} и низкосимметричный E_g вклады. Символы — экспериментальные точки, линия — наилучшая аппроксимация результатов двумя демпфированными гармоническими функциями A_{1g} и E_g

ные зависимости от длительности возбуждения, однако их точность меньше, чем в случае анизотропных данных. Оценки параметров когерентных осцилляций из фурье-преобразованных сигналов также дают сходные зависимости.

Из полученных результатов, представленных на рис. 7, следует, что когерентные амплитуды полностью симметричных и дважды вырожденных фононов экспоненциально убывают с ростом длительности возбуждения. Характерное время спада, определяемое аппроксимацией зависимости экспоненциальной функцией $e^{-t/\tau}$, примерно совпадает с четвертью периода возбуждаемого фонона, т. е. спад для полностью симметричной A_{1g} -моды происходит быстрее, чем для моды низкой симметрии. Действительно, время спада для полностью симметричных осцилляций, имеющих период 217 фс, составляет 53 фс, тогда как для осцилляций низкой симметрии с периодом 287 фс, уменьшение амплитуды происходит с характерным временем 71 фс. Интересно отметить, что для когерентных A_{1g} -фононов большой амплитуды, возбуждаемых при помощи регенеративного усилителя в висмуте и сурьме [25], соотношение времени спада и частоты фонона является таким же.

Частоты и скорости затухания (обратно пропорциональные временам жизни) когерентных фононов обеих симметрий не зависят от длительности импульса, что иллюстрируется рис. 8. Отметим, что, для данной интенсивности накачки для обеих мод не наблюдался чирп частоты, который возникает при больших плотностях возбуждения [3]. Отсутствие зависимости времени жизни от длительности возбуждения свидетельствует о том, что дефазировка и энергетическая релаксация когерентных фононов полностью определяются температурой решетки, которая контролирует число тепловых фононов. Это согласуется с выводами работы [28], в которой на основе анализа температурной зависимости показано, что расфазировка когерентных фононов происходит за счет ангармонического распада. Также в пределах точности измерений не было обнаружено изменений начальных фаз осцилляций при увеличении длительности возбуждающего импульса. Это контрастирует с предсказаниями работы [13], согласно которым фаза должна изменяться весьма существенно.

Несмотря на то что амплитуда полностью симметричных когерентных A_{1g} -фононов убывает быст-

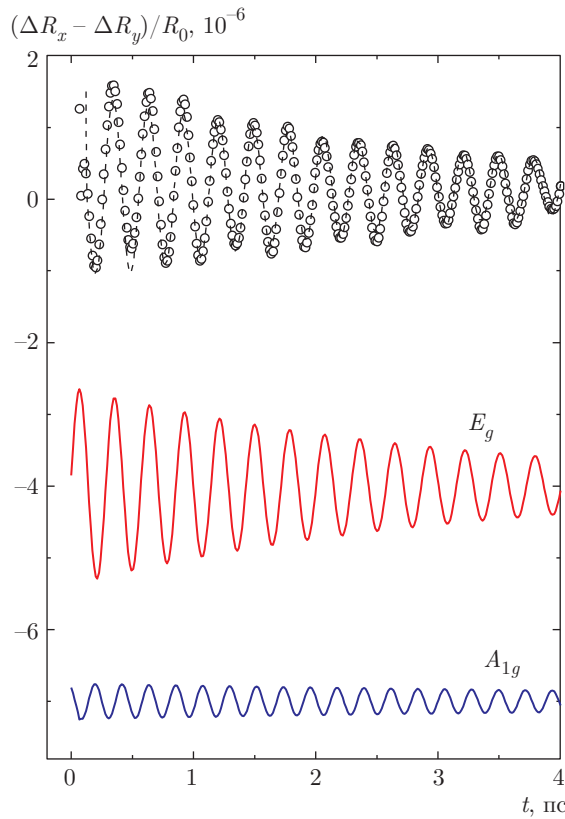


Рис. 6. То же, что на рис. 5б, при анизотропном детектировании сигнала

рее при уменьшении длительности импульса накачки, ее спад для случая безразмерной длительности импульса (нормированной на период фонона) полностью идентичен уменьшению амплитуды дважды вырожденных когерентных E_g -мод. Это иллюстрирует рис. 9, на котором приведены данные для когерентных амплитуд фононов двух симметрий в зависимости от безразмерной длительности возбуждения. Видно, что все экспериментальные точки очень хорошо укладываются на теоретическую кривую, описываемую соотношением (2), при условии, что частота в соотношении (2) является круговой. Действительно, введем новую переменную $x = \tau/T$. Тогда, как следует из (2), амплитуда A будет функцией от x . Запишем соотношение (2) в виде $A = a \exp(-bx^2)$ и найдем значения параметров, наилучшим образом аппроксимирующих экспериментальную зависимость. Для полносимметричных и низкосимметричных фононов это реализуется при $b = 9.48 \approx \pi^2$, тогда как параметр a в каждом случае соответствует максимальной амплитуде, соответствующей возбуждению лазерным импульсом, описываемым дельта-функцией. Поэтому в

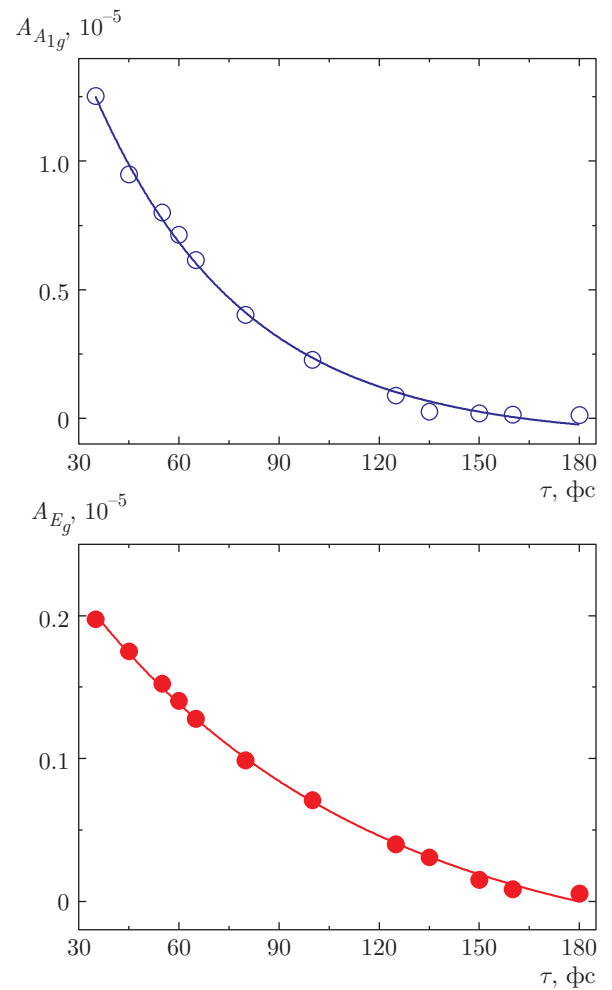


Рис. 7. Зависимости когерентных амплитуд A_{1g} - и E_g -фононов от длительности импульса накачки. Символы — экспериментальные точки, сплошные линии — наилучшая аппроксимация результатов экспоненциально спадающей функцией, которая дает характерные времена спада $\tau_{A_{1g}} = 53$ фс и $\tau_{E_g} = 71$ фс

соотношении (2) частота фонона задается формулой $\Omega = 2\pi/T$, т. е. является круговой.

Завершая экспериментальную часть, заметим, что для сравнения зависимостей когерентной амплитуды от интенсивности накачки в случаях кинематического и динамического возбуждений была проведена серия экспериментов, в которой варьировалась интенсивность накачки. Как показано на рис. 10, при увеличении средней мощности лазера и неизменной длительности импульса амплитуда когерентных осцилляций увеличивается линейно как для полносимметричных, так и для низкосимметричных мод. При этом порог по интенсивности отсутствует. Об этом свидетельствует линейная

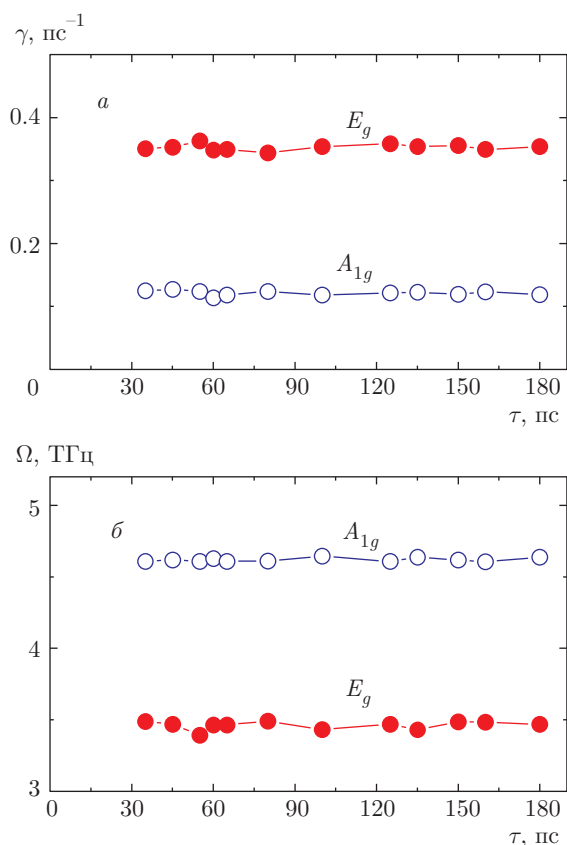


Рис. 8. Зависимости скоростей затухания (а) и частот (б) когерентных A_{1g} - и E_g -фононов от длительности импульса накачки

аппроксимация зависимости, экстраполированная к нулю и показанная штриховой линией на рис. 10. Соотношение амплитуд когерентных осцилляций полной и низкой симметрии остается неизменным для всего диапазона накачек.

Для внутриимпульсного вынужденного комбинационного рассеяния света, в отличие от стационарного вынужденного рассеяния, характерно отсутствие порога по интенсивности лазерного импульса. Это обусловлено тем, что затравочный фотон, возникающий в стационарном случае за счет спонтанного процесса, для внутриимпульсного рассеяния изначально присутствует в возбуждающем импульсе. Однако и «ударное» поглощение (как одно- так и двухфотонное) имеет порог только по энергии фотонов, но линейно по интенсивности возбуждения. Поэтому различить вклады динамического и кинематического возбуждений в когерентную амплитуду в зависимости от интенсивности накачки не удастся, по крайней мере для небольших плотностей возбуждения, использованных в данной работе.

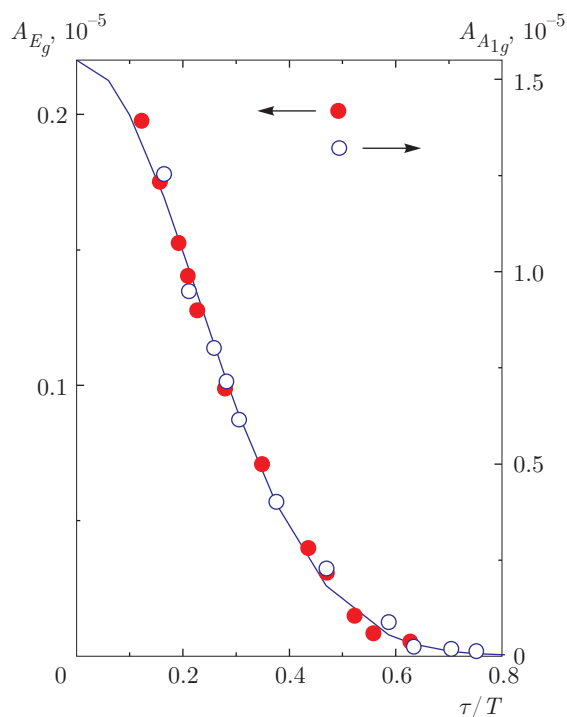


Рис. 9. Зависимости когерентных амплитуд A_{1g} - и E_g -фононов от безразмерной длительности импульса накачки. Символы — экспериментальные точки, сплошная линия — наилучшая аппроксимация зависимости полностью симметричных амплитуд

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Попытаемся разобраться, какие факторы, приводящие к идентичным зависимостям амплитуд когерентных фононов, генерируемых различными механизмами, от длительности импульса возбуждения не учтены в работе [13]. Для начала заметим, что принципиальная разница между кинематическим и динамическим возбуждениями когерентных фононов заключается в том, какая величина изменяется при взаимодействии сверхкороткого лазерного импульса с кристаллом. Предположим, что изначально атомы покоятся, находясь в минимуме потенциала. Если атомы решетки в результате «ударного» возбуждения приходят в движение, которое происходит в неизменном потенциале, то энергия поступает в систему за счет кинетической энергии атомов. Если «удар» принимает потенциал, в котором находятся атомы, то мы имеем дело с изменением потенциальной энергии, которая определяется распределением электронной плотности в кристалле. При заданном импульсе воздействия направления движения атомов в неизменном и смещенном потенциалах различны. В неизменном потенциале атомы начинают

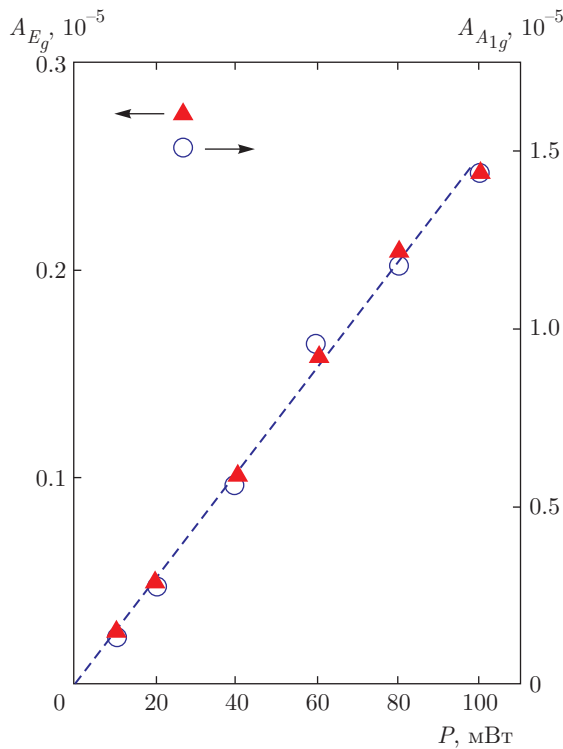


Рис. 10. Зависимости амплитуд A_{1g} - и E_g -фононов от средней мощности возбуждающего лазера при фиксированной длительности импульса. Символы — экспериментальные точки, штриховая линия — линейная аппроксимация, экстраполированная к началу координат

движение в направлении воздействия, удаляясь от равновесной позиции, тогда как в смещенном потенциале движение происходит в направлении нового положения равновесия. Именно эта разница, по мнению авторов работы [13], приводит к измененной, относительно механизма смещения, зависимости амплитуды когерентных осцилляций от длительности воздействия при рамановском возбуждении.

Как было указано ранее [11], свести механизм смещения к резонансному рамановскому рассеянию можно только при условии объединения горячей люминесценции и рамановского рассеяния. Если в последнем случае рождение фонона возможно как до, так и после поглощения фотона, то в первом случае создание фонона происходит только вслед за поглощением фотона. Это уменьшает число возможных способов упорядочения вершин фейнмановской диаграммы, необходимой для описания акта рассеяния [35], и приводит к существенным различиям в вероятностях элементарных актов рассеяния. Рамановское рассеяние в нерезонансном случае является единым, одностадийным двухфотонным процес-

сом, тогда как горячая люминесценция (и ее аналог во временной области — механизм смещения) является двухступенчатым процессом, который существенно образом зависит от релаксации фотовозбужденных носителей [11]. Существенным различием между ними является то, что рамановский процесс определяется поперечной релаксацией, тогда как механизм смещения контролируется продольной релаксацией и реализует когерентность решеточной подсистемы за счет быстрых нерадиационных процессов [11, 36].

Расчеты в работе [13] были проведены для резонансного случая, в котором, по мнению авторов, вклад «ударного» поглощения доминирует над рамановским вкладом. Наши измерения проведены при энергии фотонов 1.6 эВ, отстроенной от максимума резонансного профиля рамановского рассеяния, расположенного при 2.2 эВ [20, 30]. При такой отстройке, согласно [13], в когерентной динамике доминирует механизм смещения. Действительно, амплитуды полносимметричных фононов значительно больше амплитуд низкосимметричных мод, возбуждаемых динамически. Однако следует заметить, что пионерские эксперименты по генерации когерентных фононов в сурьме были проведены именно для резонансного случая, в котором никаких следов дважды вырожденных E_g -фононов, возбуждаемых по рамановскому механизму, не было обнаружено [5, 6]. Кстати, именно этот факт — отсутствие низкосимметричных E_g -фононов в когерентном отклике — стимулировал создание механизма смещения [4]. Это отсутствие E_g -мод обусловлено структурой их рамановского тензора, в котором диагональные компоненты имеют различные знаки и поэтому могут компенсировать друг друга при изотропном детектировании (их вклад изменяется как $\cos 2\theta$, где θ — угол между кристаллографической осью и вектором поляризации лазерного излучения). Таким образом, механизм генерации когерентных фононов обусловлен, скорее всего, симметрией фононных мод, а не резонансными условиями и/или длительностью импульса возбуждения.

Поскольку в нашей работе длительность самых коротких импульсов была больше 30 фс, а число осцилляций электромагнитного поля превышало 10 циклов, понятие огибающей импульса, с точки зрения его физического содержания, сохраняет смысл. Поэтому использованный в работе [13] метод медленно меняющейся огибающей светового импульса должен быть адекватен поставленной задаче. Вряд ли можно ожидать, что другая форма лазерного импульса, отличная от использованной в работе [13]

гауссовой, приведет к модификации основных выводов работы (гауссовы импульсы и импульсы в форме гиперболический секанс дают практически совпадающие результаты [26]). Эксперимент, проведенный с прямоугольными лазерными импульсами для полностью симметричных когерентных фононов теллура [30], и его теоретическое описание [37] показали, что зависимость когерентной амплитуды от длительности τ импульса, нормированной на период осцилляций T , хорошо аппроксимируется кардинальным синусом

$$\text{sinc} \frac{\tau}{T} = \frac{\sin(\pi\tau/T)}{\pi\tau/T}.$$

Однако и в этом случае при значениях аргумента, меньших единицы, функция монотонно убывает и никакого максимума при промежуточных значениях аргумента не реализуется. Более того, относительно недавнее исследование показало, что максимальная когерентная амплитуда фонона, вне зависимости от механизма возбуждения, возникает при спектрально-ограниченном импульсе и убывает при любой форме более узкого спектра [38].

Возможно причины расхождения теории и эксперимента следует искать в некорректном учете времени жизни электронного состояния, в котором происходит генерация решеточной когерентности. Действительно, вынуждающая сила дается сверткой лазерного импульса с временем жизни электронного состояния, в котором реализуется генерация когерентных фононов. В случае кинематического возбуждения это может быть описано ступенчатой функцией, уширенной длительностью импульса, и до тех пор, пока время жизни много больше обратной частоты фонона, вынуждающая сила слабо зависит от времени жизни электронного состояния. Однако когда время жизни становится сравнимым с обратной частотой фонона, вынуждающая сила приобретает вид колокола, а ее величина в максимуме пропорциональна времени жизни. Поскольку как в первом, так и во втором случае когерентная амплитуда пропорциональна пиковой интенсивности возбуждающего импульса, когерентный отклик увеличивается с уменьшением длительности импульса при его неизменной энергии. Эта картина, скорее всего, соответствует двухтензорной модели генерации решеточной когерентности [7], в которой рамановские тензоры фононов в кристаллах с большим линейным поглощением различны для измерений, проводимых во временной и частотной областях. Если для прозрачного кристалла матричные

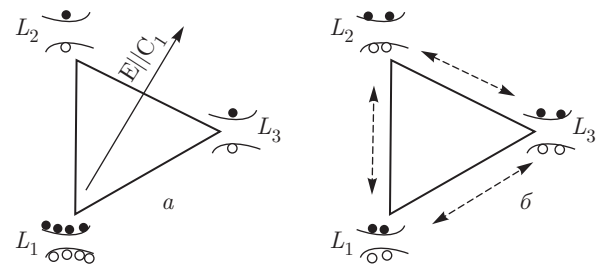


Рис. 11. Схематическое распределение электронной плотности в трех эквивалентных L -точках зоны Бриллюэна сурьмы во время (а) и после (б) воздействия сверхкороткого лазерного импульса, поляризованного вдоль биссекторной оси. Поскольку больше носителей возбуждено в точке L_1 , тригональная симметрия сразу после возбуждения нарушена (исчезает ось симметрии третьего порядка) и распределение носителей имеет E_g -симметрию. б) Быстрая релаксация импульса носителей, схематически показанная двусторонними штриховыми стрелками, восстанавливает тригональную симметрию, оставляя электронные возбуждения полной A_{1g} -симметрии

элементы стандартного рамановского тензора даются соотношением

$$\alpha_{ik}(\omega, \omega - \Omega) = \frac{d \text{Re} \varepsilon(\omega)}{d\omega} + i \frac{d \text{Im} \varepsilon(\omega)}{d\omega}, \quad (5)$$

где $\text{Re} \varepsilon(\omega)$ и $\text{Im} \varepsilon(\omega)$ — действительная и мнимая части диэлектрической функции, а ω — круговая частота электромагнитного поля, то в случае большого линейного поглощения элементы тензора имеют вид

$$\alpha_{ik}(\omega, \omega - \Omega) = \frac{d \text{Re} \varepsilon(\omega)}{d\omega} + i \frac{2 \text{Im} \varepsilon(\omega)}{\Omega}. \quad (6)$$

Поскольку для сурьмы на длине волны титан-сапфирового лазера имеем $d \text{Re} \varepsilon(\omega)/d\omega \approx 10 \text{ эВ}^{-1}$, $d \text{Im} \varepsilon(\omega)/d\omega \approx 40 \text{ эВ}^{-1}$, тогда как $2 \text{Im} \varepsilon(\omega)/\Omega \approx 400 \text{ эВ}^{-1}$ [8, 20], очевидно, что вклад второго тензора (6) значительно превышает вклад первого тензора (5). Это объясняет, почему в кристалле со стандартной (небольшой) рамановской поляризуемостью амплитуды когерентных фононов велики. Более того, двухтензорная модель [7] при должном учете времен жизни промежуточных электронных возбуждений [39] позволяет оценить сверхкороткие времена жизни и сравнить температурные зависимости временной (накачка-зондирование) и частотной (спонтанное рамановское рассеяние) областей, так как изменение температуры дает возможность варьировать время жизни промежуточного состояния.

Такое сравнение [8], основанное на сопоставлении амплитуд тепловых и когерентных фононов, было ранее проведено для кристаллов сурьмы и установило, что в сурьме время жизни промежуточных электронных состояний, ответственных за генерацию когерентных фононов низкой симметрии, поразительно мало (менее 6 фс при комнатной температуре). Это обусловлено тем, что электронные состояния E_g -симметрии, возникающие в результате поляризационной зависимости дипольных матричных элементов оптических переходов и сводящиеся к разбалансировке заселенностей электронных карманов в L -точках зоны Бриллюэна, затухают намного быстрее за счет релаксации импульса носителей, чем происходит термализация электронных возбуждений. Поэтому, после того как нарушенная дисбалансом тригональная симметрия восстановлена, электронные возбуждения могут взаимодействовать только с полносимметричными фононами (рис. 11). Следует, однако, заметить, что такое малое время жизни практически исключает резонансный характер рассеяния света, при котором время жизни промежуточного состояния с необходимостью велико [35]. Поэтому более пристального экспериментального внимания заслуживает поведение отрицательного провала вблизи нулевых задержек в зависимости от длительности импульса накачки и температуры. Дело в том, что в работе [33] этот провал был связан с нерезонансным рамановским вкладом, который сравним с вкладом механизма смещения только при малых временных задержках.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом накачки-зондирования фемтосекундными лазерными импульсами исследована генерация когерентных оптических A_{1g} - и E_g -фононов в монокристалле сурьмы. Показано, что при варьировании длительности импульса накачки при неизменной длительности зондирующего излучения амплитуды когерентных фононов экспоненциально уменьшаются с ростом длительности импульса накачки. При этом спады когерентных амплитуд в случае безразмерной длительности импульса (нормированной на период фонона) полностью идентичны для полносимметричных и дважды вырожденных фононов. С учетом того, что механизм возбуждения когерентных фононов низкой симметрии контролируется динамическим вкладом (о чем свидетельствует синусоидальный характер осцилляций), а полносим-

метричные моды возбуждаются кинематически по механизму смещения (что подтверждается косинусоидальным видом осцилляций), установлено, что утверждение работы [13] о различном характере зависимостей амплитуд от длительности импульса накачки для динамического и кинематического возбуждений не соответствует экспериментальным данным. Кроме этого, показано, что частоты, времена жизни и начальные фазы когерентных фононов обеих симметрий в пределах точности эксперимента не зависят от длительности импульса накачки. Предложено объяснение идентичных зависимостей когерентных амплитуд, определяемых спектром накачки, двухтензорной моделью [8], для которой динамический и кинематический вклады контролируются временем жизни промежуточного электронного состояния, в котором создается решеточная когерентность.

Автор признателен М. В. Лебедеву и К. Ishioka за стимулирующие дискуссии на ранних стадиях работы [25–27]. Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-42-03576-р).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Dhar, J. A. Rogers, and K. A. Nelson, *Chem. Rev.* **94**, 157 (1994).
2. T. Dekorsy, G. C. Cho, and H. Kurz, in *Light Scattering in Solids III*, ed. by M. Cardona and G. Guentherodt, Springer, Berlin (2000), pp. 169–209.
3. K. Ishioka, and O. V. Misochko, in *Progress in Ultrafast Intense Laser Science V*, ed. by K. Yamanouchi, A. Giullietti, and K. Ledingham, Springer Series in Chemical Physics, Berlin (2010), pp. 23–64.
4. H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng et al., *Phys. Rev. B* **45**, 768 (1992).
5. G. A. Garrett, T. F. Albrecht, J. F. Whitaker, and R. Merlin, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3661 (1996).
6. R. Merlin, *Sol. St. Comm.* **102**, 207 (1997).
7. T. E. Stevens, J. Kuhl, and R. Merlin, *Phys. Rev. B* **65**, 144304 (2002).
8. J. J. Li, J. Chen, D. A. Reis et al., *Phys. Rev. Lett.* **110**, 047401 (2013).
9. О. В. Мисочко, А. А. Мельников, С. В. Чекалин, А. Ю. Быков, Письма в ЖЭТФ **102**, 262 (2015).
10. N. Bloembergen, *Rev. Mod. Phys.* **71**, S283 (1999).

11. A. A. Melnikov, O. V. Misochko, and S. V. Chekalin, *Phys. Lett. A* **375**, 2017 (2011).
12. M. Bargheer, N. Zhavoronkov, J. C. Woo et al., *Phys. Stat. Sol. (b)* **243**, 2389 (2006).
13. K. G. Nakamura, Y. Shikano, and Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* **92**, 144304 (2015).
14. K. Ishioka, M. Kitajima, and O. V. Misochko, *J. Appl. Phys.* **103**, 123505 (2008).
15. T. H. Cheng, S. D. Brorson, A. S. Kazeroonian et al., *Appl. Phys. Lett.* **57**, 1004 (1990).
16. T. K. Cheng, J. Vidal, H. J. Zeiger et al., *Appl. Phys. Lett.* **59**, 1923 (1991).
17. Л. А. Фальковский, *УФН* **94**, 3 (1968).
18. V. S. Edel'man, *Adv. Phys.* **25**, 555 (1976).
19. A. B. Shick, J. B. Ketterson, D. L. Novikov, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **60**, 15484 (1999).
20. J. B. Renucci, W. Richter, M. Cardona, and E. Schön-herr, *Phys. St. Sol. (b)* **60**, 299 (1973).
21. X. Wang, K. Kunc, I. Loa et al., *Phys. Rev. B* **74**, 134305 (2006).
22. J. S. Lannin, J. M. Calleja, and M. Cardona, *Phys. Rev. B* **12**, 585 (1975).
23. M. L. Bansal and A. P. Roy, *Phys. Rev. B* **33**, 1526 (1986).
24. R. I. Sharp and E. Warming, *J. Phys. F* **1**, 570 (1971).
25. O. V. Misochko, M. V. Lebedev, K. Ishioka et al., in *Ultrafast Phenomena XVI*, ed. by P. Corkum, K. Nelson, E. Riedle, R. Schoenline, and S. DeSilvestri, Springer, Berlin (2009), pp. 229–221.
26. K. Ishioka, M. Kitajima, and O. V. Misochko, in *Ultrafast Phenomena XVI*, ed. by P. Corkum, K. Nelson, E. Riedle, R. Schoenline, and S. DeSilvestri, Springer, Berlin (2009), pp. 220–222.
27. М. В. Лебедев, О. В. Мисочко, *ФТТ* **51**, 1735 (2009).
28. M. Hase, K. Ushida, and M. Kitajima, *J. Phys. Soc. Jpn* **84**, 024708 (2015).
29. O. V. Misochko, K. Kisoda, K. Sakai, and S. Nakashima, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 961 (2000).
30. M. Cardona and D. L. Greenaway, *Phys. Rev.* **133**, A1685 (1964).
31. O. V. Misochko, M. V. Lebedev, H. Shaeffer, and T. Dekorsy, *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 406220 (2007).
32. О. В. Мисочко, М. В. Лебедев, *ЖЭТФ* **136**, 931 (2009).
33. D. Boschetto, E. G. Gamaly, A. V. Rode, et al., *Phys. Rev. Lett.* **100**, 027404 (2008).
34. O. V. Misochko, M. Kitajima, and K. Ishioka, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 029701 (2009).
35. M. Cardona and G. Guntherodt, *Light Scattering in Solids II*, Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–NewYork (1982).
36. Y. R. Shen, *Phys. Rev. B* **9**, 622 (1974).
37. D. M. Riffe and A. J. Sabbah, *Phys. Rev. B* **76**, 085207 (2007).
38. T. Shimada, C. Frischkorn, M. Wolf, and T. Kampfrath, *J. Appl. Phys.* **112**, 113103 (2012).
39. А. Л. Семенов, С. С. Моливер, *ФТТ* **56**(5), 986 (2014).