ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 621.378.325

ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В НЕЛИНЕЙНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ МЕТОДОМ БИГАРМОНИЧЕСКОЙ НАКАЧКИ

Б. А. Гришанин, В. М. Петникова, В. В. Шувалов

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Для интерпретации дисперсионных зависимостей, полученных методом бигармонической накачки в области межзонного поглощения селенида галлия, построена динамическая модель формирования четырехфотонного отклика. Процессы внутризонной электрон-фононной релаксации описываются в адиабатическом приближении с разделением фононной подсистемы на активную когерентную и шумовую релаксационную части. Построенная модель качественно объясняет данные эксперимента.

1. Введение

Интерпретация дисперсионных зависимостей, полученных методом бигармонической накачки полупроводников [1—4], в рамках традиционных марковских моделей неэффективна [5]. Развиваемый в работе подход основан на динамическом описании процесса электрон-фононного взаимодействия. Остальные процессы учитываются феноменологически в марковском приближении. В отличие от пространственно-локализованных систем [6] трансляционная степень свободы учитывается явно.

Целью настоящей работы было построение динамической модели электрон-фононной релаксации, расчет на ее основе возникающего под действием бигармонической накачки отклика и качественное сравнение теоретических и экспериментальных результатов [1, 2].

2. Динамическая модель четырехфотонного отклика

Гамильтониан полупроводника в присутствии внешнего поля представляется в виде $\hat{H}(t)=\hat{H}_c+\hat{H}_i(t)$, где $\hat{H}_c$ — гамильтониан кристалла; $\hat{H}_i$ — гамильтониан взаимодействия с внешним полем. Гамильтониан $\hat{H}_c$ в отсутствие электронно-дырочной (eh) пары совпадает с гамильтонианом $\hat{H}_0$ невозмущенной фононной подсистемы, а при наличии eh-пары имеет структуру $\hat{H}_p+\hat{H}_0+\hat{H}_f$, где $\hat{H}_f$ описывает взаимодействие eh-пары с фононами; $\hat{H}_p$ — ее гамильтониан.

В представлении взаимодействия с невозмущенным гамильтонианом $\hat{H}_c$ оператор эволюции кристалла во внешнем поле имеет вид

$$u(t)=u_c(t)\,T\exp\left\{-(i/\hbar)\int_0^t \widehat{\widetilde{H}}_i(\tau)\,d\tau\right\},$$

где $\widehat{\widetilde{H}}_i=u_c^{-1}\widehat{H}_i u_c$; $u_c=\exp\{-i\widehat{H}_c t/\hbar\}$; T — символ хронологического упорядочения. В третьем порядке теории возмущений по полю бигармонической накачки для поляризации получаем

$$\mathbf{P}=-i\mathbf{d}_+(\mathbf{k}_e)\,\mathrm{Tr}_f\{u_c(t)\,[\widehat{\Lambda}_-^{(1)}(t)\,\widehat{\rho}_f\,\widehat{\Lambda}_+^{(2)}(t)+\widehat{\Lambda}_-^{(3)}(t)\,\widehat{\rho}_f]\,u_c^{-1}(t)\}. \qquad (1)$$

Здесь

$$\widehat{\Lambda}_{-}^{(1)}(t)=(1/\hbar)\int_0^t u_c^{-1}(\tau)u_0(\tau)\,H_i^{(-)}(\tau)\,d\tau,$$

$$\widehat{\Lambda}_{+}^{(2)}(t)=(1/\hbar)^2\int_0^t d\tau_2\int_0^{\tau_2}d\tau_1\,H_i^{(+)}(\tau_1)\,u_0^{-1}(\tau_1)\,u_c(\tau_1)\,u_c^{-1}(\tau_2)\,u_0(\tau_2)\,H_i^{(-)}(\tau_2),$$

$$\widehat{\Lambda}_{-}^{(3)}(t)=(1/\hbar)^3\int_0^t d\tau_3\int_0^{\tau_3}d\tau_2\int_0^{\tau_2}d\tau_1\,u_c^{-1}(\tau_3)\,H_i^{(-)}(\tau_3)\,u_0(\tau_3)\,H_i^{(+)}(\tau_2)\,u_0^{-1}(\tau_2)\times$$

$$\times u_c(\tau_2)\,u_c^{-1}(\tau_1)\,u_0(\tau_1)\,H_i^{(-)}(\tau_1),$$

$$H_i^{(\pm)}(t)=V_0^{-1}\mathbf{d}_{\pm}(\mathbf{k}_e)\,\mathbf{E}_{1,2}\exp\{\pm i\omega_{1,2}t\}\,P_v(\mathbf{k}_e+\mathbf{k}_h-\boldsymbol{\varkappa}_{1,2}),$$

где $\mathbf{d}_{\pm}(\mathbf{k}_e)$ — вектор-столбец (строка) — недиагональный матричный элемент оператора дипольного момента электронного перехода; $\widehat{\rho}_f$, u_0 — матрица плотности и оператор эволюции невозмущенной фононной подсистемы; $H_i^{(\pm)}$ — эрмитово-сопряженные недиагональные матричные элементы гамильтониана $\hat{H}_i$; V_0 — объем ячейки; P_v — проектор на объем образца V; $\mathbf{k}_{e,h}$ — квазиимпульсы электрона и дырки; $\omega_{1,2}$, $\boldsymbol{\varkappa}_{1,2}$ — частоты и волновые векторы компонент накачки. При $V\to\infty$ сохраняется импульс и $P_V\to\delta(\mathbf{k}_e+\mathbf{k}_h-\boldsymbol{\varkappa}_i)$. Первый член в (1) описывает возбуждение электронной подсистемы в состояние с ненулевым недиагональным внутризонным элементом матрицы плотности, второй — возбуждение с участием лишь межзонных переходов. Ниже эти составляющие называются «энергетической» ($\mathbf{P}_e$) и «фазовой» ($\mathbf{P}_f$):

$$\mathbf{P}_e=-i\frac{\mathbf{d}_+}{\hbar^3}\int_{-\infty}^{t}d\tau_3\int_{-\infty}^{\tau_3}d\tau_2\int_{-\infty}^{t}d\tau_1 u_p(t-\tau_1)\,[S_e(t,\ \tau_1;\ \tau_2,\ \tau_3)\,H_i^{(-)}(\tau_1)\times$$

$$\times H_i^{(+)}(\tau_2)]\,u_p^{-1}(\tau_3-\tau_2)H_i^{(-)}(\tau_3),$$

$$\mathbf{P}_f=-i\frac{\mathbf{d}_+}{\hbar^3}\int_{-\infty}^{t}d\tau_3\int_{-\infty}^{\tau_3}d\tau_2\int_{-\infty}^{\tau_2}d\tau_1\,u_p(t-\tau_3)\,[S_f(t,\ \tau_3;\ \tau_2,\ \tau_1)\,H_i^{(-)}(\tau_3)\times$$

$$\times H_i^{(+)}(\tau_2)]\,u_p(\tau_2-\tau_1)\,H_i^{(-)}(\tau_1),$$

$$S_e(t,\ \tau_1;\ \tau_2,\ \tau_3)=\mathrm{Tr}_f\,[u_f(t,\ \tau_1)\odot\widehat{\rho}_f u_f^{-1}(\tau_3,\ \tau_2)],\tag{2}$$

$$S_f(t,\ \tau_3;\ \tau_2,\ \tau_1)=\mathrm{Tr}_f\,[u_f(t,\ \tau_3)\odot u_f(\tau_2,\ \tau_1)\,\widehat{\rho}_f],\tag{3}$$

$$u_f(t,\ \tau)=u_0^{-1}(t)\,T\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_0^{t-\tau}ds\,\widehat{H}_f(s)\right\}u_0(\tau),\tag{4}$$

где $u_p(t)=\exp\{i\widehat{H}_p t/\hbar\}$ — оператор собственной эволюции eh-пары. Супероператоры $S_{e,f}$ описывают все эффекты электрон-фононного взаимодействия; $\odot$ — символ подстановки [6].

Расчет $S_{e,f}$ проводится для $\hat{H}_f$, линейного по смещениям решетки: $\widehat{H}_f=\sum_\lambda\int d\mathbf{k}\,(A_\lambda(\mathbf{k})\,\widehat{a}_\lambda(\mathbf{k})\exp\{-i\omega_\lambda t+i\mathbf{k}\widehat{\mathbf{Q}}(t)\}+\text{э. с.})$, где $\hat{a}_\lambda$, $\omega_\lambda(\mathbf{k})$, $\mathbf{k}$ — оператор уничтожения, частота и волновой вектор фонона; λ —

индекс фононной моды; $A_\lambda(\mathbf{k})$ — параметр электрон-фононного взаимодействия; $\widehat{\mathbf{Q}}$ — оператор координаты электрона.

Использование метода бигармонической накачки предполагает регистрацию пространственной компоненты поля с волновым вектором $\varkappa_4=2\varkappa_1-\varkappa_2$. Поэтому при усреднении по фононным переменным в (2), (3) сохраняются члены, содержащие оператор сдвига квазиимпульса на $\Delta\varkappa=\varkappa_1-\varkappa_2$. Необходимый для процесса самодифракции сдвиг квазиимпульса может быть обеспечен одним, двумя и более фононами, когерентно возбуждаемыми полями $\mathbf{E}_{1,2}$. В случае параллельных поляризаций определяющим является вклад процессов с участием одного когерентного фонона. В членах многофононного разложения $S_{e,f}$ сумма импульсов остальных фононов тождественно равна нулю. Это позволяет пренебречь их влиянием на взаимодействие eh-пары с когерентным фононом и учитывать их действие как чисто фазовую релаксацию. Выделение когерентного однофононного вклада из выражений (2), (3) разбивает $S_{e,f}$ на когерентную и релаксационную части: $S_{e,f}=S_{e,f}^{(c)}S_{e,f}^{(r)}$. Когерентная полагалась равной первому члену разложения (2), (3) по параметру $A_\lambda(\mathbf{k})$:

$$S_e^{(c)}=\sum_\lambda |A_\lambda(\Delta\varkappa)|^2\hbar^{-2}\int_0^{t-\tau_1} ds_1\int_0^{\tau_3-\tau_2} ds_2 \exp\{-\gamma_\lambda|\tau_2-\tau_1+s_2-s_1|\}\times$$

$$\times[n_\lambda \exp\{i\omega_\lambda(\tau_2-\tau_1+s_2-s_1)\}+(n_\lambda+1)\exp\{-i\omega_\lambda(\tau_2-\tau_1+s_2-s_1)\}],$$

$$S_f^{(c)}=\sum_\lambda |A_\lambda(\Delta\varkappa)|^2\hbar^{-2}\int_0^{t-\tau_3} ds_1\int_0^{\tau_2-\tau_1} ds_2 \exp\{-\gamma_\lambda|\tau_3-\tau_1+s_1-s_2|\}\times$$

$$\times[n_\lambda \exp\{i\omega_\lambda(\tau_3-\tau_1+s_1-s_2)\}+(n_\lambda+1)\exp\{-i\omega_\lambda(\tau_3-\tau_1+s_1-s_2)\}],$$

где $n_\lambda(\omega_\lambda)$ — числа заполнения; γ_λ — времена жизни фононов.

Релаксационная часть $S_{e,f}^{(r)}$ определяется полным выражением для $S_{e,f}$ при $\mathbf{k}_1+\ldots+\mathbf{k}_n=0$, что учитывается оператором сдвига $T(0)=1$. Описываемая ею релаксация нелинейной поляризации в общем случае немарковская. Пределы отвечают марковскому однородному и неоднородному уширению электронного перехода за счет электрон-фононного сдвига его частоты на величину $\nu_\lambda^{(\pm)}=\pm\omega_\lambda+\omega(\mathbf{k}_e)-\omega(\mathbf{k}_e\pm\mathbf{k})$, где $\omega(\mathbf{k}_e)$ — энергия электрона в зоне проводимости. Марковское затухание $\Gamma_{e,f}$ определяется спектральной плотностью

$$\mathcal{G}_{e,f}(\nu)=\sum_\lambda\int|A_\lambda(\mathbf{k})|^2[\delta(\nu-\nu_\lambda^{(\pm)})(n_\lambda+1)+\delta(\nu-\nu_\lambda^{(\mp)})n_\lambda]\,d\mathbf{k}$$

этого шумового сигнала при $\nu=0$. Величина неоднородного уширения Γ^* выражается через его дисперсию:

$$\Gamma^*=\langle\delta\nu^2\rangle^{1/2}=\left[\int\mathcal{G}_{e,f}(\nu)\,d\nu\right]^{1/2}. \tag{5}$$

Данные экспериментов [1—4] указывают на существенно немарковский характер электрон-фононного уширения: их скорости имеют порядок характерных интервалов постоянства спектральной плотности $\mathcal{G}_{e,f}(\nu)$ в точке $\nu=0$. Для оценки роли релаксации под действием некогерентных фононов можно воспользоваться приближением неоднородного уширения (5). При этом, используя гауссовскую аппроксимацию показателей экспоненциальных выражений для u_f в (2), (3), получаем:

$$S_e^{(r)}(s_1,\ s_2)=\exp\{-\Gamma^*(s_1-s_2)^2/2\};\quad s_1=t-\tau_1;\quad s_2=\tau_3-\tau_2;$$

$$S_f^{(r)}(s_1,\ s_2)=\exp\{-\Gamma^* s_1 s_2\};\qquad s_1=t-\tau_3;\quad s_2=\tau_2-\tau_1.$$

При $t-\tau_1=\tau_3-\tau_2$ получаем $S_e^{(r)}=1$, что отвечает полной компенсации неоднородного электрон-фононного уширения за счет эффекта типа фотонного эха для e-отклика. В то же время $S_f^{(r)}<1$ при любых временах, удовлетворяющих соотношению $t>\tau_3>\tau_2>\tau_1$.

При расчете (2), (3), (4) интегрирование по квазиимпульсам учитывает спектр электронных состояний. Ширина зоны маскирует электрон-фононное уширение и уменьшает различие функций $S_{e,f}^{(r)}$ за счет сокращения эффективных временных интервалов формирования нелинейного отклика. Структура конечного выражения имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}P_\alpha \sim Y_{\alpha\beta}Y_{\xi\eta}e_\beta^{(1)}e_\xi^{(2)}e_\eta^{(1)}\{&2N^2\omega_\lambda/(\Delta^2-\omega_\lambda^2-2i\gamma_\lambda\Delta)+\\ &+i[R_e(n_\lambda/(\Delta-\omega_\lambda-i\gamma_\lambda)+(n_\lambda+1)/(\Delta+\omega_\lambda-i\gamma_\lambda))-\\ &-R_f(n_\lambda/(\Delta+\omega_\lambda-i\gamma_\lambda)+(n_\lambda+1)/(\Delta-\omega_\lambda-i\gamma_\lambda))]\}.\end{aligned}\tag{6}$$

Здесь $\mathbf{e}^{(1),(2)}$ — векторы поляризации возбуждающих волн $\mathbf{E}_{1,2}$; α, β, ξ, $\eta=x,\ y,\ z$; $Y_{\alpha\beta}=\langle d_\alpha d_\beta\rangle/d^2$ — тензор, возникающий при усреднении дипольного момента по ориентациям электронного квазиимпульса $\mathbf{k}_e$; $\Delta=\omega_1-\omega_2$ — расстройка частот спектральных компонент бигармонической накачки $\mathbf{E}_{1,2}$. Функции

$$R_{e,f}=\frac{\partial^2}{\partial\omega_1\,\partial\omega_{2,4}}\operatorname{Res}\iint d^2(k_e)\,d^2(k_e')\,k_e^2(k_e')^2\,dk_e\,dk_e'\int_0^\infty\int_0^\infty ds_1\,ds_2\,S_{e,f}^{(r)}\times$$

$$\times\exp\{-i\Delta\omega_1 s_1\pm i\Delta\omega_{2,4}s_2\};$$

$$\Delta\omega_j=\omega_j-\omega(\mathbf{k}_e)-\omega_g;\quad j=1,\ 2,\ 4;$$

описывают составляющую отклика, связанную с резонансным вкладом зоны; ω_g — ширина запрещенной зоны; $\omega_4=2\omega_1-\omega_2$ — частота рассеянного поля E_4. Функция $N=\frac{\partial}{\partial\omega_1}\mathcal{P}\int d^2(k_e)\,k_e^2\,dk_e/\Delta\omega_1$ описывает нерезонансную часть интеграла по зоне, одинаковую для откликов e- и f-типов. Символы Res и $\mathcal{P}$ обозначают вклад полюсов и главную часть интегралов по зоне Бриллюэна, соответственно; N пропорциональна эффективной ширине зоны.

3. Сравнение теории с экспериментом

Описанная модель объясняет основные качественные особенности дисперсионных кривых, полученных в образцах ε-GaSe методом бигармонической накачки. На рисунке приведены экспериментальные зависимости эффективности η самодифракции при параллельных поляризациях волн накачки от Δ для различных значений центральной частоты ω ($\omega=\omega_1$ при $\Delta=0$). Рисунок *а* соответствует возбуждению образца в области глубоких межзонных переходов ($\omega-\omega_g=1000$ см$^{-1}$) [2], рисунок *б* — правому крылу дисперсионной кривой для переходов в окрестности дна зоны проводимости ($\omega-\omega_g=200$ см$^{-1}$) [1]. Характерными особенностями экспериментальных зависимостей являются:

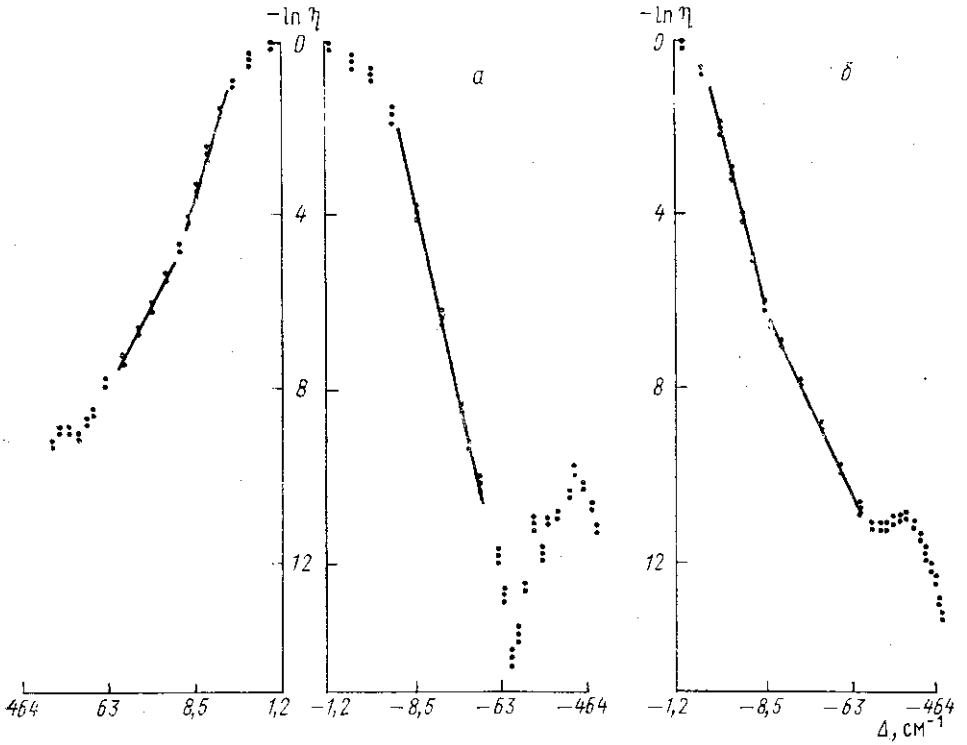
1) наличие выраженного центрального симметричного пика дисперсионной кривой в окрестности точки $\Delta=0$ с перегибом на его крыльях, отвечающим переходу от зависимости $\eta\sim\Delta^{-4}$ к $\eta\sim\Delta^{-2}$;

2) одинаковые по порядку величины ширина центрального пика и ширина спектра возбуждающих импульсов;

3) наличие боковых резонансов при частотных расстройках Δ, лежащих в области известных частот оптических фононов [7];

4) характерная асимметрия крыльев дисперсионной кривой относительно знака частотной расстройки Δ в этой области: боковые резонансы отчетливо видны лишь при $\Delta<0$;

5) обострение боковых резонансов по мере увеличения отстройки центральной частоты бигармонической накачки от ширины запрещенной зоны.



Сравнение теории с экспериментом проводится на основе выражения (6), квадрат модуля которого, проинтегрированный по частотным спектрам волн накачки, определяет величину η. Уже для простейшей модели кристаллической решетки с двумя фононными модами — акустической и оптической — качественное соответствие данным экспериментов [1, 2] следует непосредственно из структуры (6). Акустическая мода характеризуется высоким числом заполнения $n_a \gg 1$ и частотой $\omega_a \ll \delta\omega$, где $\delta\omega$ — ширина спектра накачек. Частота оптической моды ω_o достаточно велика и можно положить $n_o=0$. Коэффициенты при резонансных множителях в (6) рассматриваются в качестве подгоночных параметров, зависящих лишь от центральной частоты ω. Их расчет требует детальной информации о зонной структуре. Однако некоторые соотношения следуют уже из простейшей параболической модели зоны. Для разрешенных переходов $\mathbf{d}(\mathbf{k}_e)=\mathbf{d}_0$ и коэффициенты $R_{e,f}$ и относительный вклад соответствующих им членов в (6) падают

с увеличением ω. Напротив, для дипольно запрещенных переходов $\mathbf{d}(\mathbf{k}_e) \sim \mathbf{k}_e$ и имеет место обратная закономерность.

Перечисленные выше характерные особенности экспериментальных дисперсионных зависимостей понятны с учетом следующих соображений.

1) Центральный симметричный пик кривых со спадом $\eta \sim \Delta^{-4}$ может быть объяснен только в рамках предположения о преобладании вклада, определяемого первым слагаемым в (6) для акустической моды. Его быстрое уменьшение с ростом Δ приводит к зависимости $\eta \sim \Delta^{-2}$, обусловленной остальными слагаемыми для акустической моды.

2) Интегрирование в пределах ширины спектра $\delta\omega$ приводит, как и в [1], к уширению узких акустических резонансов и объясняет экспериментальное значение ширин центральных симметричных пиков.

3) Необходимым условием проявления боковых резонансов при частотных расстройках $\Delta \sim \omega_o$ является достаточная малость вклада акустических резонансных слагаемых в (6) по отношению к вкладу оптических фононных резонансов. Это накладывает определенные ограничения на соотношения их весов. В случае нескольких оптических мод некоторые низкочастотные моды могут не проявляться.

4) Асимметрия дисперсионных кривых относительно знака частотной расстройки возможна при дискриминации интерферирующих *e*- и *f*-вкладов по отношению друг к другу. Наличие выраженного бокового резонанса экспериментальной кривой в области $\Delta < 0$ при таком объяснении доказывает преобладание резонансного слагаемого с коэффициентом R_e. Поскольку это слагаемое описывает эффект компенсации электрон-фононной дефазировки, преобладание *e*-отклика является аналогом фотонного эха в случае экспериментов со сравнительно длинными, пикосекундными импульсами бигармонической накачки.

5) Обострение боковых резонансов с увеличением отстройки центральной частоты от дна зоны может наблюдаться только для дипольно запрещенных межзонных переходов. Для переходов этого типа вклад членов, отвечающих оптическим фононным резонансам в (6), увеличивается с ростом центральной частоты бигармонической накачки.

4. Заключение

Построенная модель дает немарковское описание электрон-фононной релаксации, определяя связь отклика с общепринятыми параметрами электрон-фононного взаимодействия, зонной структуры, фононных мод. Анализ нелинейного отклика показывает, что в немарковском случае метод бигармонической накачки дает информацию о механизмах электрон-фононных процессов в наиболее прямой форме.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Петникова В. М., Плешанов С. А., Шувалов В. В.//ЖЭТФ. 1985. **88**, № 2. С. 360. [2] Плешанов С. А., Шувалов В. В.//Опт. и спектр. 1986. **60**, № 5. С. 998. [3] Petnikova V. M., Kharchenko M. A., Shuvalov V. V.//Phys. Lett. 1987. **125A**, N 6, 7. P. 347 [4] Асатрян К. Е., Петникова В. М., Шувалов В. В.//Опт. и спектр. 1987. **63**, № 1. С. 123. [5] Гришанин Б. А., Петникова В. М., Шувалов В. В.//Журн. прикл. спектр. 1987. **47**, № 6. С. 966. [6] Гришанин Б. А., Петникова В. М., Шувалов В. В.//Там же. С. 1002. [7] Jaudl L., Brebner J. L., Powel B. M.//Phys. Rev. 1976. **B13**, N 2. P. 686.

Поступила в редакцию
09.03.89