

Оптические спектры поляронов сильной связи

© Э.Н. Мясников, А.Э. Мясникова, З.П. Мastroпас

Ростовский государственный педагогический университет,
344082 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: mastrozin@mail.ru

Спектры фотодиссоциации поляронов Ландау–Пекара рассчитаны методами теории квантово-когерентных состояний. Показано, что число фононов, испущенных в одном акте диссоциации, может быть различным и лишь в среднем их энергия равна удвоенной энергии связи полярона E_p . Установлено, что спектр поглощения представляет собой суперпозицию полос, соответствующих разному числу фононов, испущенных при диссоциации одного полярона. При этом полуширина каждой из них много больше расстояния между ними (энергия фонона $\hbar\omega$). Поэтому спектр поглощения имеет вид очень широкой бесструктурной полосы с низкочастотным краем на $E_p + \hbar\omega$, максимумом в области $5E_p$ (при зонной массе носителя $1-3m_e$) и полушириной порядка энергии максимума.

PACS: 71.38.-k, 78.20.Bh, 78.30.-j

В настоящей работе методами теории квантово-когерентных состояний выводится аналитическое выражение для спектров фотодиссоциации поляронов Ландау–Пекара [1] сильной связи при квантовом рассмотрении поля поляризации. В классическом пределе полученное нами выражение совпадает с известным результатом Эмина [2]. Результат квантового рассмотрения отличается от классического вследствие того, что при квантовом рассмотрении поля поляризации в одном акте фотодиссоциации полярона Ландау–Пекара может излучаться как большое, так и малое (вплоть до одного) число фононов и лишь в среднем энергия излучаемых фононов совпадает с энергией поля поляризации в поляроне (равной $2E_p$).

Так называемый поляронный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left\{ \hbar\omega_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ b_{\mathbf{k}} - \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V\varepsilon^*}} \times [b_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + b_{\mathbf{k}}^+ \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \right\}, \quad (1)$$

где $b_{\mathbf{k}}^+$ и $b_{\mathbf{k}}$ — операторы рождения и уничтожения фонона \mathbf{k} -й гармоники фононного поля, V — объем кристалла, $\varepsilon^* = \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} / (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})$. Для того чтобы исследовать состояния с деформацией фононного вакуума, удобно произвести преобразование гамильтониана и волновых функций с помощью унитарного оператора сдвига

$$\hat{U} = \prod_{\mathbf{k}} \hat{U}_{\mathbf{k}}, \quad \hat{U}_{\mathbf{k}} = \exp\{d_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}\}. \quad (2)$$

Этим преобразованием полевые операторы $b_{\mathbf{k}}^+$ и $b_{\mathbf{k}}$ переводятся в новые операторы поля $b_{\mathbf{k}}^{\prime}$ и $b_{\mathbf{k}}^{\prime+}$ по схеме $b_{\mathbf{k}}^{\prime} \equiv U_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}} U_{\mathbf{k}}^{-1} = b_{\mathbf{k}} - d_{\mathbf{k}}$, $b_{\mathbf{k}}^{\prime+} \equiv U_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ U_{\mathbf{k}}^{-1} = b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^*$. В качестве параметров $d_{\mathbf{k}}$ унитарного преобразования

естественно выбрать такие, чтобы значения поляризации

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = i \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{\mathbf{k}}{|\mathbf{k}|} \hbar^{1/2} (2\mu V \omega_{\mathbf{k}})^{-1/2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) (d_{\mathbf{k}} + d_{-\mathbf{k}}^*) \quad (3)$$

равнялись квантовым средним значениям поляризации во всех точках кристалла в поляронном состоянии (деформации фононного вакуума электрическим полем носителя заряда). В этом состоянии системы $\langle b_{\mathbf{k}} \rangle$ и $\langle b_{\mathbf{k}}^+ \rangle$ отличны от нуля и равны соответственно $d_{\mathbf{k}}$ и $d_{\mathbf{k}}^*$, а $\langle b_{\mathbf{k}}^{\prime} \rangle = \langle b_{\mathbf{k}}^{\prime+} \rangle = 0$.

Подобное преобразование было использовано в работе [3] при исследовании свойств поляронов малого радиуса. Однако преобразование Ланг–Фирсова [3] вместо используемых в настоящей работе параметров $d_{\mathbf{k}}$, которые характеризуют деформацию вакуума („классическую“ часть) поля поляризации, содержит оператор, сконструированный из операторов рождения и уничтожения электронов, который, естественно, не является характеристикой только поля поляризации.

Фактически, в теории поляронов Ландау–Пекара вектор основного состояния системы выбирают в виде

$$|d\rangle = \psi_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \exp\left\{ \sum_{\mathbf{k} \neq 0} (d_{\mathbf{k}} b_{\mathbf{k}}^+ - d_{\mathbf{k}}^* b_{\mathbf{k}}) \right\} |0\rangle, \quad (4)$$

где $|0\rangle$ — вектор основного состояния фононной подсистемы в отсутствие деформации вакуума, \mathbf{R} — произвольный вектор прямого пространства, а $\psi_0(\mathbf{r})$ — нормированная волновая функция электрона в основном состоянии полярона. Для такого состояния системы (4) среднее значение гамильтониана (1) можно представить в форме

$$\langle d | \hat{H} | d \rangle = \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right\rangle + \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \left\{ \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}} + \langle d | b_{\mathbf{k}}^{\prime+} b_{\mathbf{k}}^{\prime} | d \rangle - \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{\frac{2\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{V\varepsilon^*}} \langle d_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + d_{\mathbf{k}}^* \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \rangle \right) \right\}, \quad (5)$$

В этом выражении $\langle d | b_{\mathbf{k}}^{\prime+} b_{\mathbf{k}}^{\prime} | d \rangle$ представляет собой среднее число $n_{\mathbf{k}}$ фононов \mathbf{k} -й моды, которое в основ-

ном состоянии системы должно равняться нулю. Вводя обозначения $d_{\mathbf{k}} = |d_{\mathbf{k}}| \exp(i\varphi_{\mathbf{k}})$, приведем функцию (5) к виду, удобному для нахождения ее минимума по переменной $|d_{\mathbf{k}}|$. Условие минимума по $|d_{\mathbf{k}}|$ приводит в рассматриваемом случае центральной симметрии состояния (4) к соотношениям

$$\begin{aligned} \langle d | \hat{H} | d \rangle - \left\langle -\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right\rangle &= - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} 2\pi e^2 (V \varepsilon^* k^2)^{-1} \eta_{\mathbf{k}}^2(\beta) \\ &= - \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \hbar \omega_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}}, \end{aligned} \quad (6)$$

$$|d_{\mathbf{k}}| = \frac{e}{|\mathbf{k}|} \sqrt{2\pi} (V \varepsilon^* \hbar \omega_{\mathbf{k}})^{-1/2} \eta_{\mathbf{k}}(\beta), \quad (7)$$

где $\eta_{\mathbf{k}}(\beta)$ — \mathbf{k} -я Фурье-компонента функции $|\psi_0(\mathbf{r})|^2$ с некоторым варьируемым параметром β . В системах с сильным электрон-фононным взаимодействием хорошие результаты дает использование предложенной Пекаром [1] волновой функции носителя $\psi_0(\mathbf{r}, \beta) = (7\pi\beta^{-3})^{-1/2} (1 + \beta r) \exp(-\beta r)$. Минимизация (6) по переменной β приводит к пекаровским значениям для β и энергии связи полярона E_p , энергия деформации фононного вакуума $\hbar\omega \sum_{\mathbf{k}} d_{\mathbf{k}}^* d_{\mathbf{k}} = 2E_p$.

Фотодиссоциация поляронов происходит в результате взаимодействия электромагнитной волны частотой Ω с носителем заряда в поляроне. Оператор указанного взаимодействия имеет вид $\hat{H}_{\text{int}} = e\hbar^2(m^*c)^{-1}(\mathbf{k}\mathbf{A}) \times \exp[i(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]$, где $\hbar\mathbf{k}$ — импульс носителя, \mathbf{Q} — волновой вектор электромагнитной волны, \mathbf{A} — амплитуда ее векторного потенциала, связанная с интенсивностью волны $I = \Omega A^2 / 2\pi\hbar c$. По золотому правилу Ферми, вероятность перехода квантовой системы в единицу времени из состояния $|i\rangle$ в состояние $|f\rangle$ под действием оператора \hat{H}_{int} есть $W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{H}_{\text{int}} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f)$. Начальное состояние — основное состояние полярона $|i\rangle = \sqrt{\beta^3/7\pi} (1 + \beta r) \exp(-\beta r) \prod_{\mathbf{q}} |d_{\mathbf{q}}\rangle$ в поле электромагнитной волны, $E_i = -E_p + \hbar\Omega$. Конечное состояние системы $|f\rangle = L^{-3/2} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \prod_{\mathbf{q}} \{|v_{\mathbf{q}}\rangle\}$, $E_f = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m^* + \hbar\omega v$, где v — сумма чисел $v_{\mathbf{q}}$ из набора $\{v_{\mathbf{q}}\}$. Тогда

$$\begin{aligned} \langle f | \hat{H}_{\text{int}} | i \rangle &= \int d\mathbf{r} L^{-3/2} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \hat{H}_{\text{int}} \\ &\times \sqrt{\beta^3/7\pi} (1 + \beta r) e^{-\beta r} \prod_{\mathbf{q}} \langle v_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

После вычисления интеграла в (8) вероятность перехода электрона в состояния с волновым вектором, имеющим модуль k и направление в телесном угле $\sin\theta d\theta d\varphi$, с образованием набора фононов $\{v_{\mathbf{q}}\}$ можно представить

в форме

$$\begin{aligned} dW_{\{v_{\mathbf{q}}\}, \mathbf{k}} &= 2\pi \left\{ \frac{e\hbar(\mathbf{k} \cdot \mathbf{A})}{m^*c} 32 \sqrt{\frac{\pi}{7\beta^3}} L^{-3/2} \right. \\ &\times \left. (1 + \beta^{-2} |\mathbf{Q} - \mathbf{k}|^2)^{-3} \right\}^2 \prod_{\mathbf{q}} |\langle v_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle|^2 d\rho(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (9)$$

где $d\rho(\mathbf{k}) = mL^3 k(\varepsilon) \sin\theta d\theta d\varphi (2\pi)^{-3} \hbar^{-2}$ — спектральная плотность конечных состояний носителя заряда. Угол θ будем отсчитывать от направления вектора \mathbf{Q} , угол φ — от плоскости, содержащей векторы \mathbf{k} и \mathbf{Q} , поэтому $\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} = kA \sin\theta \cos\varphi$, а $\hbar k = \sqrt{2m^*(\hbar\Omega - E_p - v\hbar\omega)}$. Следует отметить, что из полного набора чисел $\{v_{\mathbf{q}}\}$ на вероятность (9) влияет только общее число возбужденных квантов $\sum_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} = v$ (в соответствии с законом сохранения энергии $-E_p + \hbar\Omega = \hbar^2 k^2/2m^* + \hbar\omega v$) и суммарный волновой вектор фононов $\sum_{\mathbf{q}} \mathbf{q} v_{\mathbf{q}} = \mathbf{q}_0$ (в соответствии с законом сохранения импульса $\mathbf{Q} - \mathbf{k} = \mathbf{q}_0$). Поэтому экспериментально может быть проверена только вероятность (9), просуммированная по всем возможным наборам $\{v_{\mathbf{q}}\}$, у которых характеристики v и $\mathbf{q}_0 = \mathbf{Q} - \mathbf{k}$ одинаковы. Отнеся такую сумму к интенсивности возбуждающего света, получим

$$\begin{aligned} \frac{dW(\Omega, \mathbf{k}, v, \theta, \varphi)}{d\theta d\varphi} &= \frac{512e^2 \sin^2\theta \cos^2\varphi (\hbar kc)^3}{7m^* \Omega c (\hbar\beta c)^3} \\ &\times \{1 + \beta^{-2} (\mathbf{Q} - \mathbf{k})^2\}^{-6} \sum_{\{v_{\mathbf{q}}\}} \prod_{\mathbf{q}} |\langle v_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle|^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Символ v над знаком \sum означает, что суммирование проводится по тем наборам $\{v_{\mathbf{q}}\}$, для которых $\sum_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} = v$. Среди наборов $\{v_{\mathbf{q}}\}$ не должно быть набора с $v = 0$, так как для этого случая $\mathbf{q}_0 = 0$, а следовательно, $\mathbf{k} = \mathbf{Q}$ и $\mathbf{k} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{A} = 0$. Вероятности $|\langle v_{\mathbf{k}} | d_{\mathbf{k}} \rangle|^2$ отличны от нуля практически только при $v_{\mathbf{k}} = 0$ и 1, и

$$\begin{aligned} P_v(\mathbf{Q} - \mathbf{k}) &= \sum_{\{v_{\mathbf{q}}\}} \prod_{\mathbf{q}} |\langle v_{\mathbf{q}} | d_{\mathbf{q}} \rangle|^2 \\ &\cong \sum_{q_1 \neq \dots \neq q_{v-1}} |d_{q_1}|^2 |d_{q_2}|^2 \dots |d_{q_{v-1}}|^2 \left| d_{\mathbf{Q} - \mathbf{k} - \sum_{i=1}^{v-1} \mathbf{q}_i} \right|^2 \exp(-\bar{v}), \end{aligned} \quad (11)$$

где \bar{v} — среднее число излученных фононов ($\bar{v} = \sum_{\mathbf{q}} |d_{\mathbf{q}}|^2 = 2E_p/\hbar\omega$). Зависимостью (11) от $\mathbf{Q} - \mathbf{k}$ при $v > 2$ можно пренебречь из-за большого числа сомножителей. Число слагаемых в сумме в (11) равно числу сочетаний C_N^{v-1} , при $N \gg v$ $C_N^{v-1} \approx \frac{N^{v-1}}{(v-1)!}$, где N — число возможных значений волнового вектора

фонона. Если ввести величину $|d|^2$ с помощью соотношения $N|d|^2 = \sum_{\mathbf{q}} |d_{\mathbf{q}}|^2 = \bar{v}$, то величину (11) можно приближенно оценить как

$$P_v \approx \frac{(N|d|^2)^v e^{-\bar{v}}}{(v-1)! N} = \frac{(\bar{v})^v e^{-\bar{v}}}{(v-1)! N}. \quad (12)$$

После подстановки (12) в (10), интегрирования по θ и φ , пренебрегая величиной \mathbf{Q} , выражая \mathbf{k} через Ω и v и суммируя по v , получим спектр $W(\Omega)$.

Рис. 1 демонстрирует зависимость этого спектра от энергии связи полярона и ширины электронной зоны. Из рисунка видно, что полоса поглощения света поляронами вследствие их фотодиссоциации оказывается очень широкой с максимумом на частоте $\Omega_{\max} \sim 5.6E_p/\hbar$ (при $m^* = m_e$), полушириной приблизительно $5.6E_p/\hbar$ (при $m^* = m_e$) и длинноволновой границей на частоте $E_p/\hbar + \omega$, так как $v \geq 1$, причем положение максимума и полуширина полосы, выраженная в единицах E_p , не зависят от E_p . При сужении исходной электронной зоны (увеличении m^*) полуширина полосы и энергия ее максимума, выраженные в единицах E_p , уменьшаются.

Отметим, что в теории оптического поглощения малыми поляронами, которому посвящено большое число теоретических исследований за последние сорок лет [4], получены результаты, аналогичные выражению (10), без зависящего от k множителя. Причина этой аналогии заключается в том, что в теории малых поляронов

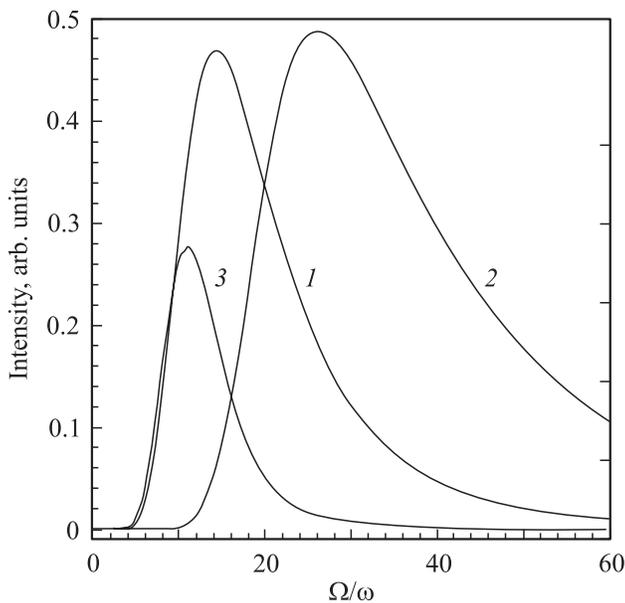


Рис. 1. Спектр поглощения, обусловленный фотодиссоциацией поляронов Ландау–Пекара. Кривая 1 соответствует случаю энергии связи полярона $E_p = 0.1125$ eV, энергии фонона $\hbar\omega = 0.045$ eV (т.е. $\bar{v} = 5$) и $m^* = m_e$, кривая 2 — $E_p = 0.225$ eV, $\hbar\omega = 0.045$ eV (т.е. $\bar{v} = 10$) и $m^* = m_e$. Кривая 3 отвечает тем же параметрам среды, что и кривая 1, за исключением $m^* = 3m_e$.

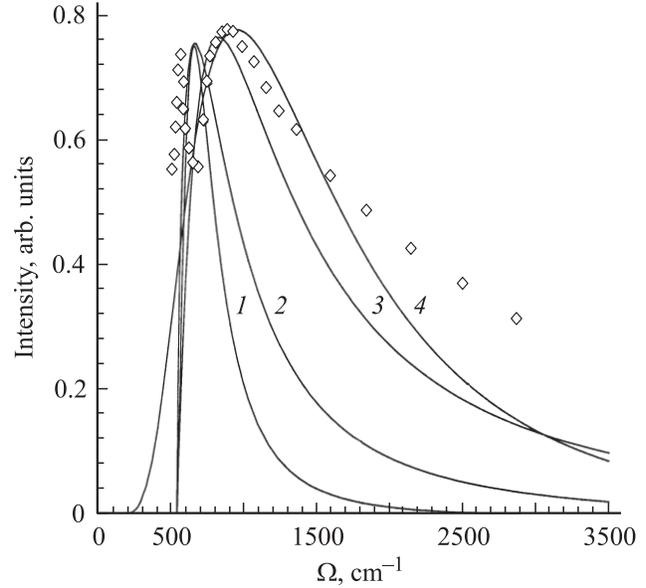


Рис. 2. Спектр оптической проводимости $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ при $T = 6$ К [8] (точки). Сплошные линии — его теоретическая подгонка с использованием результатов Эмина для спектра фотоионизации сильно связанного полярона большого радиуса (1), Гуревича, Ланг и Фирсова для спектра поглощения поляронов слабой связи (2), Темпера и Девриза для поглощения газа поляронов слабой связи (3) и результата настоящей работы (4). Кривые 2 и 3 взяты из [8].

электроны при фотодиссоциации переходят в узкую зону проводимости, а зависящий от k множитель в (10) как раз описывает уширение линий, соответствующих излучению различного числа фононов, за счет переходов электрона в широкую (в случае поляронов большого радиуса) зону проводимости.

Итак, характерным признаком спектров фотодиссоциации поляронов большого радиуса, полученных в настоящей работе, являются примерно одинаковые величины энергии максимума полосы в ее полуширинах. При определении энергии связи полярона по экспериментально полученному спектру оптического поглощения или фотопроводимости необходимо учитывать значение зонной массы носителя заряда. Если она точно не известна, энергию связи можно оценить при $m^* = m_e - 3m_e$ как $E_p = \hbar\omega_{\max}/5$ с погрешностью 10%. Форма полосы, представленной на рис. 1, подобна форме полос поглощения или оптической проводимости, многократно наблюдавшихся в средней ИК-области (так называемых mid-IR полос) в нестехиометрических (легированных для получения носителей заряда) сложных оксидах (купратах [5], никелатах [6], титанатах [7], манганитах [8]). Например, рис. 2 демонстрирует экспериментальный спектр оптической проводимости $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ при $T = 6$ К [8] и его аппроксимацию с помощью четырех различных теоретических моделей.

Список литературы

- [1] С.И. Пекар. Исследования по электронной теории ионных кристаллов. ГИТТЛ, М.–Л. (1969). L. Landau. Z. Phys. Sow. **3**, 664 (1933).
- [2] D. Emin. Phys. Rev. B **48**, 1369 (1993).
- [3] И.Г. Ланг, Ю.А. Фирсов. ЖЭТФ **43**, 1843 (1962).
- [4] D.M. Eagles. Phys. Rev. **130**, 1381 (1963); Е.К. Кудинов, Ю.А. Фирсов. ЖЭТФ **47**, 601 (1964); Е.К. Кудинов, Ю.А. Фирсов. ФТТ **7**, 564 (1965); Ю.А. Фирсов. ФТТ **10**, 1950 (1968).
- [5] D. Mihailovich, C.M. Foster, K. Voss, A.J. Heeger. Phys. Rev. B **42**, 7989 (1990).
- [6] C.C. Homes, J.H. Tranquada, Q. Li et al. Phys. Rev. B **67**, 184 516 (2003).
- [7] C.A. Kuntcher et al. Phys. Rev. B **67**, 035 105 (2003).
- [8] Ch. Hartinger et al. Phys. Rev. B **69**, R 100 403 (2004).