

10,09

Фотоиндуцированные когерентные фононы в двуокиси ванадия

© А.Л. Семенов

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: smnv@mail.ru

(Поступила в Редакцию 16 февраля 2015 г.)

Получено уравнение для смещения атомов кристаллической решетки VO₂ в световом поле. Найдено решение этого уравнения в случае сверхкороткого лазерного импульса. Показано, что в системе возбуждаются когерентные колебания кристаллической решетки, частота и амплитуда которых зависят от поверхностной плотности энергии лазерного импульса и времени. Проведено сравнение с экспериментальными данными по лазерному облучению двуокиси ванадия.

Работа выполнена в рамках задания Министерства образования и науки РФ (№ 3.175.2014К от 18 июля 2014 г.).

1. Введение

Из эксперимента [1,2] известно, что под действием короткого лазерного импульса длительностью $\tau_p = 40$ fs с длиной волны $\lambda = 800$ nm в полупроводниковой фазе VO₂ возбуждаются когерентные колебания кристаллической решетки (фотоиндуцированные когерентные фононы) с частотой $\nu \cong 5.7$ THz. При увеличении плотности энергии W лазерного импульса частота фотоиндуцированных когерентных фононов уменьшается с коэффициентом $d\nu/dW \approx -0.09$ THz · cm²/mJ. Насколько нам известно, данный эффект еще не получил теоретического объяснения.

В литературе имеются две альтернативные точки зрения на причину образования полупроводниковой фазы в двуокиси ванадия: электрон-электронное взаимодействие, рассматриваемое обычно в рамках модели Мотта-Хаббарда [3], и электрон-фононное взаимодействие (модель Пайерлса) [4–6]. В связи с этим представляют интерес исследование фотоиндуцированных когерентных колебаний кристаллической решетки в полупроводниковой фазе системы Пайерлса и сравнение полученных теоретических результатов с экспериментальными данными по двуокиси ванадия.

2. Основные уравнения

В электронном спектре двуокиси ванадия имеется квазиодномерная зона, образованная благодаря перекрытию $3d$ -электронных волновых функций атомов ванадия, расположенных в виде параллельных цепочек [7]. Интеграл перекрытия волновых функций вдоль цепочек существенно больше, чем в перпендикулярном направлении, что позволяет рассматривать данную систему в рамках одномерной модели.

Рассмотрим цепочку атомов, на каждом из которых находится по одному внешнему электрону. Учитывая, что при низкой температуре эквидистантное расположение атомов в цепочке неустойчиво по отношению к их

попарному сближению [5,6], координату x_n n -го атома в цепочке запишем в форме

$$x_n = nr_0 + (-1)^n x, \quad (1)$$

где r_0 — межатомное расстояние в металлической фазе, x — смещения атомов из эквидистантного положения при их попарном сближении. Эволюция параметра x во времени определяется уравнением Лагранжа

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{x}} - \frac{\partial L}{\partial x} = Q, \quad (2)$$

где Q — обобщенная диссипативная сила, соответствующая обобщенной координате x ; L — функция Лагранжа,

$$L = \sum_n \frac{m\dot{x}_n^2}{2} - F, \quad (3)$$

$$F = F_1 + F_2 + F_c, \quad (4)$$

m — масса атома,

$$F_c = \frac{Ax^2}{2} \quad (5)$$

— свободная энергия кристаллической решетки, записанная в гармоническом приближении, учитывающем только первый не исчезающий член разложения в ряд Тейлора по параметру x с коэффициентом разложения A , F_j — свободная энергия электронной подсистемы валентной зоны ($j = 1$) и зоны проводимости ($j = 2$),

$$F_j = \mu_j N_j - 2k_B T \sum_k \ln \left(1 + \exp \left(\frac{\mu_j - \varepsilon_j(k)}{k_B T} \right) \right), \quad (6)$$

μ_j , N_j , $\varepsilon_j(k)$ — соответственно квазиуровень Ферми, число электронов и закон дисперсии j -й зоны, T — температура, k_B — постоянная Больцмана. Коэффициент 2 перед знаком суммы в (6) учитывает спиновое вырождение. Закон дисперсии $\varepsilon_j(k)$ цепочки атомов (1)

имеет вид [6]

$$\varepsilon_{1,2}(k) = \mp 2b\sqrt{\cos^2 k + \text{sh}^2(2x/r)}, \quad (7)$$

где $4b$ — ширина зоны проводимости в металлической фазе (при $x = 0$); $k = -\pi + 2\pi s/N_0$, $s = 1, 2, \dots, N_0$; N_0 — число атомов в цепочке; r — эффективный радиус волновой функции электрона в атоме.

Подставляя (3) в (2), с учетом (1), (4)–(7) получаем

$$\ddot{x} = \frac{1}{N_0 m} \left(Q - Ax - 2 \sum_{k,j} \frac{\partial \varepsilon_j(k)}{\partial x} n_j(k) \right), \quad (8)$$

где

$$n_j(k) = \left(1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_j(k) - \mu_j}{k_B T}\right) \right)^{-1} \quad (9)$$

— число заполнения электронами k -го уровня j -й зоны.

Вычисляя сумму в (8) в приближении времени релаксации ($Q \sim \dot{x}$) при $x < r$ приближенно находим

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} = -\frac{1}{N_0 m} \times \left(\frac{4bN_0}{\pi r^2} x \ln \frac{2x}{r} + \frac{4b}{r} (N_0 - N_1 + N_2) + Ax \right), \quad (10)$$

где γ^{-1} — характерное время фононной релаксации. При $T = 0$ в отсутствие облучения все электроны находятся в валентной зоне: $N_1 = N_0$, $N_2 = 0$; а параметр $x = x_0$. Отсюда из (10) получаем

$$A = -\frac{16bN_0}{\pi R^2} \ln \frac{2x_0}{r}, \quad (11)$$

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} = \omega_0^2 \left(x \ln \frac{x_0}{x} - x_0 \theta n \right), \quad (12)$$

где

$$\omega_0^2 = \frac{16b}{\pi m r^2}, \quad \theta = \frac{\pi r}{2N x_0}, \quad (13)$$

N, n — концентрации атомов и фотовозбужденных электронов соответственно.

Зависимость концентрации n фотовозбужденных электронов у поверхности от времени подчиняется кинетическому уравнению [8]

$$\dot{n} = \frac{(1-R)\alpha I}{\hbar\omega_1} - \frac{n}{\tau}, \quad (14)$$

где α и R — соответственно коэффициенты оптического поглощения и отражения; ω_1 и I — частота и интенсивность светового поля; $\tau = \tau(n, x)$ — время электронной релаксации. Уравнения (12), (14) образуют замкнутую систему для описания поведения двуокиси ванадия в световом поле.

3. Возбуждение сверхкоротким лазерным импульсом

Анализ уравнений (12), (14) проведем для случая сверхкороткого лазерного импульса и медленной электронной релаксации, когда выполняется условие

$$\tau_p \ll 2\pi/\omega_0 \ll \tau, \quad (15)$$

где τ_p — длительность лазерного импульса. Будем предполагать, что лазерный импульс оканчивает действовать в момент $t = 0$, а $\tau = \text{const}$. При малых уровнях возбуждения, когда выполняется условие

$$\theta n_0 \ll 1, \quad (16)$$

решение уравнений (12), (14) приближенно имеет вид [9]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (17)$$

$$x = x_0 \left[1 + \theta n_0 \left(\exp(-\gamma t) \cos\left(\int_0^t \omega(t) dt\right) - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \right], \quad (18)$$

где

$$n_0 = \frac{(1-R)\alpha W}{\hbar\omega_1}, \quad (19)$$

W — поверхностная плотность энергии лазерного импульса,

$$\begin{aligned} \omega(t) &= \omega_0 \left(1 - \frac{\theta n_0}{2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \\ &= \omega_0 \left(1 - \frac{\theta(1-R)\alpha W}{2\hbar\omega_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \end{aligned} \quad (20)$$

— мгновенная циклическая частота колебаний.

Из уравнения (20) находим коэффициент сдвига начальной частоты фотоиндуцированного когерентного фонона

$$\frac{d\nu(0)}{dW} = \frac{1}{2\pi} \frac{d\omega(0)}{dW} = -\frac{\nu_0 \theta \alpha (1-R)}{2\hbar\omega_1}, \quad (21)$$

где $\nu_0 = \omega_0/2\pi$ — частота когерентного фонона при $n_0 = 0$.

Полученное решение (18) показывает, что в системе под действием лазерного импульса возбуждаются колебания кристаллической решетки с циклической частотой ω (20), зависящей от плотности энергии W лазерного импульса и времени t . Из (21) следует, что при увеличении W начальная частота колебаний $\nu(t=0)$ уменьшается.

4. Численные оценки и сравнение с экспериментом

Для численной оценки используем следующие значения параметров двуокиси ванадия [6,7]: концентрация атомов ванадия $N \cong 3 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, ширина d -зоны проводимости в металлической фазе $4b \cong 1.1 \text{ eV}$, смещение атомов ванадия из эквидистантного положения в низкотемпературной полупроводниковой фазе $x_0 \cong 0.012 \text{ nm}$, масса атома ванадия $m \cong 8.5 \cdot 10^{-23} \text{ g}$, эффективный радиус атомной волновой функции электрона в $3d$ -состоянии $r \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$. Для фотонов с энергией $\hbar\omega_1 \cong 1.6 \text{ eV}$ коэффициент оптического поглощения $\alpha \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, коэффициент отражения $R \cong 0.2$ [1,2]. Подставляя эти значения в выражения (13), находим $\nu_0 = \omega_0/2\pi \cong 6.5 \text{ THz}$, $\theta \cong 1.7 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3$. Из (21) получаем сдвиг частоты когерентного фонона $d\nu(0)/dW \approx -0.1 \text{ THz} \cdot \text{cm}^2/\text{mJ}$. Полученные теоретические значения близки к экспериментальным данным: $\nu = 5.7 \text{ THz}$, $d\nu/dW \approx -0.09 \text{ THz} \cdot \text{cm}^2/\text{mJ}$ [1].

5. Заключение

Проведенное теоретическое исследование показало, что фотоиндуцированная динамика атомов ванадия в двуокиси ванадия может быть описана уравнениями (12), (14). При малых плотностях энергии W сверхкороткого лазерного импульса, когда выполнено условие (16), в материале возбуждаются когерентные колебания кристаллической решетки с циклической частотой $\omega(W, t)$ (20). Рассчитанные по формулам (13), (21) частота ν продольных когерентных колебаний и коэффициент сдвига частоты $d\nu/dW$ согласуются с экспериментальными данными [1].

Список литературы

- [1] S. Wall, L. Foglia, D. Wegkamp, K. Appavoo, J. Nag, R.F. Haglund, jr., J. Stahler, M. Wolf. Phys. Rev. B **87**, 115 126 (2013).
- [2] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H.H. Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein. Phys. Rev. B **70**, 12, 161 102(R) (2004); <http://www.arxiv.org/cond-mat/0403214>.
- [3] T.M. Rice, H. Launois, J.P. Pouget. Phys. Rev. Lett. **73**, 22, 3042 (1994).
- [4] R.M. Wentzcovitch, W.W. Schulz, P.B. Allen. Phys. Rev. Lett. **73**, 22, 3043 (1994).
- [5] Л.Н. Булаевский. УФН **115**, 2, 263 (1975).
- [6] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **117**, 6, 1175 (2000).
- [7] А.А. Бугаев, Б.П. Захарченя, Ф.А. Чудновский. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение. Наука, Л. (1979). 183 с.
- [8] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **111**, 6, 2147 (1997).
- [9] А.Л. Семенов. ФГТ **53**, 11, 2222 (2011).