

Наблюдение квазидиффузионного распространения фононов в $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Ho}^{3+}$ методом время-разрешенной фото-фононной спектроскопии

В. Н. Лисин¹⁾, А. М. Шегада, Е. В. Жариков⁺, Д. А. Лис⁺, К. А. Субботин⁺

Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского КазНЦ РАН, 420029 Казань, Россия

⁺ Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 21 июня 2005 г.

С помощью сверхпроводникового болометра при температуре 2 К измерялся поток энергии фононов, созданных в результате безызлучательных переходов примесных ионов Ho^{3+} в форстерите из состояний термина 5F_5 , возбуждаемых лазерным импульсом. Исследовалась зависимость потока от длины волны лазера, времени после действия лазерного импульса и длины пути распространения фононов. Было обнаружено, что при возбуждении Ho^{3+} в некоторые состояния излученные фононы распространяются диффузионно в режиме спонтанного распада частоты (квазидиффузионный режим распространения): время прибытия фононного импульса почти линейно зависит от длины пути, но по величине превышает в несколько раз самое большое баллистическое пролетное время (для поперечных фононов). Из условия наилучшего согласия с экспериментом определены коэффициент диффузии и время безызлучательной релаксации.

PACS: 67.57.Lm, 76.60.-k

Ранее нами было показано [1–3], что спектры возбуждения фононов, зарегистрированные болометром, хорошо совпадают со спектрами поглощения как одиночных ионов, так и пар ближайших соседей, а временная эволюция спектров возбуждения фононов несет в себе информацию о механизмах передачи энергии, позволяет выявить новые типы центров. Однако в стороне оставался вопрос о количественном определении времени безызлучательных переходов данным методом и не изучался процесс распространения излученных фононов. Поэтому данная работа направлена на исследование информации, содержащейся во временной зависимости сигналов на болометре при разных частотах возбуждения и разных расстояниях от оптически возбужденного объема до болометра.

Геометрия эксперимента показана на рис.1. Для оптического возбуждения ионов Ho^{3+} использовался импульсный перестраиваемый по частоте лазер на красителе (оксазин-17). Длительность импульсов составляла 10 нс, частота повторения – 12.5 Гц, спектральная ширина на половине высоты – 0.1 Å, диапазон перестройки длин волн 6300 ÷ 6700 Å. Образец представлял собой синтетический форстерит, выращенный методом Чохральского. Концентрация легирующих примесей в расплаве составляла Ho_2O_3 – 4.6 вес. %, Na_2O – 0.16 вес. %, Al_2O_3 – 0.19 вес. %. При

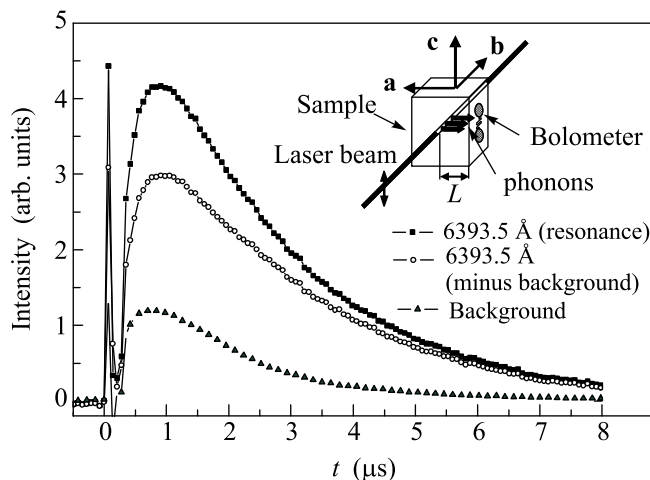


Рис.1. Типичный сигнал на болометре в зависимости от времени задержки после действия на образец $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Ho}^{3+}$ лазерного импульса при резонансном и нерезонансном возбуждениях (расстояние между лазерным лучом и болометром $L = 1$ мм). На вставке показана геометрия эксперимента: **a**, **b** и **c** – направления кристаллографических осей в форстерите, L – расстояние между лазерным лучом и болометром

этом, по нашим оценкам, фактическая концентрация гольмия в кристалле не превышала 0.05 вес. %. Пространственная группа форстерита – $Pbnm$. Линейно поляризованный сфокусированный лазерный луч (радиус луча 0.1 мм) проходил через образец вдоль оси b кристалла. Вектор электрического поля свето-

¹⁾e-mail: vlisin@kfti.knc.ru

вой волны был направлен параллельно оси a или c . Толщина образца вдоль направления распространения лазерного импульса составляла 7 мм. Фононные импульсы, создаваемые при прохождении лазерного излучения через образец, детектировались сверхпроводниковым In-болометром. Болометр напылялся на боковую грань образца. Он имел форму меандра с поперечными размерами 1.3×1.3 мм. Образцы находились в жидком гелии при температуре 2 К. С помощью внешнего магнитного поля рабочая точка болометра устанавливалась в нижней части линейного участка сверхпроводящего перехода. Весь процесс измерений (регистрация сигнала, его накопление и обработка, измерение длины волны лазера) был автоматизирован. Техника измерений детально описана в [1–3].

В случае возбуждения образца лазерным импульсом болометр фиксирует фононные импульсы с некоторой временной задержкой, зависящей от расстояния между оптически возбужденной областью и болометром. На рис.1 приведены типичные сигналы на болометре в зависимости от времени t после действия лазерного импульса. Следует отметить, что фононы создаются и при нерезонансном возбуждении (фононный сигнал), когда частота лазера не попадает в полосы поглощения оптических переходов ионов Ho^{3+} . Механизм генерации фононов нерезонансным световым импульсом в данной работе не рассматривается. Поскольку коэффициент прохождения лазерного импульса через образец (см. рис.2) близок к единице (минимальное значение 0.7), то разность сигналов на болометре на данной частоте и измеренного на ближайшей нерезонансной частоте достаточно хорошо представляет плотность потока фононов, испускаемых ионами Ho^{3+} .

Сигналы на болометре в зависимости от длины волны лазера (спектры возбуждения фононов) при фиксированной (2.5 мкс) временной задержке после действия лазерного импульса показаны на рис.2. На этом же рисунке приведен поляризованный спектр пропускания кристалла в диапазоне переходов на уровни терма 5F_5 ионов Ho^{3+} . Спектр поглощения существенно зависит от ориентации электрического поля лазера относительно кристаллографических осей. Спектры возбуждения фононов хорошо совпадают со спектрами поглощения ионов Ho^{3+} . В отличие от случая $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ [1], в образце $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Ho}^{3+}$ при возбуждении на всех линиях поглощения баллистический режим распространения фононов не наблюдался. Однако при возбуждении на некоторых линиях, например, $\lambda = 6393.5 \text{ \AA}$ (см. рис.3), время t_A появления на болометре максимума потока фоно-

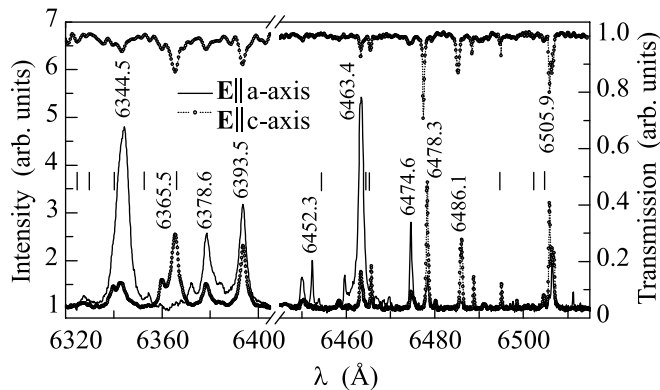


Рис.2. Спектры возбуждения фононов в области 5F_5 терма иона гольмия для двух направлений электрического поля световой волны лазера относительно кристаллографических осей форстерита: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{a}$ и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Расстояние между лазерным лучом и болометром $L = 1.0$ мм. Вверху показан измеренный спектр пропускания для параллельной ориентации электрического поля лазера относительно c -оси: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Вертикальными линиями изображены положения уровней энергии, рассчитанные Малкиным [4]. В пропущенном на рисунке диапазоне длин волн отсутствуют как линии поглощения, так и линии возбуждения фононов

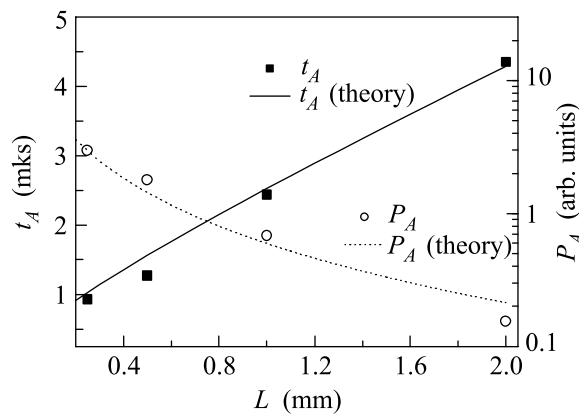


Рис.3. Зависимость времени t_A появления на болометре максимума потока фононов, излучаемых ионами гольмия, и его амплитуды от расстояния при возбуждении на линии поглощения $\lambda = 6393.5 \text{ \AA}$. Сплошные линии – теоретические кривые

нов, излученных ионами Ho^{3+} , почти линейно зависело от расстояния L – от оптически возбуждаемой области до болометра (рис. 4), как в отсутствие диффузии. При этом “скорость” $L/t_A \approx 0.4$ мм/мкс была намного меньше поперечной скорости звука $v_t = 5$ мм/мкс [5], а форма сигнала имела такой же вид,

как при диффузионном распространении. Налицо все отличительные черты, свидетельствующие о квазидиффузионном (КД) режиме распространения фононов [6]. В рамках данной модели, а именно скэйлинговой модели Казаковцева–Левинсона [6, 7], и проводится далее объяснение полученных нами экспериментальных результатов.

Кратко напомним основные положения и условия существования КД режима распространения фононов [6, 7]. В основе лежит представление о развитии фоновой распределения как чередования поколений. Из всех распадов $\omega \rightarrow \omega' + \omega''$ доминируют такие события, когда ω' и ω'' одного порядка. Грубо говоря, фононы распадаются на фононы с половинной энергией. Исходные фононы с энергией ω_0 (нулевое поколение) через время $\tau_N(\omega_0)$ распадаются на фононы $\omega_1 = \omega_0/2$ (первое поколение); через время $\tau_N(\omega_1)$ фононы ω_1 распадаются на фононы $\omega_2 = \omega_1/2 = \omega_0/2^2$ (второе поколение) и так далее. Время жизни поколения быстро растет по мере смены поколений, так как

$$\tau_N(\omega) = (A_N \omega^5)^{-1}, \quad (1)$$

где A_N – параметр, зависящий от механизма рассеяния. Поколение ω появляется в момент $t = \tau_N(\omega_0) + \tau_N(\omega_1) + \dots + \tau_N(2\omega) \approx \tau_N(2\omega)$ и его время жизни есть $\tau_N(\omega) \gg \tau_N(2\omega)$. Фононы с частотой ω будут существовать только во времена

$$t \approx \tau_N(\omega). \quad (2)$$

Условие существования режима КД отражает тот факт, что за баллистическое пролетное время $t_B = r/v$, где r – расстояние от точечного источника, v – скорость, произойдет смена хотя бы одного поколения и что фононы исходного поколения распространяются диффузионно:

$$\tau_i(\omega_0) \ll \tau_N(\omega_0) \ll t_B, \quad (3)$$

где $\tau_i(\omega)$ – время свободного пробега при упругом рассеянии фононов на примесях:

$$\tau_i(\omega) = (A_i \omega^4)^{-1}. \quad (4)$$

Здесь A_i – параметр упругого рассеяния.

При описании эксперимента учтем, что соотношение (2) можно рассматривать иначе [6]: оно определяет характерную частоту фононов, выживших к моменту t :

$$\omega = (A_N \tau_N)^{-1/5} = (A_N t)^{-1/5}, \quad (5)$$

а следовательно, и коэффициент диффузии этих фононов:

$$D \simeq \frac{v^2}{3} \tau_i(\omega) = \frac{v^2}{3} (A_i \omega^4)^{-1} = \frac{v^2}{3} \frac{A_N^{4/5}}{A_i} t^{4/5}. \quad (6)$$

Во время своей жизни фононы поколения ω распространяются в пространстве диффузионно на расстояние порядка $l(\omega) = (D(\omega) \tau_N(\omega))^{1/2}$. Это расстояние также быстро увеличивается со сменой поколений, как видно из (1) и (6). Следовательно, расстояние r от точечного источника, которое достигают фононы за время t , порядка диффузионной длины последнего поколения $r \propto (Dt)^{1/2} \propto t^{9/10}$. Отсюда время t_A прихода фонона на детектор, расположенный на расстоянии r от точечного источника, почти линейно зависит от r : $t_A \propto r^{10/9}$.

Решение кинетического уравнения даже при весьма упрощающих предположениях получить не удается [6]. Поэтому при описании наблюдаемого сигнала на болометре будем считать коэффициент диффузии постоянным, а в окончательном выражении учтем его зависимость (6) от времени диффузии. Для простоты будут использоваться решения уравнения диффузии для бесконечного образца с источником. Источник задается энергией фононов, излучаемых в единице объема в единицу времени в момент t_1 после действия лазерного импульса в точке (x_1, y_1, z_1) оптически возбуждаемой области:

$$\varepsilon \frac{\exp(-t_1/\tau)}{\tau} \exp\left(-\frac{x_1^2 + y_1^2}{\pi R^2}\right). \quad (7)$$

Здесь τ – время безызлучательной релаксации, R – радиус луча ($R = 0.1$ мм), ε – параметр с размерностью плотности энергии. Он пропорционален интенсивности световой волны, длительности лазерного импульса, коэффициенту поглощения света и энергии излучаемых фононов. При задании источника фононов (7) считалось, что временная зависимость скорости безызлучательных переходов имеет моноэкспоненциальный вид и что коэффициент поглощения света достаточно мал, поэтому зависимостью от z в (7) можно пренебречь. Было учтено, что длительность лазерного импульса порядка 10 нс, что намного короче характерных времен в рассматриваемой задаче. Поэтому можно считать, что лазерное возбуждение произошло в момент $t_1 = 0$. При записи (7) мы задали ось Z вдоль направления распространения лазерного луча, ось Y – по нормали к поверхности болометра, ось X – вдоль болометра. Линия ($y = L, x = 0$) делит болометр на две равные части шириной b , где L – расстояние от центра светового пучка до плоскости болометра, $2b$ – ширина болометра. Сигнал на болометре пропорционален плотности

потока энергии фононов, усредненной по площади болометра. Нетрудно показать, что если фононы были испущены в оптически возбуждаемом объеме в момент t_1 , то плотность потока энергии в точке (x, z) болометра в момент t равна

$$p = -D \partial_y E|_{y=L} = \frac{2\varepsilon S_0 DL}{\pi(4D(t-t_1) + R^2)^2} \times \exp\left(-\frac{L^2 + x^2}{4D(t-t_1) + R^2} - \frac{t_1}{\tau}\right) \frac{dt_1}{\tau}. \quad (8)$$

Здесь $S_0 = \pi R^2$ – площадь поперечного сечения светового пучка. Для получения окончательного выражения, описывающего сигнал на болометре, остается проинтегрировать (8) по t_1 и усреднить по x . Имея в виду, что при квазидиффузионном режиме распространения фононов зависимость коэффициента диффузии D от времени диффузии описывается выражением (6), перейдем к интегрированию не по времени излучения, а по времени диффузии $t_2 = t - t_1$ и получим следующее выражение для сигнала на болометре:

$$P = \int_0^t \frac{dt_2}{\tau} \int_0^b \frac{dx}{b} \frac{2\varepsilon S_0 DL}{\pi(4Dt_2 + R^2)^2} \times \exp\left(-\frac{L^2 + x^2}{4Dt_2 + R^2} - \frac{t-t_2}{\tau}\right). \quad (9)$$

Будем считать теперь, что под интегралом в (9) коэффициент диффузии зависит от времени и эта зависимость дается соотношением (6). Определим из (9) максимальное значение сигнала на болометре для данного расстояния L через P_A и время появления максимума через t_A из соотношений

$$P_A = \max(P(t)), \quad P(t_A) = P_A. \quad (10)$$

На рис.3 сплошными линиями показаны зависимости t_A и P_A от L . Наилучшее согласие с экспериментом достигается при следующих значениях параметров:

$$\tau = 1.8 \text{ мкс}, \quad \frac{v^2 A_N^{4/5}}{3 A_i} = 0.12 \text{ мм}^2/\text{мкс}^{9/5}. \quad (11)$$

На рис.4 сплошными линиями показана теоретическая (с учетом (11)) зависимость (9) потока фононов, излучаемых ионами гольмия и регистрируемых болометром, от временной задержки t при разных расстояниях L от оптически возбуждаемого объема до болометра. Видно, что теоретические кривые достаточно хорошо описывают экспериментальные данные. Подставляя в формулу (6) экспериментально найденные значения t_A и учитывая (11), получим следующие значения коэффициента диффузии $D(t_A)$ в единицах

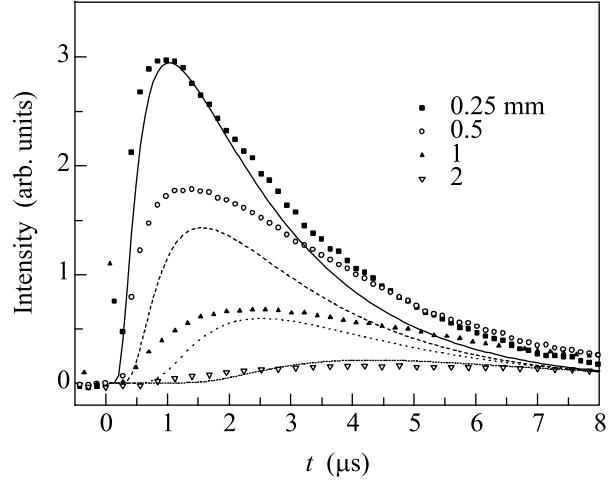


Рис.4. Сигналы на болометре в зависимости от временной задержки после лазерного возбуждения на линии $\lambda = 6393.5 \text{ \AA}$ при различных расстояниях между лазерным лучом и болометром. Сплошными линиями показаны теоретические кривые (9)

мм²/мкс: 1.14, 1.46, 2.46 и 3.91, для L (в мм) соответственно 0.25, 0.5, 1, 2. Следует отметить, что эти значения коэффициента диффузии по порядку величины совпадают с эмпирическими значениями $D = 1.2; 2.4$ для $L = 1; 2$ (в тех же единицах), определенными в работе [8] для образца $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{V}$. В [8] квазидиффузионный режим распространения фононов прямым методом экспериментально наблюдался впервые.

Оценим параметры рассеяния A_i и A_N , затем проверим справедливость условий существования (3) КД распространения фононов, после этого проведем сравнение вычисленного значения отношения параметров с экспериментально полученным значением (11).

Примесные ионы Ho^{3+} отличаются от ионов замещения Mg^{2+} по массе, заряду и ионному радиусу. Дадим нижнюю оценку значения A_i , учитывая рассеяние фононов на примесях гольмия только за счет разницы масс ионов Ho^{3+} и Mg^{2+} и пренебрегая рассеянием из-за разницы силовых постоянных и ионных объемов и тем, что ионы Ho^{3+} могут образовывать в форстерите димерные центры [9]. Легко получить, используя для скорости изотопического рассеяния выражение, выведенное в [10] и уточненное в [11], что

$$A_i \geq \frac{\mathcal{V}}{4\pi v^3} \frac{m c(1-c)(A_x - A_y)^2}{(m((1-c)A_x + cA_y) + A_z)^2}, \quad (12)$$

где $v^{-3} = (v_l^{-3} + v_t^{-3})/3$, \mathcal{V} – объем элементарной ячейки, v_l и v_t – соответственно продольная и поперечные скорости звука. X и Y обозначают атомы замещения и атомы примеси, A_x – атомный

вес X элемента в кристалле с формульной единицей $(X_{1-c}Y_c)_mZ$. В нашем случае $c \leq 5 \cdot 10^{-4}$. $A_{Mg}/A_{Ho} = 7.4 \cdot 10^{-5}$. Полагая [5] (в единицах CGSE) $v_l = 8.589 \cdot 10^5$, $v_t = 5.018 \cdot 10^5$, $U = 290 \cdot 10^{-24}$, получаем: $\tau_i^{-1} \geq 0.8 \cdot 10^{-44} \cdot \omega^4$ при $c = 3 \cdot 10^{-5}$. Учтем, что линия поглощения $\lambda = 6393.5 \text{ \AA}$ отстоит, как видно на рис.2, от ближайшей ниже лежащей по энергии линии на 136.6 см^{-1} . Поэтому частота излученных фононов нулевой генерации $\nu_0 = \omega_0/2\pi \geq 136.7 \text{ см}^{-1}$ и $\tau_i \leq 2.8 \cdot 10^{-4}$ мкс.

Наиболее аккуратное выражение для скорости τ_N^{-1} спонтанного распада фононов, пригодное для количественного сравнения, приведено в [12]. Однако нам неизвестны упругие константы третьего порядка для форстерита, поэтому выразим A_N через постоянную Грюнайзена, используя результаты работы [13]:

$$A_N \leq \frac{\hbar\gamma^2}{144\pi\rho v_l^2 v_t^3}. \quad (13)$$

Здесь ρ – плотность кристалла, γ – постоянная Грюнайзена. Знак неравенства учитывает тот факт, что оценка (13) константы неупругого рассеяния через постоянную Грюнайзена приводит [12] к завышенному значению скорости спонтанного распада фононов. Полагая [5] $\rho = 3.221 \text{ г/см}^3$ и [14] $\gamma = \gamma_{LA} = 1.22$, получаем: $\tau_N^{-1} \leq 1.1 \cdot 10^{-59} \cdot \omega^5$. Для значений $\nu = \omega/2\pi = 136.7 \text{ см}^{-1} = 4.1 \text{ ТГц}$ имеем: $\tau_N \geq 8.3 \cdot 10^{-3}$ мкс. Отсюда следует, что левая часть неравенства (3) выполняется с большим запасом, что является [15] необходимым условием применимости скейлинговой модели Казаковцева–Левинсона [6, 7] квазидиффузионного режима распространения фононов.

Минимальное баллистическое пролетное время $t_B \simeq 0.25 \text{ мм}/v_l = 0.29 \text{ мкс}$ намного больше времени неупругого рассеяния фононов, поэтому правая часть неравенства также выполняется. Этому способствует высокое значение энергии излучаемых фононов, повышающее скорость ангармонического затухания. Становится понятным, почему при возбуждении данной линии, $\lambda = 6393.5 \text{ \AA}$, излученные фононы распространяются в режиме КД.

Наконец, вычисленное при вышеприведенных значениях параметров значение величины $(v^2/3) \cdot A_N^{4/5}/A_i = (v^2/3) \cdot \tau_i/\tau_N^{4/5} \leq 0.14 \text{ мм}^2/\text{мкс}^{9/5}$ не противоречит экспериментальным данным (11).

Таким образом, время-разрешенная фотофононная спектроскопия является не только очень чувствительным методом детектирования частот оптических переходов, но и дает дополнительную информацию о механизмах распространения фононов и временах безызлучательной релаксации.

Авторы признательны С. А. Басуну за полезную дискуссию, В. Ф. Тарасову за интерес к работе, Н. К. Соловарову за замечания, сделанные при прочтении рукописи. Работа выполнена при поддержке программ Отделения физических наук (“Оптическая спектроскопия и стандарты частоты” и “Когерентные акустические поля и сигналы”), гранта ISTC (# 2121) и гранта Российского фонда фундаментальных исследований (# 03-02-16374).

1. А. М. Шегеда, В. Н. Лисин, Письма в ЖЭТФ **78**, 1247 (2003); e-Print arXiv: cond-mat/0309180(2003).
2. А. М. Шегеда, В. Н. Лисин, Ежегодник Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского. 2002. с. 111, Казань: ФизтехПресс, 2003.
3. А. М. Шегеда, В. Н. Лисин, Ежегодник Казанского физико-технического института им. Е. К. Завойского, 2003. с. 103, Казань: ФизтехПресс, 2004.
4. A. M. Shegeda, V. N. Lisin, B. Z. Malkin et al., XII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals activated by rare earth and transition metal ions. Abstract and Program, p.109. Ural State Technical University-UPI, 2004.
5. А. М. Hofmjeister, American Mineralogist **86**, 1188 (2001).
6. Д. В. Казаковцев, И. Б. Левенсон, Письма в ЖЭТФ **27**, 194 (1978).
7. D. V. Kazakovtsev and Y. B. Levinson, Phys. Stat. Sol (b) **96**, 117 (1979).
8. W. E. Bron, Y. B. Levinson, and J. M. O'Connor, Phys. Rev. Lett. **49**, 209 (1982).
9. А. В. Гайстер, Е. В. Жариков, А. А. Коновалов и др., Письма в ЖЭТФ **77**, 753 (2003).
10. Shin-ichiro Tamura, Phys. Rev. **B30**, 610 (1984).
11. D. V. Kazakovtsev and Y. B. Levinson, Phys. Stat. Sol (b) **136**, 425 (1986).
12. Shin-ichiro Tamura, Phys. Rev. **B 31**, 2574 (1985).
13. R. Baumgartner, M. Engelhardt, and K. F. Renk, Phys. Rev. Lett. **47**, 1403 (1981).
14. Anne M. Hofmjeister, Ho-kwang Mao, PNAS (Geophysics) **99**, 559 (2002).
15. H. J. Maris, Phys. Rev. **B41**, 9736 (1990).