

Известия НАН Армении, Физика, т.58, №4, с.564–571 (2023)

УДК 535.37

DOI:10.54503/0002-3035-2023-58.4-564

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ЛОКАЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ В КРИСТАЛЛЕ РУБИНА ПРИ ОПТИЧЕСКОЙ НАКАЧКЕ СОСТОЯНИЯ 2T_1

В.С. АРАКЕЛЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

e-mail: vladimirarakelyan05@gmail.com

(Поступила в редакцию 25 мая 2023 г.)

Методом рассеяния Мандельштама–Бриллюэна исследовано колебательное поведение тяжелой примеси замещения (Cr^{3+}) в Al_2O_3 . Колебания ионов хрома осуществляются фотовозбуждением. Впервые наблюдены дискретные смещения линий люминесценции рубина R_1 и R_2 при комнатной температуре в зависимости от поглощенной мощности лазерного излучения и при возбуждении состояния 2T_1 . Эти смещения обусловлены возбуждением квазилокальных колебаний ионов хрома. Частота квазилокальных колебаний составляет 22 ГГц, что соответствует поперечным акустическим колебаниям в кристалле рубина. Дано объяснение наблюданного явления на основе адиабатического приближения Борна–Оппенгеймера и функции Пекара.

1. Введение

Фононные повторения линии люминесценции и рассеяние падающей ультразвуковой волны на примеси в случае, когда имеет место резкий резонанс в сечении рассеяния ультразвуковой волны, подробно исследованы в работах [1–7]. Многофононное антистоксовое возбуждение в пределе слабой связи наблюдал Аузель [8]. Доказательства многомодового состояния Пекара приведены в работе [9]. Влияние структурных вакансий на колебания решетки рассматривалось в работе [10]. Сильное влияние колебаний решетки на электронные и магнитные свойства материалов изучалось в работе [11]. Целью настоящей работы является исследование колебаний тяжелой примеси Cr^{3+} в лазерном кристалле рубина, вызванных ее фотовозбуждением.

2. Методология

Известно, что монохроматичность лазерного излучения и селективный характер взаимодействия излучения с энергетическими уровнями иона обеспечивают сильно выраженную селективность возбуждения определенных квантовых состояний энергетических уровней, соответствующих резонансным условиям их взаимодействия с полем излучения. Электронно-колебательные взаимодействия играют определяющую роль в процессе безызлучательной релаксации энергии возбужденных электронных состояний, таких как уровни $\tilde{E}\text{a}$, $2\tilde{A}$ и $\tilde{E}\text{b}$ состояния 2T_1 . Результатом дезактивации электронного возбуждения иона является его

переход в электронное состояние с меньшей энергией (от 2T_1 до 2E) и превращение выделяемой энергии в колебательную энергию. Количество возбужденных электронно-колебательных уровней определяется шириной спектра и мощностью когерентного источника возбуждения. Чтобы колебательная мода могла поглощать, должны быть выполнены законы сохранения энергии и импульса и должен существовать механизм связи между материалом и падающим излучением. Механизм связи между падающим фотоном и фононом осуществляется изменением состояния электрического дипольного момента. Эти диполи могут поглощать энергию падающего излучения, достигая максимальной связи с излучением, когда его частота равна частоте колебательной моды диполя [12]. В зависимости от степени возбуждения колебаний диполь может излучать определенное количество одинаковых фононов с энергией $\hbar\Omega$ каждый. При больших энергиях электронного перехода возможны только многофононные переходы, когда один переход связан с испусканием нескольких фононов. Количество генерируемых оптическим путем фононов оказывается пропорциональным поглощенной энергии возбуждения [13].

При рассмотрении взаимодействия электронной подсистемы с квазилокальными колебаниями можно использовать гармоническое приближение, если частота локальной моды не меняется и в адиабатическом приближении отсутствует взаимодействие между локальными колебаниями и колебаниями основной решетки. Если при электронном переходе система переходит в другое колебательное состояние, то меняются конфигурационные координаты и частоты колебаний. Из-за разницы положений равновесия после электронного перехода центр находится в другом колебательном состоянии. Физическая основа модели конфигурационных координат для описания оптических свойств локализованных центров в твердых телах основана на адиабатическом приближении Борна–Оппенгеймера [14]. В модели конфигурационных координат положение равновесия ионов в основном электронном состоянии $Q = 0$ (рис.1). В возбужденном электронном состоянии положение равновесия находится при $Q = A$ и в целом, форма кривой потенциальной энергии отличается от формы кривой основного состояния. Наличие колебаний примесного иона приводит к смещению положения иона на ΔQ и появлению фононных повторений линии люминесценции.

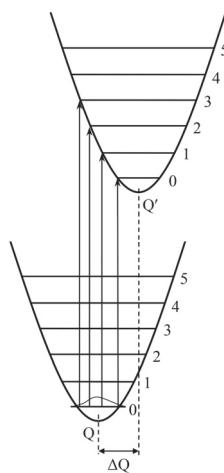


Рис.1. Сдвиг положения иона на ΔQ в конфигурационных координатах.

Вероятность перехода с участием n колебательных квантов при 0 К равна:

$$P_{n0} = e^{-S} S^n / n!. \quad (1)$$

Уравнение (1) определяет форму функции Пекара P_{n0} [15]. Здесь n – число фононов, S – фактор Хуанга–Риса, а

$$S = E_2/\hbar\omega = n\hbar\omega'/\hbar\omega, \quad (2)$$

где E_2 – поглощенная энергия, $\hbar\omega$ и $\hbar\omega'$ – колебательные энергии основного и возбужденного состояний, соответственно. Величина S пропорциональна n и в приближении $\hbar\omega' \approx \hbar\omega$ (что справедливо в случае чисто линейной связи с модой Q) равна числу фононов n). Из уравнения (1) и рис.2 видно, что функция Пекара существенно меняет форму и положение максимума огибающей в зависимости от фактора Хуанга–Риса S .

Фактор Хуанга–Риса S является мерой силы линейной электрон–фононной связи и характеризует среднее число фононов, сопровождающих конкретный электронный переход [15, 16]. Согласно принципу Франка–Кондона, когда квант света поглощается, происходят переходы из основного состояния в «поворотные точки» колебательных состояний возбужденного электронного состояния. Как видно из уравнения (1) и рис.2, при увеличении S вероятность безфононной линии уменьшается экспоненциально и наблюдается на практике только при $S \leq 6$. Если дисперсия фононов мала, взаимодействие фононов с электронами, связанными с примесными центрами, создают систему дискретных частот при низких температурах [17]. Квазилокальные колебания охватывают весь кристалл, но амплитуда примесных колебаний значительно превышает амплитуду колебаний ионов решетки.

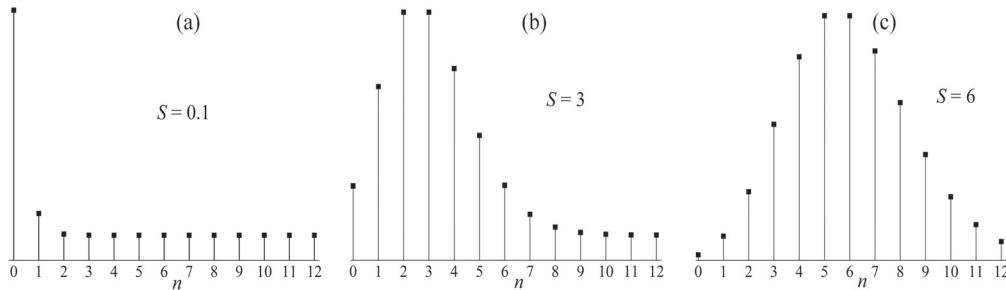


Рис.2. Форма функции Пекара для $S = 0.1$, $S = 3$ и $S = 6$, $n = 0$ – положение бесфононной линии.

Наличие колебаний иона тяжелой примеси приводит к смещению положения тяжелого иона, частота колебаний которого попадает в низкочастотную часть акустического диапазона частот [17]. Спектральная плотность колебаний имеет узкий резонансный пик на квазилокальной частоте [16, 18]. Эти колебания можно интерпретировать как принадлежащие связанным состояниям фонона с примесным центром или как своеобразные локальные моды [19].

Если примесь намного тяжелее замещаемого ею иона или если эффективные силовые константы, описывающие взаимодействие примеси с ее соседями малы по сравнению с константами решетки–хозяина, сильный резонанс в сечении рассения падающего ультразвука от примеси может возникать для частот, малых по сравнению с дебаевской частотой [1, 19–22]. При взаимодействии

электронного перехода с квазилокальными колебаниями в оптическом спектре появляются колебательные повторения безфононной линии, расположенные эквидистантно $\hbar\omega \pm n\hbar\Omega_{\text{qloc}}$. Здесь ω – частота безфононной линии и Ω_{qloc} – частота квазилокальных колебаний.

Локализованные колебания решетки исследуются в основном методом комбинационного рассеяния (сдвиг линии люминесценции $\geq 100 \text{ см}^{-1}$) [2, 8, 9, 23]. При комнатной температуре линии люминесценции уширены и невозможнофиксировать низкочастотные колебательные повторения линии люминесценции. Можно наблюдать лишь смещение пиков люминесценции за счет изменения формы функции Пекара и, соответственно, изменения положения пиков огибающих люминесценции (рис.2).

3. Аппаратура и методы исследования

Люминесценцию рубинового лазерного кристалла с концентрацией хрома 0.05 мас% и длиной 12 см исследовали при возбуждении галогенной лампой и лазерным диодом (LD). Оптическое возбуждение ионов Cr^{3+} из основного состояния 4A_2 в состояние 2T_1 (уровни $\tilde{\text{E}}\text{a}$, $2\tilde{\text{A}}$) осуществляли с помощью LD-лазера. Сканирование состояния 2T_1 реализовывалось в диапазоне длин волн 658.5–662.1 нм или в волновых числах $15186\text{--}15102.5 \text{ см}^{-1}$. Возбуждение и регистрация люминесценции осуществлялись под прямым углом друг к другу. Спектры люминесценции регистрировали на спектрометре ДФС-24 с разрешением 0.5 \AA на длине волны 550 нм. Люминесценция R-линий наблюдалась в направлении, перпендикулярном направлению возбуждения, через кварцевый световод. Излучение LD-лазера фокусировалось в кристалл рубина линзой с фокусным расстоянием $\sim 5 \text{ мм}$, установленной на корпусе лазера. Исследовалось поведение линий люминесценции R_1 и R_2 в зависимости от интенсивности и волнового числа LD-лазера.

Интенсивность и частота LD-лазера изменялись током источника питания. Все измерения проводились при комнатной температуре. Линии люминесценции R_1 и R_2 возбуждались опосредованно через промежуточное электронное состояние 2T_1 , уровни $2\tilde{\text{A}}$ и $\tilde{\text{E}}\text{a}$ которого перекрываются при комнатной температуре.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследована зависимость мощности LD-лазера от волнового числа излучения. Как показано на рис.3, эта зависимость близка к линейной. На рис.4 и рис.5 показано положение пиков люминесценции линий R_1 и R_2 , соответственно, в зависимости от волнового числа излучения при различной мощности LD-лазера. При возбуждении уровней $\tilde{\text{E}}\text{a}$ и $2\tilde{\text{A}}$ состояния 2T_1 волновое число излучения LD-лазера изменялось от 15186.12 см^{-1} до 15102.6 см^{-1} . При этом мощность лазера также изменялась от 39 до 219 мВт. В ходе эксперимента наблюдалось дискретное смещение положения максимумов линий люминесценции (рис.4,5) при изменении мощности и волнового числа возбуждающего лазера. Смещение пиков интенсивности люминесценции линий R_1 и $R_2 \approx n$ раза 0.52 см^{-1} , где n — целое число и 0.52 см^{-1} соответствует частотному сдвигу максимумов люминесценции $\Delta\nu_i \approx 15.6 \text{ ГГц}$.

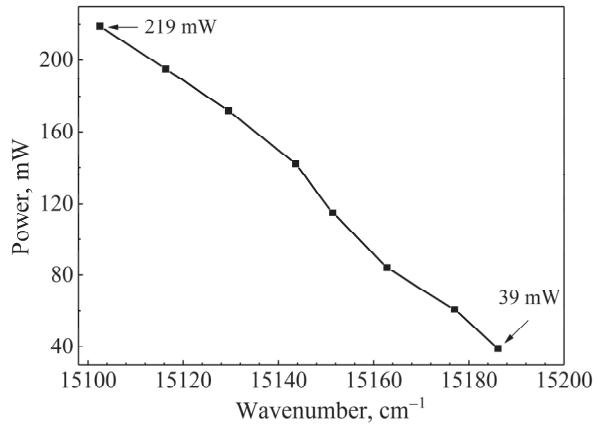


Рис.3. Зависимость мощности LD-лазера от волнового числа излучения.

Положение пика люминесценции линии R_1 при возбуждении галогенной лампой соответствует значению 14404.2 см^{-1} . При облучении кристалла рубина LD-лазером (при мощности излучения лазера 39 мВт и волновом числе 15186.1 см^{-1}) наблюдаемое значение волнового числа для пика люминесценции линии R_1 составило 14405.7 см^{-1} . Разница в расположении пиков люминесценции при возбуждении LD лазером или галогенной лампой составляет $\Delta R_1 \approx 1.55 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta R_1/0.52 \approx 3$.

Положение пика люминесценции линии R_2 при возбуждении галогенной лампой соответствует значению 14434 см^{-1} . При облучении кристалла рубина LD-лазером (при мощности излучения 39 мВт и волновом числе 15186.1 см^{-1}) наблюдаемое значение волнового числа для пика люминесценции линии R_2 составило 14436 см^{-1} . Разница в расположении пиков люминесценции при возбуждении LD-лазером или галогенной лампой составляет $\Delta R_2 \approx 2 \text{ см}^{-1}$, $\Delta R_2/0.52 \approx 4$. Максимальное смещение пиков линий люминесценции R_1 и R_2 $\Delta_{\max} \approx 6$ раза 0.52 см^{-1} (рис.4 и 5).

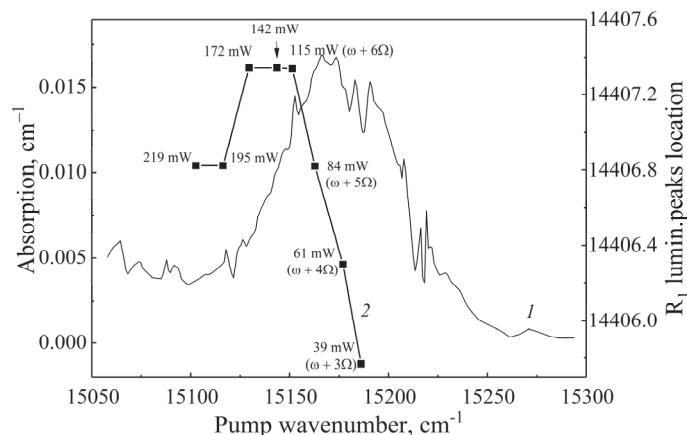


Рис.4. Спектр поглощения состояния 2T_1 (кривая 1) и положение пиков интенсивности линии люминесценции R_1 в зависимости от волнового числа излучения LD-лазера и его мощности (кривая 2), ω – частота безфононной линии и Ω – частота квазилокальных колебаний; $\Omega = 0.52 \text{ см}^{-1}$ (15.6 ГГц) при наблюдении люминесценции под углом $\theta = 90^\circ$.

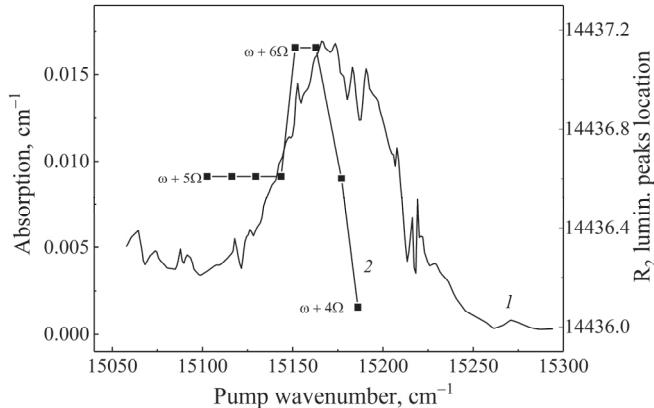


Рис.5. Спектр поглощения состояния 2T_1 (кривая 1) и положение пиков интенсивности линии люминесценции R_2 (кривая 2) в зависимости от волнового числа излучения лазера. Здесь ω – частота безфононной линии и Ω – частота квазилокальных колебаний. Мощность излучения лазера такая же, как на рис.4.

Сдвиг пиков люминесценции при возбуждении состояния 2T_1 при мощности излучения 39 мВт составляет 1.55 см^{-1} ($1.55/0.52 \approx 3$) для линии R_1 и 2 см^{-1} для линии R_2 ($2/0.52 \approx 4$ при той же мощности возбуждения). В работе [14] было показано, что при увеличении фактора Хуанга–Риса S вероятность безфононной линии уменьшается экспоненциально и наблюдается на практике только при $S \leq 6$. Таким образом, отсутствие смещения пиков люминесценции в верхней части рис.5 и рис.6 можно объяснить перераспределением интенсивностей люминесценции в зависимости от интенсивности возбуждения в соответствии с уравнением (1). Уменьшение смещения пиков люминесценции в левой части рис.4 и 5 можно объяснить уменьшением поглощаемой энергии.

Появление комбинационных частот и их количество зависят от поглощенной энергии, так как она определяет величину смещения возбужденного иона Cr^{3+} . Увеличение амплитуды колебаний ионов, вызванное увеличением поглощаемой энергии, приводит к увеличению параметра Хуанга–Риса S . Это увеличение приводит к изменению формы функции Пекара и смещению положения пика (рис.2 и 4). Представленные результаты согласуются с теорией [15–17].

5. Заключение

При комнатной температуре наблюдались дискретные смещения пиков линий люминесценции R_1 и R_2 рубина в зависимости от поглощенной мощности лазера при возбуждении состояния 2T_1 . Эти смещения обусловлены возбуждением квазилокальных колебаний иона хрома. Дискретное смещение линий люминесценции в кристалле рубина, вызванное квазилокальными колебаниями обнаружено впервые. Частота квазилокальных колебаний равна 22 ГГц. Судя по частоте бриллюэновского рассеяния, полученной в эксперименте, наблюдаемые колебания относятся к поперечным акустическим колебаниям. Сдвиг пиков люминесценции на 0.52 см^{-1} (сдвиг частоты 15.6 ГГц) обусловлен возбуждением квазипоперечной гиперзвуковой волны. Бриллюэновское рассеяние наблюдалось под углом $\theta = 90^\circ$. Измеренный сдвиг частоты $\Omega = 15.6 \text{ ГГц}$. По формуле Бриллюэна ($\Omega = 2\omega nv/c \sin \theta/2$) под углом наблюдения $\vartheta = 180^\circ$ этот сдвиг

соответствует смещению линии люминесценции – 0.735 см^{-1} (сдвиг частоты – 22 ГГц). Здесь ω – оптическая частота, n – показатель преломления, v и c – соответственно скорость распространения звуковой волны и скорость света. Указанный сдвиг люминесценции хорошо согласуется с расчетными данными для квазиперечной гиперзвуковой волны 0.74 см^{-1} для направления [100] при обратном рассеянии [24].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке РА в рамках проекта N 1-6/23-I/IPR.

Автор выражает благодарность сотрудникам института за полезные обсуждения и сотрудникам лаборатории за помощь при выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **D.L. Mills.** J. de Physique, **28**, C1 (1967).
2. **V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko.** Phys. Stat. Sol. (b), **221**, 553 (2000).
3. **A.P. Saiko.** <https://arxiv.org/abs/physics/0412160>.
4. **D. Schmeltzer, R. Beserman.** J. Phys. C. Sol. Stat. Phys. **14**, 27 (1981).
5. **B. Canny, J.C. Chervin, D.C. Veronique, L. Jing-Quing.** SPIE, **74**, 1182 (1989).
6. **Y. Zhangt, J.S. Zheng, D.L. Mi, B.Z. Yan, B.X. Wu.** J. Phys., Condens. Matter, **2**, 5219 (1990).
7. **I.S. Altman, P.V. Pikhitsa, M. Choi, A.G. Nasibulin, E.I. Kauppinen.** Phys. Rev. B, **68**, 125324 (2003).
8. **F. Auzel.** Phys. Rev. B, **13**, 2809 (1976).
9. **M. Nazarova, M.G. Brike, D. Spasskyc, B. Tsukerblate, A. Paliib, N. Nazida, M.N. Ahmad-Fauzi.** Phys. Lett. A, **377**, 3170 (2013).
10. **T.-H. Dong, X.-D. Zhang, L.-M. Yang, F. Wang.** Chinese Phys. B, **31** 026101 (2022).
11. **B. Alling, F. Körmann, B. Grabowski, A. Glensk, I.A. Abrikosov, J. Neugebauer.** Phys. Rev. B, **93**, 224411 (2016).
12. **C. Kittel.** Introduction to Solid State Physics. Berkeley, JohnWiley & Sons, 2004.
13. **R.J. G.Goossens, J.I. Dijkhuis, H.W. de Wijn.** Phys. Rev. B, **32**, 5163 (1985).
14. **J.J. Markham.** Rev. Mod. Phys., **31**, 956 (1959).
15. **K. Huang, A. Rhys.** Proc. Roy. Soc., **204**, 406 (1950).
16. **A. Hughes.** Physique Colloquesm., **28**, 55 (1967).
17. **G. Leibfried.** Microscopic Theory of Mechanical and Thermal Properties of Crystals, in Handbuch der Physik, S. Fligge (Ed.), vol. 7, ch. 1, Berlin, Springer-Verlag, 1955.
18. **M. Born, H. Kun.** Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, Clarendon Press, 1988.
19. **E.I. Rashba, A.B. Zimin.** Sov. Phys. JETP, **39**, 1479 (1974).
20. **R. Brout, W. Visscher.** Phys. Rev. Lett, **9**, 54 (1962).
21. **A.J. Sievers, S. Takeno.** Phys. Rev. A, **140**, 1030 (1965).
22. **W. Visscher.** Phys. Rev., **28**, 1299 (1963).
23. **V.I. Sokolov, E.A. Shirokov, A.N. Kislov, V.G. Mazurenko.** J. Cryst. Growth, **214**, 304 (2000).
24. **G.V. Krivoshchekov, M.F. Stupak.** Sov. J. Quantum Electron., **5**, 1397 (1975).

**ՍՈՒԲԱԿԻ ԲՅՈՒՐԵՂՈՒՄ ՑԱՆՑԻ ԼՈՒՍԱՄԱԿԱԾՎԱԾ ՏԵՂԱՅԻՆ
ՏԱՏԱՆՈՒՄՆԵՐԻ ² ԴԻՎԱԿԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ԳՐԳՈՒՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

Վ.Ս. ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Բրիլյուենի ցրման եղանակով հետազոտվել է Al_2O_3 միաբջորեղում Cr^{3+} տեղակալող ծանր խառնուկի տատանողական վարքը: Քրոմի ինոնների տատանումներն իրագործվում են վերջիններիս լուսագրգուման միջոցով: Առաջին անգամ սենյակային շերմաստիճանում դիսոլել են սուտակի R_1 և R_2 լուսմինեսցենս գծերի ընդհատ (դիսկրետ) շեղումներ 2T_1 վիճակի գրգուման դեպքում՝ կախված լազերային մղման կլանված հզորությունից: Այդ շեղումները պայմանավորված են քրոմի ինոնների քվազիտեղային տատանումների գրգումով: Քվազիտեղային տատանումների հաճախությունը կազմում է 22 ԳՀց, որը համապատասխանում է սուտակում լայնական ակուստիկ (ձայնային) տատանումներին: Տրվել է դիտարկված երևույթի բացարություն Բորն-Օպենհեյմերի աղիաբատիկ մոտարկման և Պեկարի ֆունկցիայի հիման վրա:

**PHOTOINDUCED LOCAL LATTICE VIBRATIONS IN A
RUBY CRYSTAL UNDER OPTICAL PUMPING OF THE 2T_1 STATE**

V.S. ARAKELYAN

The vibrational behavior of a heavy substitutional impurity (Cr^{3+}) in Al_2O_3 has been studied by the Brillouin scattering method. The vibrations of chromium ions are carried out by their photoexcitation. Discrete shifts of the ruby luminescence lines R_1 and R_2 at room temperature are observed depending on the absorbed laser pump power upon excitation of the 2T_1 state. These shifts are due to the excitation of quasi-local vibrations of chromium ions. The frequency of quasi-local oscillations is 22 GHz, which corresponds to transverse acoustic oscillations in ruby. An explanation of the observed phenomenon is given on the basis of the Born-Oppenheimer adiabatic approximation and the Pekar function.