

УДК 538.913—405

© 1990

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ФОНОНОВ В РЕЖИМЕ СПЕКТРАЛЬНО-ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИФФУЗИИ

A. E. Соловьев

Рассмотрено влияние спектральной диффузии на пространственный перенос неравновесных фононов в среде с резонансными центрами. В качестве механизма спектральной диффузии рассмотрено диполь-дипольное взаимодействие между центрами. Получена оценка времени прихода неравновесных фононов в режиме спектрально-пространственной диффузии. Это выражение объясняет отсутствие концентрационной зависимости времени прихода фононов, наблюдаемого в экспериментах с тепловыми импульсами в кристалле $\text{LiYF}_4 : \text{Er}^{3+}$, и удовлетворительно согласуется по величине с экспериментальным значением.

Фононы, распространяющиеся в твердом теле с резонансными центрами, подвержены резонансному как упругому, так и неупругому рассеянию. Если длина свободного пробега резонансных фононов много меньше размеров кристалла, распространение неравновесных фононов происходит путем пространственной диффузии. В процессах неупругого рассеяния на центрах изменяется частота рассеянных фононов. Если это изменение частоты значительно меньше ширины линии поглощения фононов центрами, то можно говорить о процессе спектральной диффузии.

Кинетические уравнения, описывающие динамику неравновесных фононов в резонансной среде, были сформулированы для спектральных плотностей фононных чисел заполнения и числа возбужденных резонансных центров [1, 2]. Они представляют собой уравнения пространственной и спектральной диффузии, причем коэффициент пространственной диффузии резонансно зависит от частоты. Если неупругое рассеяние фононов на центрах осуществляется путем резонансного комбинационного рассеяния, то коэффициент спектральной диффузии также резонансно зависит от частоты [1]; при нерезонансном рамановском рассеянии этот коэффициент частотно независим [3]. Влияние спектральной диффузии на пространственную динамику неравновесных фононов состоит в переносе возбуждений на крылья линии поглощения, где вероятность рассеяния фононов значительно меньше. При этом скорость пространственного переноса существенно увеличивается. На важную роль спектральной диффузии в процессах пространственного распространения неравновесных фононов указывалось в работах [4–6]. Уравнения переноса, включающие спектральную диффузию, не всегда могут быть решены в аналитическом виде. Решения их были найдены лишь в некоторых случаях. Применительно к терагерцевым фононам в рубине с примесными ионами Cr^{3+} для стационарного случая было найдено для времени выхода возбуждения из детектируемого объема [6]

$$t_1 \sim L\Gamma/(D_0 D_s)^{1/2}, \quad (1)$$

где Γ — ширина линии поглощения, L — характерный размер системы, D_0 — коэффициент пространственной диффузии в центре линии поглощения, D_s — коэффициент спектральной диффузии в центре линии.

Нестационарное уравнение спектрально-пространственной диффузии было решено в работе [8] для случая, когда коэффициент спектральной

диффузии не зависит от частоты. Поскольку наше рассмотрение будет частично опираться на результаты этой работы, мы кратко рассмотрим использованный там способ решения кинетических уравнений.

1. Уравнение спектрально-пространственной диффузии и его решения

Уравнение переноса, использованное в [3], имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} f(v, r, t) = D_0 \left(1 + \left(\frac{v - v_0}{\Gamma} \right)^2 \right) \nabla^2 f(v, r, t) + D_v \frac{\partial^2}{\partial v^2} f(v, r, t), \quad (2)$$

где $f(v, r, t)$ — спектральная плотность числа неравновесных фононов; Γ — ширина линии поглощения; D_0, D_v — коэффициенты пространственной и спектральной диффузии.

Переходя к пространственному Фурье-образу функции $f(v, r, t)$, можно записать для нее уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} f(v, k, t) = -D_0 k^2 \left[1 + \left(\frac{v - v_0}{\Gamma} \right)^2 \right] f(v, k, t) + D_v \frac{\partial^2}{\partial v^2} f(v, k, t).$$

Далее введем новую функцию

$$g(v, k, t) = f(v, k, t) e^{k^2 D_0 t}$$

и перейдем к безразмерным переменным $\tau = t/T$, $\xi = (v - v_0)/\gamma$, где

$$T = \Gamma / (D_0 D_v)^{1/2}, \quad k = (D_v T)^{1/2}.$$

В новых переменных уравнение для $g(\xi, \tau)$

$$\frac{\partial}{\partial \tau} g(\xi, \tau) = \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} g(\xi, \tau) - \xi^2 g(\xi, \tau) \quad (3)$$

представляет собой известное уравнение гармонического осциллятора.

При начальных условиях

$$f(v, r, t=0) = \delta(v - v_0) \delta(r)$$

из решения уравнения (3) можно найти для полного числа фононов

$$f(x, t) = \int d\nu f(v, x, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} e^{-k^2 D_0 t} \left(\operatorname{ch} \frac{t}{T} \right)^{-1/2}$$

в одномерном случае. Если пространственная диффузия достаточно медленна, то $e^{-k^2 D_0 t} \approx 1$ и для $f(x, t)$ можно записать

$$f(x, t) = \frac{1}{2\pi at} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \cos \frac{x}{at} \tau \left(\operatorname{ch} \tau \right)^{-1/2}, \quad a = \frac{\sqrt{D_0 D_v}}{\Gamma}. \quad (4)$$

Полученное выражение определяется через специальные функции, однако из (4) можно сразу видеть, что $f(x, t)$ как функция времени при фиксированной координате зависит только от комбинации x/at ; время t_m , соответствующее максимуму $f(x, t)$, определяется из условия

$$x/at_m = \text{const} \quad \text{или} \quad t_m = \text{const}(x/a), \quad (5)$$

т. е. наблюдается квазибаллистический режим распространения фононов.

Результат (5) можно получить из оценочных соображений, аналогичных в некотором смысле идеям, лежащим в основе теории нелокальной фононной теплопроводности [7]. Поскольку пространственный перенос фононов в центре линии поглощения происходит медленно, возбуждение может сместиться на крыло линии, где пленение фононов менее сильное. Совер-

шая пространственную диффузию в этой области частот, фононы переносятся в другую часть кристалла, где спектральную диффузию смещает возбуждение обратно к центру линии. Оптимальный вариант смещения по частоте δ таков, что $t_1 \sim t_2$, где $t_1 = \delta^2/2D$, — время спектральной миграции, $t_2 = l^2\Gamma^2/2D_0\delta^2$ — время пространственного переноса. Тогда для δ можно найти

$$\delta^4 \sim l^2\Gamma^2 D_0/D,$$

откуда для времени прихода неравновесных фононов в режиме спектрально-пространственной диффузии получим

$$t_m \sim t_1 \sim t_2 \sim l\Gamma/(D_0 D) \approx l\Gamma/(D_0 D),$$

что совпадает с формулой (5).

2. Спектральная диффузия, индуцированная диполь-дипольным взаимодействием

Спектральная диффузия неравновесных фононов в кристаллах рубина с ионами Cr^{3+} обусловлена их резонансным комбинационным рамановским рассеянием на расщепленном нижнем уровне иона Cr^{3+} [1]. Существует, однако, иной механизм спектральной диффузии — это диполь-дипольное взаимодействие между примесными центрами. На возможность спектральной диффузии в неоднородно-уширенных системах, вызванной диполь-дипольным взаимодействием, впервые указывалось в работах [8, 9].

Кинетические уравнения, описывающие такую спектральную диффузию, были получены в [10] методом неравновесного статистического оператора. Хотя они формулировались для обратных спиновых температур, их можно легко переписать для чисел заполнения.

Рассмотрим неоднородно-уширенную линию, состоящую из отдельных спиновых пакетов. Форма линии пакета на частоте ω_n описывается функцией $\varphi_0(\Delta - \omega_n)$, огибающая пакетов представляет форму неоднородной линии $g(\omega_n)$. Гамильтониан спиновой системы представляется в виде

$$\mathcal{H} = \sum_n \mathcal{H}_n^z + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{CR}, \quad (6)$$

где

$$\mathcal{H}_n^z = \omega_n \sum_{i \in n} S_i^z$$

— зеемановский гамильтониан n -го пакета,

$$\mathcal{H}_d = \frac{1}{2} \sum_{ij} A_{ij} S_i^z S_j^z + \sum_n \sum_{i, j \in n} B_{ij} S_i^+ S_j^-$$

— дипольный гамильтониан, коммутирующий с \mathcal{H}_n^z ,

$$\mathcal{H}_{CR} = \sum_{n \neq n'} \sum_{i \in n} \sum_{j \in n'} B_{ij} S_i^+ S_j^-$$

— взаимодействие между пакетами. Кинетическое уравнение для заселенности пакета с частотой ω_n во втором порядке по взаимодействию \mathcal{H}_{CR} имеет вид

$$\frac{d}{dt} n(\omega_n, t) = \sum_{n'} W_{CR}(\omega_n - \omega_{n'}) g(\omega_{n'}) (n(\omega_{n'}, t) - n(\omega_n, t)), \quad (7)$$

$$W_{CR}(\omega) = \sum_j B_{ij}^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \varphi_0(\omega') \varphi_0(\omega - \omega')$$

— функция кросс-релаксации. При переходе к непрерывному пределу суммирование по пакетам в (7) заменится интегралом по частотам. По-

скольку ширина отдельного пакета много меньше неоднородной ширины линии, уравнение (7) можно переписать в дифференциальной форме

$$\frac{\partial}{\partial t} (n(\omega, t) g(\omega)) = \frac{1}{2} \Delta_{CR}^2 \frac{\partial}{\partial \omega} \left[g^2(\omega) \frac{\partial}{\partial \omega} n(\omega, t) \right], \quad (8)$$

где $\Delta_{CR}^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \omega^2 W_{CR}(\omega) d\omega$ — второй момент функции кросс-релаксации. Он может быть выражен через второй момент формы линии спинового пакета

$$\Delta_{CR}^2 = \sum_n B_{ij}^2 \cdot 2M_2.$$

Величина $n(\omega, t)g(\omega)$ представляет собой спектральную плотность числа возбужденных двухуровневых центров.

Полученное уравнение (8) далее необходимо включить в систему кинетических уравнений для спектральных плотностей чисел заполнения фононов и центров [1], которая примет вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\tau} \right) N_2(\omega, r, t) = \gamma^*(\omega) \sum_q S(\omega, q, r, t) + D_s \frac{\partial}{\partial \omega} \left[\varphi^2(\omega) \frac{\partial}{\partial \omega} n(\omega, r, t) \right],$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + v_q \Gamma \right) S(\omega, q, r, t) = -\gamma^*(\omega) S(\omega, q, r, t) + \frac{1}{\tau} \frac{\Delta(\omega, q)}{\rho_0} N_2(\omega, r, t),$$

где $\varphi(\omega) = \Gamma g(\omega)$ — безразмерная форма линии ширины Γ ; $N_2(\omega, r, t) = \varphi(\omega) n(\omega, r, t)$; $S(\omega, q, r, t)$ — спектральная плотность числа фононов с волновым вектором q ; $D_s = \Delta_{CR}^2 / 2\Gamma$ — коэффициент спектральной диффузии; τ — время жизни возбужденного центра; $\rho_0 = \sum_k \delta(\omega_0 - \omega_k) / N$ — плотность фононных состояний; $\gamma^*(\omega) = \varphi(\omega) / \tau^*$ — скорость рассеяния фононов на центрах; $\tau^* = \tau b$; $b = N_s / \rho_0 \Gamma$ — фактор фононного узкого горла; $\Delta(\omega, q)$ — обобщенная δ -функция [1]. Исключая фононные переменные и переходя к диффузионному пределу, мы получим уравнение спектрально-пространственной диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\omega, r, t) = \frac{D_0}{\zeta(\omega)(1 + b\varphi(\omega))} \nabla^2 n(\omega, r, t) +$$

$$+ \frac{bD_s}{(1 + b\varphi(\omega))} \frac{\partial}{\partial \omega} \left[\varphi^2(\omega) \frac{\partial}{\partial \omega} n(\omega, r, t) \right], \quad (9)$$

$D_0 = 1/3 v^2 \tau^*$. Как и ранее, предположим, что пространственный перенос возбуждений происходит через крылья линии поглощения. Поэтому для $\varphi(\omega)$ можно положить

$$\varphi(\omega) \approx (\Gamma / (\omega - \omega_0))^2$$

и, кроме того, $b\varphi(\omega) \ll 1$. Тогда уравнение (9) можно записать в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\omega, r, t) = D_0 \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma} \right)^2 \nabla^2 n(\omega, r, t) +$$

$$+ bD_s \frac{\partial}{\partial \omega} \left[\left(\frac{\Gamma}{\omega - \omega_0} \right)^4 \frac{\partial}{\partial \omega} n(\omega, r, t) \right]. \quad (10)$$

Если повторить рассуждения предыдущего раздела, то время пространственного переноса фононов на крыльях линии поглощения с частотами $\omega = \omega_0 \pm \delta$ оценивается, как и прежде, величиной

$$t_2 \sim l^2 / 2D_0 \delta^2 / \Gamma^2.$$

Сложнее дело обстоит со временем спектрального переноса, поскольку в отличие от (2) коэффициент спектральной диффузии зависит от частоты. С продвижением возбуждения на крыло линии коэффициент спектральной диффузии уменьшается, поэтому темп диффузии замедляется. Можно пред-

положить, что основную часть времени спектральной миграции займет прохождение участков спектра вблизи частот $\omega = \omega_0 \pm \delta$. Тогда для оценки времени t_1 можно положить

$$t_1 \sim \delta^2 / b D_s \Gamma^4 / \delta^4,$$

т. е. коэффициент спектральной диффузии взят на крыле линии поглощения. Приравняв t_1 и t_2 , получим для δ

$$\delta^8 \sim l^2 \Gamma^6 b D_s / D_0$$

и для времени t_m спектрально-пространственной диффузии

$$t_m \sim t_1 \sim t_2 \sim l^{3/2} \Gamma^{1/2} / D_0^{3/4} (b D_s)^{1/4}. \quad (11)$$

Более строгим представляется получение оценки (11) с помощью масштабных преобразований уравнения (10). Для этого проведем пространственное Фурье-преобразование уравнения и введем безразмерные переменные $\tau = t/T$ и $\xi = (\omega - \omega_0)/\gamma$. Уравнение (10) примет вид

$$\frac{\partial}{\partial \tau} n(\xi, \tau) = -D_0 k^2 \frac{\gamma^2}{\Gamma^2} T \xi^2 n(\xi, \tau) + b D_s T \frac{\Gamma^4}{\gamma^6} \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{1}{\xi^4} \frac{\partial}{\partial \xi} n(\xi, \tau) \right].$$

Поскольку величины T и γ произвольны, выберем их так, чтобы коэффициенты в уравнении равнялись единице

$$D_0 k^2 (\gamma^2 / \Gamma^2) T = 1, \quad b D_s T (\Gamma^4 / \gamma^6) = 1,$$

откуда легко получить

$$T = \Gamma^{1/2} / k^{3/2} D_0^{3/4} (b D_s)^{1/4}, \quad (12)$$

а уравнение (10) можно окончательно записать

$$\frac{\partial}{\partial \tau} n(\xi, \tau) = -\xi^2 n(\xi, \tau) + \frac{\partial}{\partial \xi} \left[\frac{1}{\xi^4} \frac{\partial}{\partial \xi} n(\xi, \tau) \right].$$

Допустим, что мы имеем решение этого уравнения. Из него можно получить полное число возбужденных центров (в одномерном случае)

$$N_2(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} dk e^{-ikx} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\xi) n(\xi, \tau) d\xi.$$

Это выражение можно записать в виде

$$N_2(x, t) = \frac{1}{x} \int_{-\infty}^{\infty} dz e^{-iz} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\xi) n\left(\xi, \frac{p}{z^{3/2}}\right) d\xi, \quad (13)$$

где $p = t D_0^{3/4} (b D_s)^{1/4} / x^{3/2} \Gamma^{1/2}$ — безразмерный параметр. Из (13) мы видим что $N_2(x, t)$ как функция времени при фиксированном $x = l$ зависит только от параметра p ; поэтому время t_m , отвечающее максимальному значению, будет

$$p_m = \text{const} \quad \text{или} \quad t_m = \text{const} [l^{3/2} \Gamma^{1/2} / D_0^{3/4} (b D_s)^{1/4}],$$

что совпадает с оценкой (11).

3. Обсуждение результатов эксперимента в $\text{LiYF}_4 : \text{Er}^{3+}$

Проведенное выше теоретическое рассмотрение динамики неравновесных фононов может быть использовано для интерпретации экспериментов с терагерцевыми фононами в кристалле $\text{LiYF}_4 : \text{Er}^{3+}$. Ион Er^{3+} имеет структуру энергетических уровней, представляющих собой серию кра-

мерсовых дублетов; первый возбужденный дублет отделен от основного интервалом 17 см^{-1} . При гелиевых температурах заселен только основной дублет и сигнал ЭПР от возбужденного дублета отсутствует. При наличии в кристалле неравновесных фонон с энергиями около 17 см^{-1} их резонансное поглощение приведет к повышению заселенности возбужденного дублета и появлению соответствующего сигнала ЭПР. Интенсивность сигнала определяется числом возбужденных ионов Er^{3+} , т. е. фактически числом неравновесных фонон с определенной частотой. В этом состоит суть метода детектирования неравновесных фонон с помощью ЭПР, развитого в работах [11, 12]. Наблюдаемая временная зависимость интенсивности сигнала ЭПР определяется характерным временем t_m максимума сигнала фононной неравновесности. В экспериментах с кристаллами $\text{LiYF}_4 : \text{Er}^{3+}$, помещенными в гелий при $T=4.2 \text{ K}$, было найдено, что $t_m \sim 20 t_6$ при концентрациях ионов $\text{Er}^{3+} c = 0.5 \%$, $t_m \sim 15 t_6$ при $c = 0.025 \%$. Здесь $t_6 = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$ — время баллистического пролета фонон. Можно видеть, что наблюдаемые времена t_m значительно превосходят t_6 . В то же время описание эксперимента в рамках чистой пространственной диффузии не годится. Во-первых, время прихода неравновесных фонон в этом случае

$$t_d = \frac{3}{2} t_6^2 \frac{1}{\tau^*}$$

линейно зависит от концентрации ионов Er^{3+} , играющих роль резонансных центров, чего не наблюдается в эксперименте. Во-вторых, численная оценка времени t_d приводит к гораздо большим временам, чем наблюдаемые. Если взять значения $\Gamma = 1.5 \text{ ГГц}$ [13] и $1/\tau^* = 0.6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ [14] из данных по измерениям спин-решеточной релаксации основного и возбужденного дублетов иона Er^{3+} , то для времени t_d получим

$$t_d \sim 4000 t_6$$

Представляется естественным предположить, что ускорение прихода неравновесных фонон может быть связано с наличием спектральной диффузии. Механизм спектральной диффузии не может определяться резонансным комбинационным рассеянием на расщеплении основного дублета иона Er^{3+} . Дело в том, что наблюдение сигнала ЭПР происходит в достаточно сильных магнитных полях и расщепления дублетов значительно превосходят ширину Γ линии поглощения, так что фактически мы имеем дело с четырьмя отдельными фононными пакетами, связанными с соответствующими переходами в системе уровней иона Er^{3+} . Поэтому в качестве механизма спектральной диффузии можно рассмотреть диполь-дипольное взаимодействие между ионами Er^{3+} . В этом случае для времени t_m применима оценка (11) предыдущего раздела. Поскольку $D_0 \sim \tau^* \sim c^{-1}$, $b \sim 1/\tau^* \sim c$, а $D_s \sim \Delta_{CR}^2 \sim c^2$, то можно видеть, что время t_m не зависит от концентрации. Численная оценка для t_m на основании формулы (11) дает

$$t_m \sim 140 t_6$$

Хотя это в несколько раз превосходит наблюдаемое значение, следует помнить, что проведенные оценки носят порядковый характер, поэтому согласие с экспериментом можно считать удовлетворительным. Некоторое уменьшение времени t_m при $c = 0.025 \%$ связано, по-видимому, с включением процесса чисто пространственной диффузии, поскольку время t_d при этой концентрации приближается ко времени t_m пространственно-спектральной диффузии. Другими словами, в области $c \sim 0.025 \%$ происходит переход от режима пространственной к пространственно-спектральной диффузии и связанное с этим исчезновение концентрационной зависимости времени t_m . В заключение оценим справедливость исходных предположений. Оценка для спектрального сдвига δ дает

$$\delta^2 / \Gamma^2 \sim 50,$$

т. е. действительно процесс переноса происходит на крыльях линии.
При этом

$$b\varphi(\omega)|_{\omega=\omega_0 \pm \delta} \sim 0.5,$$

что оправдывает пренебрежение этой величиной по сравнению с единицей.
Длина пробега фононов на крыльях линии

$$l_0(\omega, \pm \delta) \sim 0.01l,$$

т. е. фононы распространяются путем диффузии.

Таким образом, можно сделать вывод, что эксперименты по детектированию неравновесных фононов в $\text{LiYF}_4 : \text{Er}^{3+}$ могут быть непротиворечиво объяснены в рамках картины спектрально-пространственной диффузии.

Автор благодарит Б. И. Кочелаева за внимание к работе и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Левинсон И. Б. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. № 1. С. 234—247.
- [2] Малышев В. А., Шехтман В. Л. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 2915—2927.
- [3] Holstein T., Hannek U., Renk K. F. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 12. P. 8898—8902.
- [4] Dijkhuis J. I., van der Pole A., Wijn H. W. // Phys. Rev. Lett. 1976. V. 37. N 23. P. 1554—1556.
- [5] Dijkhuis J. I., Wijn H. W. // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. N 5. P. 1844—1854.
- [6] Малышев В. А., Шехтман В. Л. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1016—1026.
- [7] Левинсон И. Б. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 4. С. 1394—1407.
- [8] Portis A. M. // Phys. Rev. 1956. V. 104. N 3. P. 584—588.
- [9] Kiel A. // Phys. Rev. 1962. V. 125. N 5. P. 1451—1455.
- [10] Бушвили Л. Л., Звиададзе М. Д., Хуцишвили Г. Р. // ЖЭТФ. 1968. Т. 54. № 3. С. 876—890.
- [11] Антишин А. А., Розенцвайг Ю. К., Шленкин В. И. // Тез. докл. VII Всес. симп. по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Л., 1982. С. 134.
- [12] Антишин А. А., Рахматуллин Р. М., Розенцвайг Ю. К. и др. // Тез. докл. Всес. конф. по магнитному резонансу в конденсированных средах. Казань, 1984. Ч. I. С. 20.
- [13] Антишин А. А., Климачев А. Ф., Рахматуллин Р. М. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 7. С. 2109—2116.
- [14] Розенцвайг Ю. К. // Автореф. канд. дис. Казань, 1989.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило в Редакцию
5 декабря 1989 г.