

УДК 548.0 : 535.37

## СУЖЕНИЕ ЛИНИЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ОПТИЧЕСКОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ТЕРАГЕРЦОВЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ $MgAl_2O_4 : Cr^{3+}$

С. А. Басун, П. Дерень,<sup>1</sup> А. А. Каплянский, В. Стреньк,<sup>1</sup>  
С. П. Феофилов

Методом селективного лазерного возбуждения внутри неоднородно-уширенного контура спектральной линии исследована структура возбужденного  ${}^2E$  состояния ионов  $Cr^{3+}$  в разупорядоченном кристалле  $MgAl_2O_4 : Cr^{3+}$ . Осуществлено спектрально-селективное оптическое детектирование неравновесных акустических фононов в области частот  $5-100\text{ см}^{-1}$  путем наблюдения антистоксовой люминесценции ионов  $Cr^{3+}$ . Полученные результаты указывают на диффузный режим распространения фононов таких частот и на существенную роль ангармонических процессов фононного взаимодействия в кристалле.

В последнее время значительное внимание уделяется исследованиям свойств примесных ионов  $Cr^{3+}$  в стеклах [1, 2] и разупорядоченных кристаллах [3, 4], в которых ионы  $Cr^{3+}$  находятся в окружении искаженного кислородного октаэдра. Известный электронный переход в метастабильное состояние иона  $Cr^{3+} {}^4A_2 - {}^2E$  ( $R$ -линия) в таких системах обладает сильным неоднородным уширением, и в исследованиях обычно используется метод сужения линий флуоресценции при резонансном лазерном возбуждении ионов внутри неоднородно-уширенного контура линии. В настоящей работе этот метод впервые применен к исследованию  $Cr^{3+}$  в разупорядоченных кристаллах синтетической магнево-алюминиевой шпинели  $MgAl_2O_4 : Cr^{3+}$ . На основе результатов исследования реализован новый вариант методики «фононного спектрометра» [6] для оптического детектирования с частотным и временным разрешением неравновесных терагерцевых акустических фононов в широком частотном диапазоне в твердых телах.

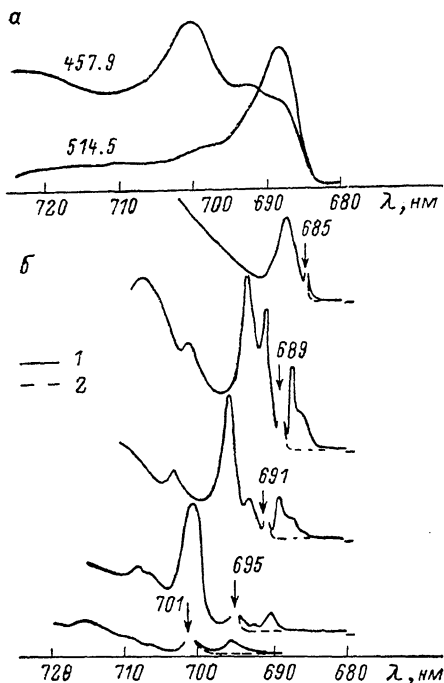
Исследовались кристаллы  $MgAl_2O_4 : Cr^{3+}$  (концентрация хрома  $\approx 0.1$  ат. %), выращенные методом Вернейля. В отличие от упорядоченных натуральных кристаллов шпинели [6] исследованные синтетические кристаллы обладают сильным разупорядочением, обусловленным перераспределением Mg и Al по позициям идеальной структуры (в которой ионы Mg занимают «тетраэдрическую», а Al — «октаэдрическую» позицию [7-9]). О сильном разупорядочении прямо свидетельствует весьма большая величина неоднородного уширения линий флуоресценции ионов  $Cr^{3+}$ , занимающих октаэдрические позиции [7, 8, 10]. Если в натуральной шпинели неоднородное уширение  $R$ -линии  ${}^2E - {}^4A_2$  в спектрах  $Cr^{3+}$  составляет  $\approx 5\text{ см}^{-1}$  [6], то в исследованных образцах ширина  $R$ -линий не меньше  $\approx 150\text{ см}^{-1}$ .

На рис. 1, а приведены спектры люминесценции кристаллов шпинели [11, 12] при «нерезонансном» возбуждении  $Cr^{3+}$  через  $U$ -полосу ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ )

<sup>1</sup> Институт низких температур и структурных исследований ПАН. Вроцлав, ПНР.

и  $Y$ -полосу ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ ) линиями Ar лазера  $\lambda_{\text{возб}} = 514.5$  и  $457.9$  нм соответственно. Существенное различие двух спектров обусловлено, очевидно, чрезвычайно сильным неоднородным уширением спектров  $\text{Cr}^{3+}$ , при котором даже в области широких полос  $U$ ,  $Y$  при разных  $\lambda_{\text{возб}}$  возбуждаются различные группы  $\text{Cr}^{3+}$  центров.

Для изучения структуры возбужденного  ${}^2E$ -состояния ионов  $\text{Cr}^{3+}$  были осуществлены опыты по селективному «резонансному» возбуждению  $R$ -люминесценции ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ) в области  $680\text{--}710$  нм при помощи лазера на красителе, причем ширина возбуждающей линии  $\nu_{\text{возб}}$  составляла  $\sim 1$  см $^{-1}$ . (Лазер на красителе накачивался импульсным лазером на парах меди с  $f_{\text{сн}} = 10$  кГц,  $\Delta t = 20$  нс). На рис. 1, б представлены спектры



$R$ -люминесценции при селективном лазерном возбуждении при  $T = 77$  (1),  $1.8$  К (2). Видно, что при  $T = 77$  К в спектре люминесценции вблизи возбуждающей линии  $\nu_{\text{возб}}$  в области  $\nu_{\text{возб}} \pm 130$  см $^{-1}$  наблюдается отчетливо выраженная структура, зависящая от значения  $\nu_{\text{возб}}$ . При  $T = 1.8$  К антистоксова часть спектра люминесценции ( $\nu > \nu_{\text{возб}}$ ) полностью выморожена. Время затухания люминесценции, измеренное при прерывистом возбуждении ( $T = 77$  К), составляло в зависимости от  $\nu_{\text{возб}}$  и регистрируемой длины волны излучения  $\tau \sim 1\text{--}10$  мс.

Наблюдаемые спектры люминесценции естественно интерпретировать

Рис. 1. Спектры люминесценции  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$  при возбуждении линиями аргонового лазера через  $U$ - и  $Y$ -полосы поглощения (а) и при селективном лазерном возбуждении линиями  $\lambda_{\text{возб}}$  (указаны) внутри неоднородно-уширенного  $R$ -контура (б).

как  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  излучение ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в разупорядоченной матрице шпинели. Следует ожидать, что в ионах  $\text{Cr}^{3+}$ , находящихся внутри искаженных кислородных октаэдров и подверженных действию кристаллических полей, меняющихся от позиции к позиции вследствие разупорядоченности матрицы, имеют место в общем случае неодинаковые по величине дублетные расщепления орбитально-вырожденного  ${}^2E$ -уровня и сдвиги центра тяжести дублета. По аналогии с номенклатурой для рубина  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Cr}^{3+}$  обозначим условно энергетически нижние компоненты этих дублетов как  $\bar{E}$  ( ${}^2E$ ), а верхние — как  $2\bar{A}$  ( ${}^2E$ ). Благодаря сильному разбросу кристаллических полей сдвиги  $\bar{E}$  и  $2\bar{A}$  уровней превышают расстояния  $\Delta$  между ними и в общем неоднородном распределении ансамбля  $\text{Cr}^{3+}$  уровни  $\bar{E}$  и  $2\bar{A}$  перекрываются друг с другом. Поэтому при селективном лазерном возбуждении частотой  $\nu_{\text{возб}}$  внутри неоднородного контура  ${}^4A_2 \rightarrow {}^2E$  переходов возбуждаются как  $\bar{E}$ -, так и  $2\bar{A}$ -состояния различных ионов (рис. 2). Излучение же в каждой группе возбужденных ионов идет из обоих состояний  $\bar{E}$ ,  $2\bar{A}$ , заселение которых определяется температурой. В итоге в спектре наблюдаются: 1) резонансные с  $\nu_{\text{возб}}$  переходы ( $2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$  в ионах, возбуждаемых через  $2\bar{A}$ , и  $\bar{E} \rightarrow {}^4A_2$  в ионах, возбуждаемых через  $\bar{E}$ ); 2) нерезонансные переходы  $2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$  в ионах, возбуждаемых через  $\bar{E}$  (антистокс) и  $\bar{E} \rightarrow {}^4A_2$  в ионах, возбуждаемых через  $2\bar{A}$  (стокс). Нерезонансные  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  переходы в ионах  $\text{Cr}^{3+}$  с различной величиной  $2\bar{A} - \bar{E}$  расщепления  $\Delta$  и формируют наблюдаемую в широком спектраль-

ном интервале структуру вблизи  $\nu_{\text{возб}}$  (рис. 2). Эта структура отражает распределение ионов  $P(\Delta)$  (в антистоксовой части надо учесть температурный множитель  $e^{-\Delta/kT}$ ); при некоторых  $\nu_{\text{возб}}$  распределение  $P(\Delta)$  в отличие от результатов работ [1-4] имеет двугорбый вид (рис. 1).

В более длинноволновой спектральной области  $\lambda \approx 700 \div 720$  нм наблюдается сплошной структурированный спектр люминесценции со временем затухания порядка микросекунд. Этот спектр является наложенным стоксовых вибронных крыльев резонансно возбуждаемых бесфононных  $R$ -линий излучения и бесфононных  $R$ -переходов, возбуждаемых через их коротковолновые вибронные крылья в поглощении.

При низкой температуре  $T=1.8$  К вся люминесценция  $\text{Cr}^{3+}$  обусловлена переходами из нижних  $E$ -состояний  ${}^2E$ -дублетов. Антистоксова  $2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$  люминесценция в области  $\nu > \nu_{\text{возб}}$  не наблюдается из-за ма-

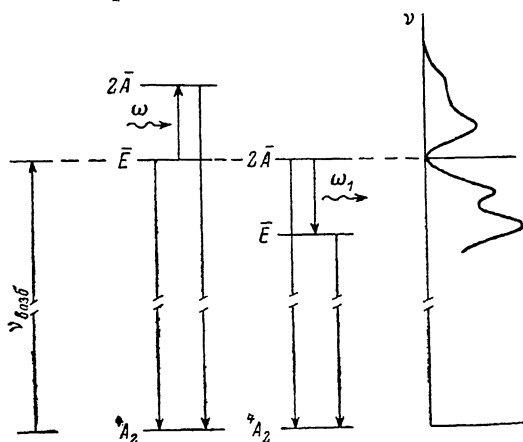


Рис. 2. Схема селективного возбуждения  ${}^2E$ -флуоресценции ионов  $\text{Cr}^{3+}$  внутри неоднородно-уширенного контура.

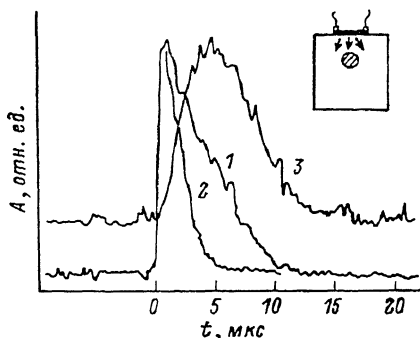


Рис. 3. Импульсы антистоксовой флуоресценции на частоте  $\nu_{\text{возб}} + \omega$ , индуцированные тепловыми импульсами.  $\lambda_{\text{возб}} = 688.5$  нм.

$\omega$  ( $\text{см}^{-1}$ ),  $l$  (мм): 1 — 20, 0; 2 — 60, 0; 3 — 20, 1.5.  $l$  — расстояние от нагревателя до детектирующего возбужденного объема.

лости чисел заполнения фононов соответствующих частот. Если в этих условиях в возбужденный объем кристалла инжектировать импульсы неравновесных фононов, то фононы частоты  $\omega$  будут индуцировать резонансные однофононные переходы  $\bar{E} \rightarrow 2\bar{A}$  у ионов с  $\Delta = \hbar\omega$ , что приведет к возгоранию импульсов антистоксовой  $2\bar{A} \rightarrow {}^4A_2$  люминесценции в области частот  $\nu > \nu_{\text{возб}}$ . При этом интенсивность и кинетика люминесценции на частоте  $\nu_{\text{возб}} + \omega$  будут отражать эволюцию во времени плотности фононов частоты  $\omega$  в возбужденном объеме. Таким образом, в кристалле  $\text{MgAl}_2\text{O}_4 : \text{Cr}^{3+}$  может быть реализовано оптическое детектирование с временным разрешением высокочастотных акустических фононов, аналогичное детектированию фононов  $29 \text{ см}^{-1}$  в рубине [13]. Однако в отличие от рубина наблюдение импульсов антистоксовой люминесценции позволяет в принципе детектировать неравновесные фононы различных частот в широком интервале терагерцевого диапазона («фононный спектрометр»)<sup>2</sup>.

В качестве примера укажем на опыты по флуоресцентному детектированию фононов в диапазоне  $5-100 \text{ см}^{-1}$ , инжектированных в кристалл

<sup>2</sup> Недавно [14] сужение  $R$ -линии флуоресценции в рубине использовано для частотно-селективного детектирования с временным разрешением фононов в чрезвычайно узкой ( $\sim 10^{-2} \text{ см}^{-1}$ ) полосе частот вблизи резонансной частоты  $29 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей переходу  $\bar{E} ({}^2E) - 2\bar{A} ({}^2E)$ .

Легко видеть, что частотно-селективное детектирование реализуется и в случае более сложной системы возбужденных уровней, характерной для пар ионов хрома, которые могут давать вклад в спектр шпинелли.

по методу тепловых импульсов [15]. Тепловые импульсы впрыскивались в кристалл  $MgAl_2O_4 : Cr^{3+}$ , погруженный в откачиваемый жидкий гелий ( $T=1.8$  K) путем импульсного нагрева ( $\Delta t=0.2$  мкс) тонкой константановой пленки на поверхности образца (рис. 3, вставка). Установлено, что форма импульсов люминесценции не зависит от  $\nu_{\text{фонон}}$ , а зависит только от частотного расстояния  $\omega$  от  $\nu_{\text{фонон}}$ , на котором производится измерение импульсов. На рис. 3 показаны импульсы антистоксовой  $R$ -люминесценции на частотах  $\nu_{\text{фонон}}+20$ ,  $\nu_{\text{фонон}}+60$   $\text{см}^{-1}$ , измеренные вблизи нагревателя, и импульс на частоте  $\nu_{\text{фонон}}+20$   $\text{см}^{-1}$ , измеренный на расстоянии  $l=1.5$  мм от нагревателя. Большая ширина ( $\sim 10$  мкс) импульсов и характер изменения формы импульсов ( $\omega=20$   $\text{см}^{-1}$ ) с ростом  $l$  показывают, что в разупорядоченной шпигели режим распространения высокочастотных фононов является диффузионным и фононы, распространяющиеся от нагревателя до детектирующего возбужденного объема, испытывают многократное рассеяние. Сильное уменьшение ширины импульса с ростом частоты  $\omega$  от 20 до 60  $\text{см}^{-1}$  (при  $l=0$ ) также характерно для диффузионного распространения фононов [16]; оно обусловлено, в частности, сильным уменьшением времени  $\tau_a$  ангармонического распада фононов с ростом частоты ( $\tau_a^{-1} \sim \omega^5$ ). Использование методики «фононного спектрометра» в рассмотренном варианте представляется перспективным для изучения динамического поведения терагерцевых фононов в разупорядоченных кристаллах, а также в стеклах.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Bergin F. J., Donegan J. F., Glynn T. J., Imbush G. F. // *J. Lumin.* 1986. V. 34. N 6. P. 307—321.
- [2] Wojtowicz A. J., Lempicki A. // *J. Lumin.* 1988. V. 39. N 4. P. 189—203.
- [3] Morgan G. P., Bergin F. J., Glynn T. J., Imbush G. F. // *J. Lumin.* 1987. V. 38. N 1—6. P. 195—197.
- [4] Monteil A., Garapon C., Boulon G. // *J. Lumin.* 1988. V. 39. N 3. P. 167—173.
- [5] Bron W. E. // *Nonequilibrium phonons in nonmetallic crystals (Modern problems in condensed matter sciences. V. 16)* / Ed. by W. Eisenmenger and A. A. Kaplyanskii. North—Holland, 1986. P. 227—275.
- [6] Wood D. L., Imbush G. F., Macfarlane R. M. et al. // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. N 11. P. 5255—5263.
- [7] Mikenda W., Preisinger A. // *J. Lumin.* 1981. V. 26. P. 53—66.
- [8] Mikenda W., Preisinger A. // *J. Lumin.* 1981. V. 26. P. 67—83.
- [9] Mikenda W. // *J. Lumin.* 1981. V. 26. P. 85—98.
- [10] Пастернак Л. Б., РемигаЙло Ю. Л., Севастьянов Б. К. // *ЖПС.* 1976. Т. 25. № 1. С. 110—117.
- [11] Strek W., Dereñ P., Jeżowska-Trzebiatowska B. // *J. de Phys.* 1987. V. 48. Suppl. N 12. P. C7—475—C7—477.
- [12] Strek W., Dereñ P., Jeżowska-Trzebiatowska B. // *J. Lumin.* 1988. V. 40—41. P. 421—422.
- [13] Renk K. F., Deisenhofer J. // *Phys. Rev. Lett.* 1971. V. 26. N 13. P. 764—766.
- [14] van Dort M. J., Dijkhuis J. I., de Wijn H. W. // *J. Lumin.* 1987. V. 38. N 1—6. P. 217—220.
- [15] Гутфельд Р. // *Физическая акустика / Под ред. У. Мэсона. М., 1973. Т. 5. С. 267—329.*
- [16] Bron W. E., Grill W. // *Phys. Rev. B.* 1977. V. 16. N 12. P. 5303—5320.