

УДК 543.42

КОГЕРЕНТНОЕ АНТИСТОКСОВО КОМБИНАЦИОННОЕ РАСSEЯНИЕ СВЕТА НА ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНАХ В КРИСТАЛЛЕ BeO

С. Н. Орлов, Ю. Н. Поливанов

Экспериментально изучены спектры когерентного антистоксова комбинационного рассеяния света (КАРС) на оптических фононах кристалла BeO и уточнены некоторые данные, полученные из спектров спонтанного КР. Определены все параметры, необходимые для описания спектров КАРС на поляритонах кристалла BeO .

В настоящее время когерентное антистоксово комбинационное рассеяние света (КАРС) достаточно активно используется как для извлечения новой спектроскопической информации, так и для решения целого ряда прикладных задач (см., например, [1]). При изучении кристаллов без центра симметрии в спектрах КАРС наряду с оптическими фононами могут проявляться и поляритоны [1 – 9]. Сигнал КАРС на поляритонах возникает как за счет каскадных (двухступенчатых) трехфотонных процессов, определяемых квадратичной нелинейной восприимчивостью $\chi^{(2)}$, так и за счет прямых четырехфотонных процессов, определяемых кубичной нелинейной восприимчивостью $\chi^{(3)}$. Из-за когерентности рассеяния вклады от прямых и каскадных процессов интерферируют, что приводит к значительному усложнению поляритонных спектров. Проведенный предварительный теоретический анализ показывает, что дополнительное усложнение спектров КАРС может быть обусловлено также влиянием используемой в экспериментах фокусировки взаимодействующих волн. Для однозначного выявления этих факторов необходимо знание целого ряда параметров исследуемых кристаллов.

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию спектров КАРС на оптических фононах в кристалле BeO , а также анализу и уточнению имеющихся данных по спектроскопии спонтанного комбинационного рассеяния (КР). Выбор этого

кристалла обусловлен простотой его фононного спектра (четыре атома в элементарной ячейке), что позволяет определить все параметры, необходимые для однозначного описания поляритонных спектров КАРС и последующего выявления различных факторов, влияющих на структуру этих спектров. Кроме этого, сравнительно высокая для двухатомных нецентросимметричных кристаллов частота поперечных оптических фононов в BeO значительно облегчает постановку последующих экспериментов по КАРС спектроскопии поляритонов.

Кристалл BeO и исходные соотношения. BeO является одноосным кристаллом со слабой анизотропией, имеет гексагональную структуру типа вюрцита, принадлежит точечной группе симметрии C_{6v} и содержит две формульные единицы в элементарной ячейке. Девять оптических колебаний следующим образом разлагаются на неприводимые представления: $A_1(z) + E_1(x, y) + 2E_2 + 2B_1$. Моды B_1 являются как КР так и ИК неактивными, моды E_2 активны только в КР, а моды $A_1(z)$ и $E_1(x, y)$ являются как КР, так и ИК активными и, следовательно, трансформируются в поляритоны вблизи центра зоны Бриллюэна. Тензор КР имеет следующий вид:

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad E_2 = \begin{pmatrix} d & d & 0 \\ d & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (1)$$

$$E_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad E_1(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{pmatrix}.$$

В дальнейшем нас будут интересовать главным образом оптические фононы симметрии $A_1(z)$ и E_2 , т.к. они обладают одинаковыми ненулевыми компонентами тензора КР (xx и yy). Фононные спектры кристалла BeO неоднократно изучались методами КР и ИК спектроскопии. Результаты приведены в таблице. Видно, что частоты оптических фононов хорошо воспроизводятся при различных измерениях, однако имеется значительный разброс данных по затуханию. Проведенные нами измерения поляризованных спектров спонтанного КР показали также, что значения ширины линий заметно (в пределах 15-20%) отличаются от образца к образцу. Поэтому в таблице наши данные соответствуют образцу, который использовался в последующих экспериментах по КАРС.

Т а б л и ц а
 Параметры оптических фононов кристалла BeO

$A_1(z)$				$E_1(x, y)$				E_2				Ссылки
ν_{TO}	γ_{TO}	ν_{LO}	γ_{LO}	ν_{TO}	γ_{TO}	ν_{LO}	γ_{LO}	ν_1	γ_1	ν_2	γ_2	
678	–	1081	–	722	–	1097	–	684	–	–	–	10
680	12,8	1083	12	724	11,6	1098	11,6	–	–	–	–	11
684	9,5	1085	14	725	7,5	1095	12	684	8	340	7	11
678	3,0	1078	16	722	1,8	1097	15	683	3,2	–	–	12
–	–	1082	14	–	–	–	–	684	4	338	1,2	13
678	2,5	–	–	723	1,4	–	–	684	2,5	338	0,4	данная работа
$\sigma_{xx}(TO) = 1,42 \cdot 10^{-8}$		$\sigma_{xx}(LO) = 0,703 \cdot 10^{-8}$		$\sigma_{xz}(TO) = 0,590 \cdot 10^{-8}$								10
$\sigma_{zz}(TO) = 5,14 \cdot 10^{-8}$		$\sigma_{zz}(LO) = 1,75 \cdot 10^{-8}$		$\sigma_{xz}(LO) = 0,221 \cdot 10^{-8}$								10
								$\sigma_{xx}(\nu_2)/\sigma_{xx}(\nu_1) = 0,07 \pm 5\%$				данная работа
								$\chi_{Q2}^{(3)}/\chi_{Q1}^{(3)} = 0,12 \pm 5\%$				
$\epsilon_{\infty}^{\parallel} = 2,99$				$\epsilon_{\infty}^{\perp} = 2,95$								14
$\epsilon_0^{\parallel} = \epsilon_{\infty}^{\parallel} \omega_{LO}^2 / \omega_{TO}^2 = 7,56$				$\epsilon_0^{\perp} = \epsilon_{\infty}^{\perp} \omega_{LO}^2 / \omega_{TO}^2 = 6,79$								
$f(A_1) = \epsilon_0^{\parallel} - \epsilon_{\infty}^{\parallel} = 4,57$				$f(E_1) = \epsilon_0^{\perp} - \epsilon_{\infty}^{\perp} = 3,84$								

Примечание. Здесь $\nu = \omega/2\pi c$, $\gamma = \Gamma/2\pi c$ и имеют размерность $см^{-1}$; σ представлено в единицах $см^{-1} стерад.^{-1}$. Точность измерений σ , проведенных в [10], составляет 20%.

Спектр КАРС сигнала на частоте $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_s$, генерируемого в кристалле без центра симметрии падающими плоскими монохроматическими волнами с частотами ω_1 и ω_s такими, что их разностная частота $\omega = \omega_1 - \omega_s$ попадает в область фонон-поляритонных резонансов, описывается функцией $|\chi^{(3)}(\omega, \mathbf{k})|^2$. Здесь $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_s$ – разница между волновыми векторами падающих на кристалл волн. Если поляризации падающих волн направлены вдоль кристаллографической оси x кристалла BeO , то, согласно (1), в спектре КАРС должны проявляться как неполярные оптические

фононы симметрии E_2 , так и поляритоны, возникающие в результате взаимодействия фотонов с полярными фононами симметрии $A_1(z)$. В этом случае, обобщая теорию, развитую в [2], $\chi^{(3)}(\omega, k) = \chi^{(3)}_{xxxx}(\omega, k)$ можно представить в виде

$$\chi^{(3)}(\omega, k) = \chi_e^{(3)} + \frac{\chi_{Q1}^{(3)}\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_1} + \frac{\chi_{Q2}^{(3)}\omega_2^2}{\omega_2^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_2} + \chi_p^{(3)}(\omega, k). \quad (2)$$

Здесь первое слагаемое описывает нерезонансный вклад в кубическую нелинейную восприимчивость кристалла, второе и третье – резонансные вклады, обусловленные неполярными оптическими фононами симметрии E_2 с частотами ω_1 и ω_2 и затуханиями Γ_1 и Γ_2 , и четвертое – вклад поляритонов, образующихся из-за взаимодействия фотонов с полярными фононами ω_0 симметрии $A_1(z)$. Поляритонный вклад описывается выражением

$$\chi_p^{(3)}(\omega, k) = \chi_{Q0}^{(3)}(\omega) + 4\pi \frac{\omega^2}{c^2} \frac{[\chi^{(2)}(\omega)]^2}{k^2 - k_p^2}, \quad (3)$$

где

$$\chi_{Q0}^{(3)} = \frac{4\pi[\chi_Q^{(2)}]^2\omega_0^2/f}{D(\omega)}, \quad (4)$$

$$\chi^{(2)}(\omega) = \chi_e^{(2)} + \frac{\chi_Q^{(2)}\omega_0^2}{D(\omega)} \equiv \chi_e^{(2)} \left(1 + \frac{C_Q^{(2)}\omega_0^2}{D(\omega)} \right), \quad (5)$$

$$\frac{k_p^2 c^2}{\omega^2} = \epsilon_\infty + \frac{f\omega_0^2}{D(\omega)} = \epsilon(\omega), \quad k_p = k'_p + ik''_p, \quad (6)$$

$$D(\omega) = \omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_0, \quad (7)$$

где $C_Q^{(2)} = \chi_Q^{(2)}/\chi_e^{(2)}$ – постоянная Фауста-Генри, определяющая отношение решеточного и электронного вкладов в квадратичную нелинейную восприимчивость, f – сила осцилляторов оптических фононов частоты ω_0 , k_p – комплексный волновой вектор поляритонов.

Дисперсия поляритонов, рассчитанная по формуле (6) с использованием данных, приведенных в таблице, хорошо согласуется с экспериментом [15]. Некоторые параметры, входящие в (2), могут быть определены из измерений эффективностей σ спонтанного КР на оптических фононах и из измерений квадратичной нелинейной восприимчивости (по генерации второй гармоники в области прозрачности кристалла) с использованием соотношений [16]:

$$\sigma(TO) = \frac{2\pi\hbar\omega_0}{f} \left[\frac{\omega_l - \omega_0}{c} \right]^4 \frac{n_s}{n_l} [\chi_Q^{(2)}]^2 (N_0 + 1),$$

$$\sigma(LO) = \frac{2\pi\hbar\omega_0^2}{f\omega_{LO}} \left[\frac{\omega_l - \omega_{LO}}{c} \right]^4 \frac{n_s}{n_l} \left[\chi_Q^{(2)} - \frac{\chi_e^{(2)}f}{\epsilon_\infty} \right]^2 (N_{LO} + 1), \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{\pi\hbar\omega_0}{2} \left[\frac{\omega_l - \omega_n}{c} \right]^4 \frac{n_s}{n_l} \chi_Q^{(3)} (N_n + 1),$$

$$\chi_e^{(2)} = 4d.$$

Здесь $N_j = [\exp(\hbar\omega_j/kT) - 1]^{-1}$ – фактор Бозе; n_s и n_l – показатели преломления кристалла на частотах рассеянного и возбуждающего излучения; d – нелинейная оптическая константа, ответственная за генерацию второй оптической гармоники; ω_0 , ω_{LO} и ω_n – частоты поперечных (ТО), продольных (ЛО) и неполярных оптических фононов соответственно.

Зная относительные эффективности КР на ЛО и ТО фононах, можно определить постоянную Фауста – Генри для квадратичной нелинейной восприимчивости:

$$C_Q^{(2)} \equiv \chi_Q^{(2)}/\chi_e^{(2)} = \left[1 \pm \left(\frac{\sigma(LO)}{\sigma(TO)} \frac{\omega_{LO}}{\omega_0} \frac{(N_0 + 1)}{(N_{LO} + 1)} \right)^{1/2} \left(\frac{\omega_l - \omega_0}{\omega_l - \omega_{LO}} \right)^2 \right]^{-1} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_0^2}{\omega_0^2}. \quad (9)$$

Из данных, приведенных в таблице, для интересующей нас компоненты тензора $\chi_{xxz}^{(2)}$ получаем два возможных значения: $C_Q^{(2)} = 0,79$ и $C_Q^{(2)} = 27$. Используя результаты абсолютных измерений эффективности КР (см. табл.) на ТО фононах (с учетом соотношений (8), дающих $\chi_Q^{(2)} = 2,1 \cdot 10^{-8}$ СГС) и данные по генерации второй гармоники ($d = 4 \cdot 10^{-10}$ СГС [17]), получаем $C_Q^{(2)} = \chi_Q^{(2)}/4d \approx 13$. Это значение ближе к $C_Q^{(2)} = 27$ (по сравнению с $C_Q^{(2)} = 0,79$), но отличается от него почти вдвое. К сожалению, в данном конкретном случае оказалось, что значение $C_Q^{(2)}$ очень чувствительно к точности измерения отношения $\sigma(LO)/\sigma(TO)$. Например, ошибка измерения этого отношения в 10% приводит к разбросу значения $C_Q^{(2)}$ от 50 до $4,4^1$. Поэтому в данном случае наиболее достоверным является результат, полученный из отношения $\chi_Q^{(2)}/4d$. Тем не менее, данные из относительных измерений эффективностей рассеяния позволяют однозначно определить знак величины $C_Q^{(2)}$. Таким образом, значение $C_Q^{(2)} = +13$ можно использовать в качестве первого приближения при описании спектров КАРС на поляритонах.

¹Для других компонентов тензора этот разброс значительно меньше. Так, например, 10% погрешность измерения отношения $\sigma(LO)/\sigma(TO)$ для фононов симметрии $E_1(x, y)$ приводит к следующей неопределенности: $C_Q^{(2)} = 6,5 \pm 1,2$. При этом полученное значение находится в удовлетворительном согласии с величиной $C_Q^{(2)}$, полученной из измерений $\chi_Q^{(2)}$ и d : $C_Q^{(2)} = 8$.

Измерения относительных эффективностей КР света на неполярных и полярных оптических фононах (см. табл.) дают информацию об относительных величинах $\chi_{Q1}^{(3)}$, $\chi_{Q2}^{(3)}$ и $\chi_Q^{(2)}$, входящих в выражение (2). Теперь для описания спектров КАРС на поляртонах и оптических фононах недостает, по существу, только величин $G_1 = \chi_{Q1}^{(3)}/\chi_e^{(3)}$ и $G_2 = \chi_{Q2}^{(3)}/\chi_e^{(3)}$, которые могут быть определены из спектров КАРС на оптических фононах.

Спектры КАРС на оптических фононах. Экспериментальное исследование спектров КАРС на оптических фононах в кристалле BeO проводилось с использованием стандартной методики [1] при смешении излучения второй гармоники (ω_1) $Nd:YAG$ лазера с модулированной добротностью, работающего в режиме TEM_{00} моды с частотой повторения 10 Гц, и перестраиваемого по частоте лазера на красителе (ω_s) с ширинами линий около 1 см^{-1} и энергией в импульсе в каждом из пучков $0,2 - 1 \text{ мДж}$. Излучение с частотой ω_1 и волновым вектором \mathbf{k}_1 распространялось вдоль оси y кристалла и было поляризовано вдоль оси x . Волновой вектор \mathbf{k}_s лазера на красителях, поляризованного также вдоль оси x , составлял небольшой угол $\varphi \approx 1,5 - 2^\circ$ (отсчитываемый вне кристалла) с волновым вектором \mathbf{k}_1 в кристаллографической плоскости xy . Угол φ выбирался таким, чтобы выполнялось условие векторного синхронизма для четырехволнового взаимодействия $\Delta\mathbf{k} \equiv 2\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_a = 0$. В эксперименте регистрировалась интенсивность I_a сигнала на частоте $\omega_a = 2\omega_1 - \omega_s$ в зависимости от разницы частот $\omega = \omega_1 - \omega_s$. Изменение ω осуществлялось путем сканирования частоты лазера на красителе.

Экспериментально полученные спектры КАРС на оптических фононах с частотами $\nu_1 = 684 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 338 \text{ см}^{-1}$ представлены на рис. 1. Видно, что спектры имеют дисперсионный вид, который является типичным при наличии эффектов интерференции резонансного и нерезонансного вкладов в кубическую нелинейную восприимчивость. Форма каждой из линий определяется параметрами $G_1 = \chi_{Q1}^{(3)}/\chi_e^{(3)}$ и $G_2 = \chi_{Q2}^{(3)}/\chi_e^{(3)}$ соответственно. Значения параметров G_1 и G_2 определялись путем их подгонки, добиваясь наименьшего среднеквадратичного отклонения для расчетных и наблюдаемых спектров. Расчет проводился с учетом конечных ширин линий $\delta\omega_1$ и $\delta\omega_2$, используемых в эксперименте лазеров ($\delta\omega^2 = \delta\omega_1^2 + \delta\omega_2^2$) по следующей формуле:

$$g(\omega) = A + B \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \left| 1 + \frac{G_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - x^2 - ix\Gamma_i} \right|^2 e^{-\frac{(\omega-x)^2}{(\delta\omega)^2}} dx, \quad (10)$$

где A и B – нормировочные коэффициенты.

Наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных спектров было получено при параметрах $G_1 = 7,3 \cdot 10^{-3}$ и $G_2 = 1,3 \cdot 10^{-3}$. Спектры, рассчитанные при этих

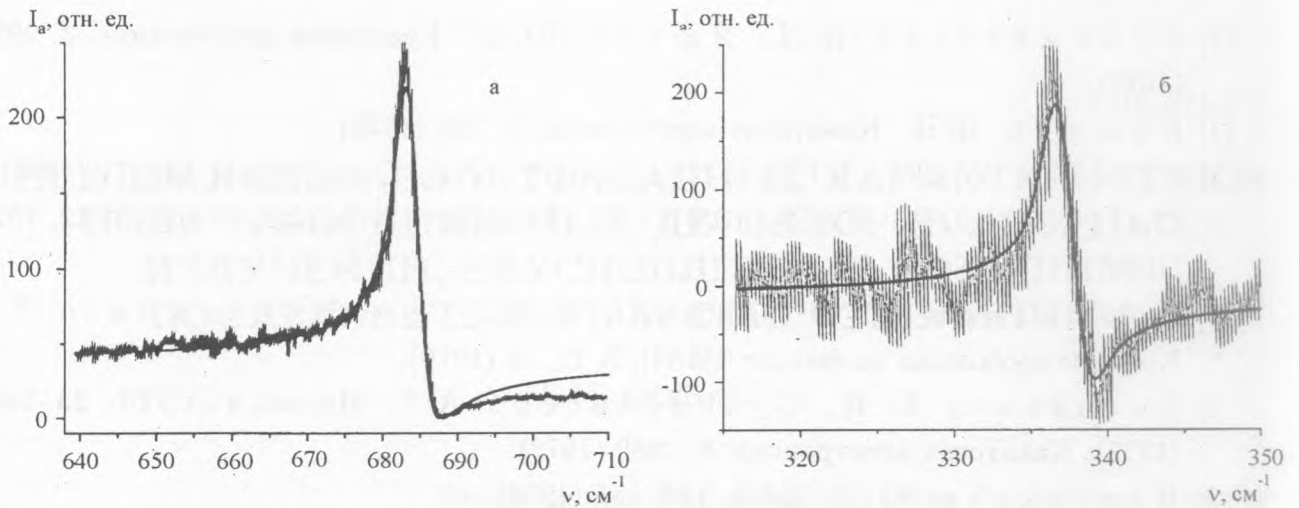


Рис. 1. Экспериментальные и рассчитанные по формуле (10) (гладкие кривые) спектры КАРС на неполярных оптических фононах с частотами 684 см^{-1} (а) и 338 см^{-1} (б); $\nu = \omega/2\pi c$.

параметрах, показаны на рис. 1 гладкой кривой.

Используя полученное значение G_1 и данные для $\sigma_{xx}(TO)$ и $\sigma_{xx}(TO)/\sigma_{xx}(\nu_1)$, приведенные в таблице, а также соотношения (8), была сделана оценка величины нерезонансной части кубической нелинейной восприимчивости: $\chi_{e,xxx}^{(3)} \approx 2,5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{эрг}$.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить все параметры, необходимые для расчета спектров КАРС на поляритонах симметрии $A_1(z)$ в кристалле BeO .

В заключение авторы выражают благодарность В. А. Маслову за предоставление кристаллов BeO . Работа выполнялась при частичной поддержке МНТП в рамках программы "Фундаментальная спектроскопия" (грант N 1577ф).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А х м а н о в С. А., К о р о т е е в Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М., Наука, 1981.
- [2] W y n n e J. J. Comments Sol. State Phys., 6, 31 (1974); 7, 7 (1975).

- [3] Стрижевский В. Л., Яшкир Ю. Н. Квантовая электроника, **2**, 995 (1975).
- [4] Клышко Д. Н. Квантовая электроника, **2**, 265 (1975).
- [5] Flytzanis Chr., Bloembergen N. Prog. Quant. Electr., **4**, 271 (1976).
- [6] Coffinet J. P., DeMartini F. Phys. Rev. Letts., **22**, 60 (1969); **22**, 752 (1969).
- [7] Поливанов Ю. Н., Саяхов Р. Ш., Суходольский А. Т. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 12, 16 (1976).
- [8] Поливанов Ю. Н., Суходольский А. Т. Письма в ЖЭТФ, **25**, 240 (1977); Квантовая электроника, **5**, 1689 (1978).
- [9] Поливанов Ю. Н. УФН, **126**, 185 (1978).
- [10] Arguello C. A., Rousseau D. L., Porto S. P. S. Phys. Rev., **181**, 1351 (1969).
- [11] Loh E. Phys. Rev., **166**, 673 (1968).
- [12] Белянко А. Е., Липатов Н. И., Пашинин П. П. и др. Квантовая электроника, **11**, 543 (1984).
- [13] Morell G., Perez W., Ching-Prado E., Katiyar R. S. Phys. Rev. B, **53**, 5388 (1986).
- [14] Кикоин И. К. (ред.) Таблицы физических величин. М., Атомиздат, 1976, с. 787.
- [15] Laughman L., Davis L. W. Phys. Rev. B, **10**, 2590 (1974).
- [16] Поливанов Ю. Н. Труды ИОФАН, **43**, 3 (1993).
- [17] Jerphagnon J., Newkirk H. W. Appl. Phys. Letts., **18**, 245 (1971).