

ФОТОИНДУЦИРОВАННАЯ СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИФFUЗИЯ В ПРИМЕСНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКЛАХ

А.А.Гороховский, Г.С.Завт, В.В.Пальм

Обнаружено изменение интенсивности, ширины и формы провала в 0 – 0-полосе оптического поглощения примесной молекулы в аморфном полимере под действием нерезонансного оптического возбуждения. Эффект связывается с изменением распределения населенностей двухуровневых систем стекла под влиянием фотогенерируемых неравновесных фононов.

1. Метод выжигания стабильных провалов в неоднородно уширенных спектрах примесей в стеклообразных матрицах позволяет выделить однородный контур бесфононной линии (БФЛ), обладающий при низких температурах чрезвычайно малой ($10^{-4} \div 10^{-1} \text{ см}^{-1}$) шириной¹. Вследствие структурной неустойчивости стекол интенсивность и ширина провала могут изменяться со временем^{2, 3, 1}. Такое явление, называемое спектральной диффузией (СД), характеризуется логарифмической кинетикой и большими (~ часов) временами и успешно объясняется в модели двухуровневых (туннельных) систем (ДУС) стекла³. В данной работе обнаружен и исследован новый тип СД – фотоиндуцированная СД, заключающаяся в уменьшении глубины провала и его уширении под действием (слабого) оптического возбуждения в области полос поглощения другой примеси или ИК полос матрицы, но нерезонансного с изучаемой полосой. Механизм и кинетика такого явления, как будет показано ниже, существенно отличаются от случая обычной СД.

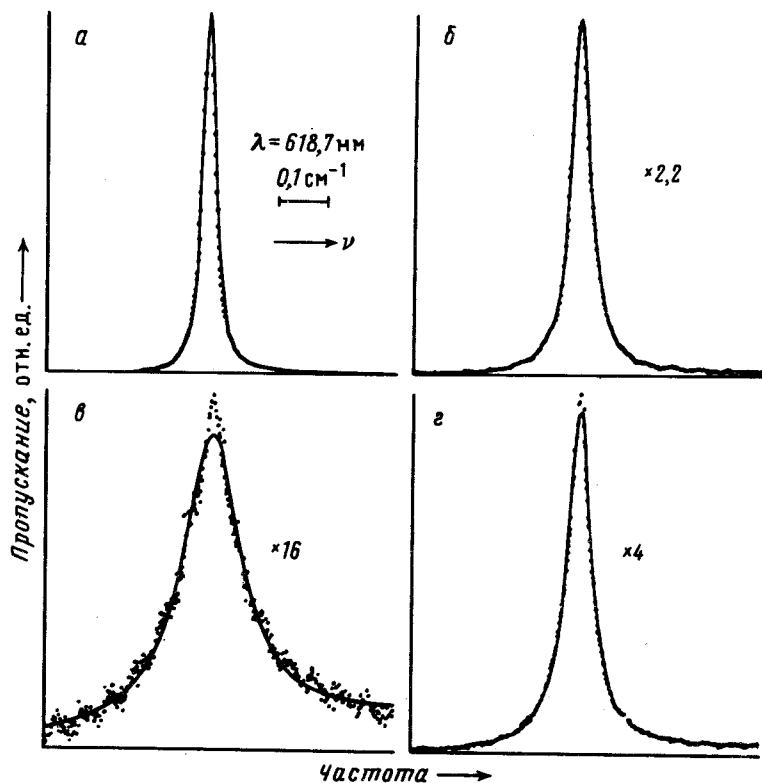


Рис. 1. Форма провала в спектре пропускания ОЕР – PS при подсветке лампой накаливания в области $l = 2,7 \text{ мкм}$, $T = 1,45 \text{ К}$: а – исходный провал, б – поглощенная мощность подсветки $P_n = 9 \text{ мВт/см}^2$, в – $P_n = 60 \text{ мВт/см}^2$, г – после выключения подсветки. Точки – эксперимент, кривые – аппроксимация лоренцианом

2. Изучался образец полистирола (PS)-матрицы, в которую были введены примеси двух сортов: H_2 -октаэтилпорфирина (OEP, концентрация $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и $ClAl$ -фталоцианина (Pc , $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$), изготовленные методом блочной полимеризации раствора примесей в мономере. В 0 — 0-полосе поглощения $S_1 - S_0$ -перехода OEP ($\lambda_{max} = 618,5 \text{ нм}$, $\Delta \approx 150 \text{ см}^{-1}$) одночастотным лазером на красителе CR-699-21 ($0,01 - 0,1 \text{ мВт/см}^2$) выжигался стабильный провал при $\lambda = 618,7 \text{ нм}$. Провал регистрировался в спектре пропускания путем сканирования лазера через область выжигания. При $T = 1,45 \text{ К}$ форма провала лоренцова, ширина $\delta_0 = 0,03 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1а). Дополнительная подсветка осуществлялась в двух режимах: а) лампочкой накаливания ($P_{эл} \leq 20 \text{ Вт}$) через стеклянные фильтры, пропускающие излучение в области $1 \div 2,7 \text{ мкм}$, резонансное обертонам ИК полос матрицы; б) линией $632,8 \text{ нм He-Ne}$ -лазера ($\leq 10 \text{ мВт/см}^2$) в 0 — 1-полосу вибронного перехода примеси Pc . Кинетика заполнения провала регистрировалась путем измерения пропускания в центре провала в режиме б) при модуляции излучения He — Ne-лазера акустооптическим модулятором с частотой $1 - 5 \text{ Гц}$.

3. Основные результаты заключаются в следующем: а) параметры провала при подсветке значительно изменяются — ширина растет, а глубина уменьшается (рис. 1б, в). Эффект наблюдается лишь при перекрывании трактов выжигания и подсветки и спектрально селективен по отношению к полосам поглощения матрицы или примеси Pc ; б) изменение провала является в значительной мере обратимым — при выключении подсветки провал восстанавливается, хотя и не полностью, первоначальную форму (рис. 1г); в) изменение глубины провала линейно зависит от интенсивности подсветки в широком интервале изменения пропускания в центре провала $\Delta I/I = 0 \div 0,95$; г) при малых изменениях глубины форма провала остается близкой к лоренциану (рис. 1б), но при больших величинах эффекта наблюдается существенное отклонение от этой формы (рис. 1в); д) временные зависимости изменения глубины провала $\Delta I(t)$ при включении и выключении подсветки совпадают (рис. 2). При слабом эффекте $\Delta I/I \lesssim 0,1$ кинетика $\Delta I \sim \exp(-t/\tau)$, где $\tau \approx 9 \text{ мс}$ при $T = 1,45 \text{ К}$ и с повышением температуры растет по закону $\tau \sim T^3$. При более интенсивной подсветке начальный участок кинетики следует той же зависимости, но в области достаточно больших времен появляется участок линейной зависимости от t , т.е. за время действия импульса ($\sim 0,1 \text{ с}$) стационарное распределение не успевает установиться.

4. Исходным пунктом интерпретации описанных явлений служит вариант теории БФЛ в стеклах, развитый Кривоглазом⁴. Однородное уширение БФЛ возникает вследствие модуляции энергии электронного перехода за счет мультипольного взаимодействия с ДУС. В изучаемой системе при $T \lesssim 4 \text{ К}$ выполнено условие медленной модуляции $\Gamma(E) < \delta(T)$, где $\Gamma \sim E^3$ — обратное время жизни верхнего уровня ДУС по отношению к резонансному взаимодействию с тепловыми фононами ($E \sim T$). В этом случае форма БФЛ зависит только от чисел заполнения ДУС и их закона взаимодействия с центром и, следовательно, влияние подсветки сказывается лишь через изменение населенности $\Delta f(E, r, t)$ верхнего уровня ДУС. В предположении, что распределение Δf не изменяется заметно за времена порядка $\delta^{-1} \sim \sim 0,1 \div 1 \text{ нс}$, поправка к логарифму фурье-образа формы провала имеет вид $\Delta g(\mu, t) = \langle \text{th}(E/T) \Delta f(E, r, t) [1 - \cos(V_j(r)\mu)] \rangle$. Здесь усреднение проводится по положениям и энергиям ДУС, $V_j(r) \sim r^{-3}$ — потенциал взаимодействия центра s_j -ым ДУС, μ — переменная фурье-преобразования. Характерный размер области вокруг центра, в которой ДУС дают вклад в ширину линии, составляет $R_{int} \sim (\bar{P}T)^{-1/3} \sim 10^{-5} - 10^{-6} \text{ см}$, где \bar{P} — плотность состояний ДУС.

Описанные способы подсветки приводят в результате быстрых ($\sim 1 \text{ пс}$) безызлучательных процессов к генерации неравновесных фононов широкого спектрального диапазона. (Отметим, что изменение глубины провала под влиянием неравновесных фононов наблюдалось в⁵). Последующий процесс можно разбить на две стадии. На быстрой стадии $t \ll \tau_D$ (τ_D — ха-

ракторное время диффузии фононов) происходит распад высокочастотных фононов и сдвиг максимума функции распределения фононов в сторону низких частот ⁶. Наряду с этим происходит возбуждение ДУС высокочастотными фононами за счет релаксационного поглощения ⁷ и рамановских процессов. В результате в тракте подсветки возникает неравновесная концентрация фононов $\Delta n_0(\omega, r)$ и ДУС $\Delta f_0(E, r)$, с распределением, определяемым конкуренцией указанных механизмов. Медленная стадия процесса описывается системой линеаризованных кинетических уравнений (предполагается $\Delta n, \Delta f \ll 1$) в диффузионном приближении с источниками Δn_0 и Δf_0 . При этом следует учесть, что в стеклах а) существует широкий набор времен релаксации ДУС в интервале $(\Gamma_{max}^{-1}, \Gamma_{min}^{-1})$, перекрывающем 10 и более порядков с функцией распределения $\rho(\Gamma) \sim \Gamma^{-1}$ ⁸; б) все фононы с частотами выше пороговой ω_L локализованы, т.е. коэффициент диффузии $D(\omega) \equiv 0$ при $\omega > \omega_L$ (для PS $\omega_L \approx 11 \text{ см}^{-1}$) ⁹.

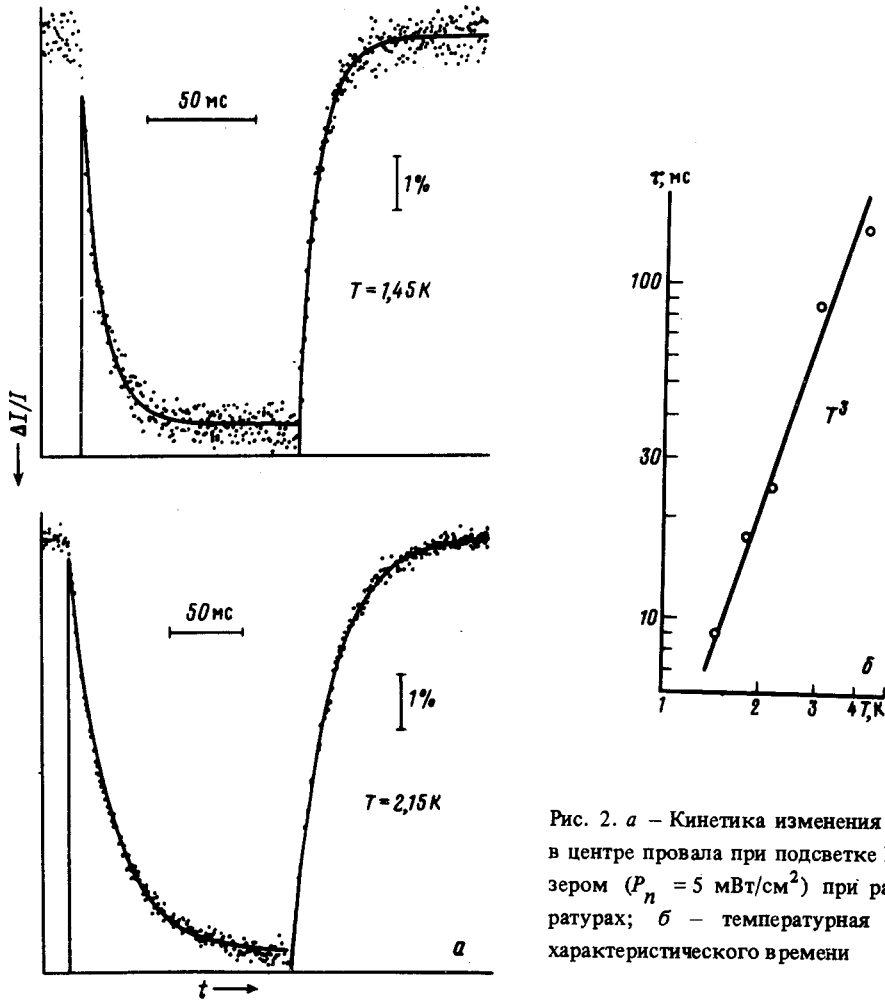


Рис. 2. а – Кинетика изменения пропускания в центре провала при подсветке He – Ne-лазером ($P_n = 5 \text{ мВт/см}^2$) при разных температурах; б – температурная зависимость характеристического времени

Решение кинетических уравнений содержит два слагаемых $\Delta f = \Delta f_1 + \Delta f_2$. Первый член связан с диффузией фононов, резонансно взаимодействующих с ДУС. Предполагается, что все фононы с $D(\omega) \neq 0$ имеют одинаковую температуру $T^*(r, t)$, т.е. процесс определяется коэффициентом температуропроводности $D(T)$. Тогда $\tau_D = \beta L^2 / D(T)$, где L – средний размер области возбуждения, β – геометрический фактор порядка единицы. Поскольку для стекол при $T \sim 1 \div 10 \text{ К}$ $\dot{D}(T) \sim T^{-3}$, то $\beta \sim T^3$. В частности, для матрицы PS $D(T) \approx 4T^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ ¹⁰, что при $L = 1 \text{ мм}$ и $T = 1,5 \text{ К}$ дает $\tau_D = 10 \text{ мс}$. При $t \sim \tau_D \ll \Gamma_{min}^{-1}$ Δf_1 имеет характерную для диффузии в ограниченной области зависимость $\Delta f_1 \sim \exp(-t/\tau_D)$, а при $\tau_D \ll t \ll$

$\ll \Gamma_{min}^{-1} \Delta f_1 \sim \ln t$. Пространственный масштаб изменения Δf_1 определяется размером области возбуждения $L \gg R_{int}$, поэтому изменение формы провала может происходить только за счет неоднородного распределения избыточной температуры в образце, что, однако, приводит лишь к малым эффектам. Второе слагаемое $\Delta f_2 \sim \int d\Gamma \rho(\Gamma) \Gamma^{-1} [1 - \exp(-\Gamma t)]$ связано с источниками Δf_0 и при $\Gamma_{max}^{-1} \ll t \ll \Gamma_{min}^{-1}$ имеет асимптотику $\Delta f_2 \sim t$, т.е. в указанном временном интервале происходит накопление медленных ДУС. Поскольку поглощение фотона происходит в малой области порядка размеров молекулы, то описанный процесс приводит к появлению горячих по ДУС "точек". С ростом дозы подсветки (но $t \ll \Gamma_{min}^{-1}$) расстояние между "горячими точками" сравнивается с R_{int} и возникает новый канал уширения, дающий линейное падение глубины провала со временем. При этом неоднородность распределения Δf_2 оказывается весьма существенной (фактически актуальны только ближайшие к центру точки), в результате чего форма провала изменяется принципиально. Расчеты показывают, что при этом происходит возрастание интенсивности на крыльях и падение ее в центре, что качественно соответствует эксперименту.

Изложенная модель описывает только обратимую (исчезающую при $t > \Gamma_{min}^{-1}$) часть эффекта. Наблюдаемое необратимое изменение провала, по-видимому, связано с фотоиндуцированной перестройкой структуры ¹¹ стекла, т.е. в изменением функции распределения центр в по энергиям.

Авторы признательны К.Ребане и В.Хижнякову за полезные обсуждения и И.Ренге за изготовление объекта.

Литература

1. *Rebane K.K., Gorokhovskii A.A.* J. Luminescence, 1987, 36, 237; *Гороховский А.А.* Изв. АН СССР, сер. физ., 1988, 52, 636.
2. *Гороховский А.А., Пальм В.В.* Письма в ЖЭТФ, 1983, 37, 201.
3. *Friedrich J., Haarer D.* Optical Spectroscopy of Glasses. Ed by I.Zschokke. D.Reidel Publ. 1986, p. 149.
4. *Кривоглаз М.А.* ЖЭТФ, 1985, 88, 2171.
5. *Beck K., Röska G., Bogner U., Maier M.* Sol. St. Comm., 1986, 57, 703.
6. *Levinson Y.B.* Nonequilibrium Phonons in Nonmetallic Crystals. Eds. by W.Eisenmenger, A.A.Kaplyanskii, North-Holland, 1986, p. 145.
7. *Гуревич В.Л., Паршин Д.А.* ЖЭТФ, 1982, 83, 2301.
8. *Hunklinger S., Rayenhandhori A.K.* Progress in Low Temperature Physics. Ed. D.E.Brewer. North-Holland, 1986, p. 265.
9. *Graebner J.E., Golding B., Allen L.C.* Phys. Rev. B, 1986, 34, 5696.
10. *Pohl R.O.* Amorphous Solid. Ed. by W.A.Phillips Springer-Verlag, 1981, p. 27.
11. *Rebane K.* Cryst. Latt. Defects and Amorp. Mat., 1985, 12, 427.