

УЛЬТРАБЫСТРАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО ЗАТЕМНЕНИЯ В ФУЛЛЕРИТАХ

*И.Е.Кардаш**, *В.С.Летохов*, *Ю.Е.Лозовик*, *Ю.А.Матвеев*, *А.Г.Степанов*
А.Г., *В.М.Фарзтдинов*

Институт спектроскопии РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия

**Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова*
103064 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 июня 1993 г.

С помощью фемтосекундной лазерной спектроскопии изучены механизмы возбуждения и энергетической релаксации носителей заряда в пленке C_{60} на временах ~ 100 фс. Изучена зависимость изменения поглощения от интенсивности. Рост поглощения с пиком при нулевых задержках сменяется электрон-колебательной релаксацией с временами $\tau_1 \sim 1$ пс и $\tau_2 \sim 30$ пс.

Фемтосекундная лазерная спектроскопия позволяет изучать развитие разнообразных процессов в твердых телах в реальном времени, что дает уникальную возможность непосредственно определять константы взаимодействия, изменение электронного спектра в процессе возникновения новой фазы и т.п. (см., например, [1,2]).

В настоящей работе указанный метод используется для изучения природы возбужденных состояний в C_{60} и механизмов их релаксации в фемтосекундном диапазоне времен.

Исследуемый образец, представлявший собой пленку C_{60} на кварцевой подложке, возбуждался оптическими импульсами с длительностью ~ 100 фс на частоте $\hbar\omega_p = 2,02$ эВ, значительно превышавшей ширину запрещенной зоны $E_g \simeq 1,6$ эВ. Интенсивность возбуждения могла меняться в пределах $\sim 10^{10} - 10^{12}$ Вт/см² с помощью нейтральных светофильтров и изменения фокусировки. Диаметр пятна возбуждения составлял примерно 100 мкм. Зондирование осуществлялось в диапазоне 1,8–2,3 эВ с помощью $\simeq 100$ фс импульса с широким спектром, который фокусировался в пятно диаметром $\simeq 50$ мкм внутри пятна возбуждения. Частота повторения импульсов возбуждения и зондирования составляла $\simeq 1$ Гц. Описание установки приведено в работе [3]. Минимальный шаг изменения задержки равнялся 50 фс. Максимальная задержка достигала $\simeq 10$ пс.

Результаты исследований показали, что в спектральной области 1,8–2,3 эВ происходит вызванное импульсом возбуждения затемнение образца. Величина затемнения при фиксированной задержке зондирующего импульса относительно возбуждающего зависела от энергии зондирования, достигая максимума в области $\hbar\omega \simeq 2,3$ эВ.

Типичные временные зависимости изменения оптической плотности ΔD показаны на рис.1. Исследуя зависимость ΔD от интенсивности возбуждающего оптического импульса, мы обнаружили, что увеличение интенсивности приводит к пропорциональному увеличению величины пика при нулевых задержках (см. рис.2), а его форма при высоких интенсивностях довольно хорошо описывается автокорреляционной функцией импульса возбуждения. Такое поведение

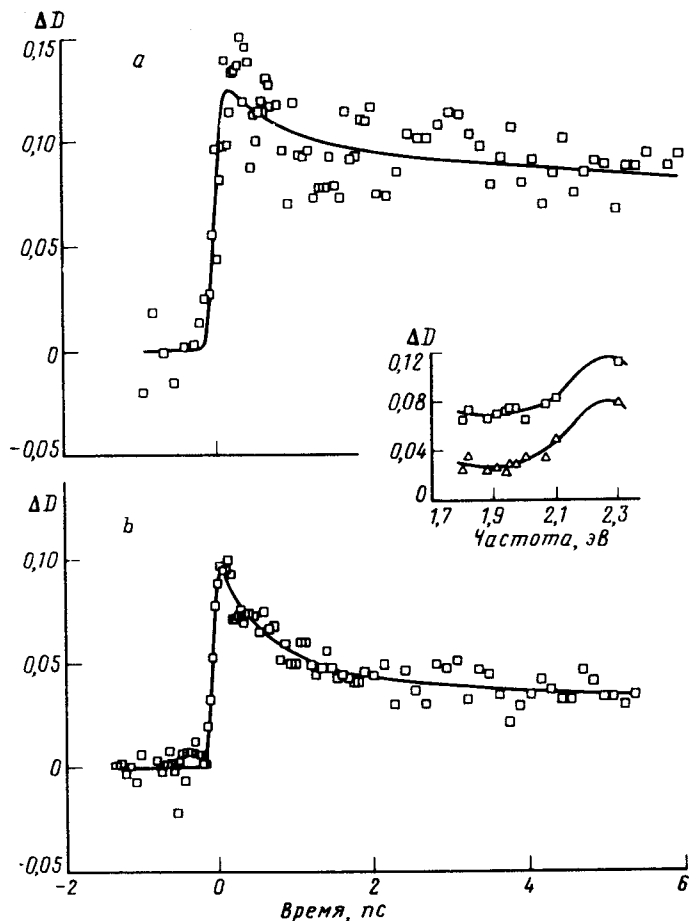


Рис.1. Временная зависимость изменения оптической плотности $\Delta D(t)$: а - на частоте $\hbar\omega_p = 2,3$ эВ; б - на частоте $\hbar\omega_p = 1,82$ эВ. На врезке показаны спектры изменения оптической плотности при задержках 0,5 пс (\square) и 4 пс (Δ)

пика при нулевых задержках дает основание полагать, что он связан с двухфотонным поглощением (один фотон от импульса возбуждения, другой - от импульса зондирования) из основного и возбужденного состояний.

В результате аппроксимации экспериментальных кинетик $\Delta D_{exp}(t)$ расчетными зависимостями $\Delta D_{theor}(t)$ с учетом вклада в поглощение двухфотонных переходов были получены следующие значения для скоростей релаксации оптической плотности: $\gamma_1 \approx 1,3 \pm 0,3 \text{ пс}^{-1}$ ($\tau_1 \approx 800 \pm 200 \text{ фс}$), $\gamma_2 \sim 0,03 \text{ пс}^{-1}$ ($\tau_2 \sim 30 \text{ пс}$). Полагая, что пик при нулевых задержках связан с двухфотонным поглощением, получаем следующую оценку для коэффициента двухфотонного поглощения: $\beta \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ см/Вт}$.

Рассмотрим, какие физические причины приводят к росту поглощения в фуллеритах. C_{60} в кристаллическом состоянии представляет из себя полупроводник с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 1,6$ эВ. Исследуемая нами область

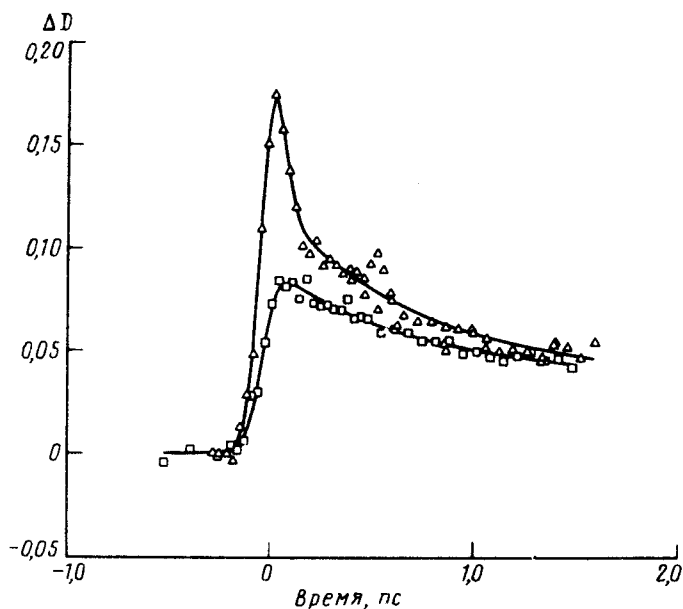


Рис.2. Временная зависимость изменения оптической плотности $\Delta D(t)$ на частоте $\hbar\omega_p = 1,88$ эВ при различных интенсивностях: $\square - I \approx 10^{11}$ Вт/см²; $\Delta - I \approx 2 \cdot 10^{11}$ Вт/см²

спектра соответствует переходам из верхней группы валентных зон в нижнюю группу зон проводимости, то есть переходам $h_u \rightarrow t_{1u}$ на рис.3. Эти переходы в молекулах C_{60} являются дипольно запрещенными. Слабое поглощение в этой области происходит за счет вибронного смешивания состояний. В твердой фазе смешивание состояний еще более увеличивается за счет кристаллического поля.

Заполнение состояний в группе зон t_{1u} (под действием возбуждающего импульса) приводит к тому, что становятся возможными дипольно разрешенные переходы из нижней группы зон проводимости в более высоко расположенные зоны – переходы $t_{1u} \rightarrow h_g$ на рис.3. Поглощение для этих переходов (см. [4–8]) попадает в область $\hbar\omega \approx 2,2 \pm 0,45$ эВ, то есть в исследуемую область спектра. К аналогичному росту поглощения должно приводить также опустошение состояний в группе зон h_u , поскольку при этом становятся возможными дипольно разрешенные переходы из группы валентных зон $h_g + g_g$ в свободные состояния группы валентных зон h_u (см. рис.3). Поглощение для этих переходов попадает в область [4–8] $\hbar\omega \approx 1,4 \pm 0,5$ эВ, то есть перекрывается с исследуемой областью спектра.

Другой причиной роста поглощения может быть увеличение матричного элемента оператора дипольного момента для переходов $h_u \rightarrow t_{1u}$. Это может происходить из-за усиления вибронного смешивания состояний t_{1u} и t_{1g} (h_u и h_g), вызванного раскачкой внутримолекулярных a_u, t_{1u}, h_u (и ряда других нечетных) колебаний при поглощении возбуждающего импульса. В результате должно происходить увеличение коэффициента поглощения в спектральной области $\hbar\omega \sim 1,9 \pm 0,45$ эВ.

Рост поглощения вследствие переходов из возбужденного состояния можно

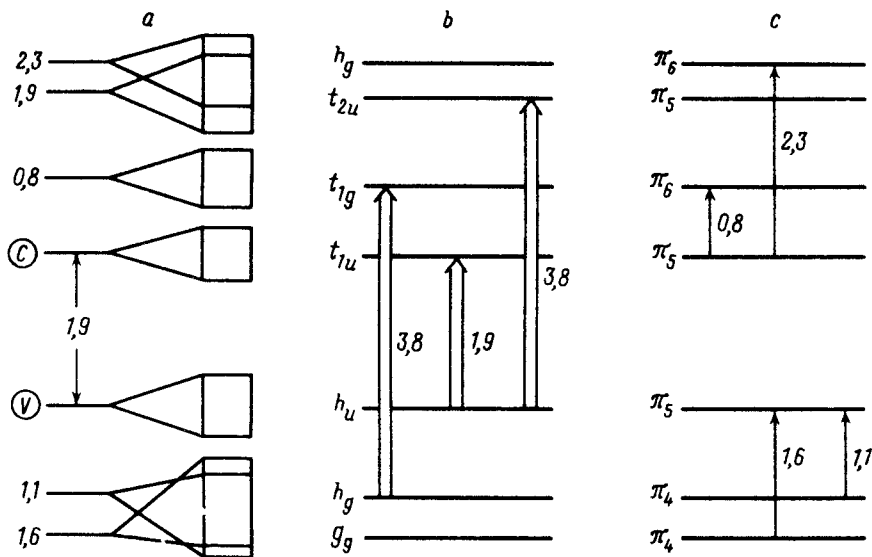


Рис.3. Схема энергетических уровней и оптических переходов в фуллерите: а – расщепление молекулярных уровней в кристалле. Линиями показаны центры групп зон. Цифры слева от линий указывают расстояние в эВ соответствующей группы зон до нижней группы зон проводимости (для зон проводимости) и до верхней группы валентных зон (для нижних зон); б – одно- и двухфотонные переходы при поглощении импульса возбуждения. Обозначения групп зон приведены слева от линий; в – однофотонные переходы в возбужденном состоянии. Цифры рядом со стрелками указывают расстояние в эВ между соответствующими группами зон

отличить от роста поглощения вследствие усиления вибронного смешивания состояний по различной зависимости от времени. Действительно, в первом случае для рассматриваемой спектральной области за быстрым ростом поглощения при заполнении состояний в зонах горячими носителями заряда будет следовать некоторое уменьшение поглощения с характерным временем электрон-колебательного взаимодействия. Это связано с тем, что остывая, горячие носители будут уходить из состояний, соответствующих большим коэффициентам поглощения, в состояния с меньшим коэффициентом поглощения (для исследуемого диапазона длин волн). Во втором случае будет происходить рост поглощения, вызванный раскачкой внутримолекулярных a_u , t_{1u} , h_u (и ряда других нечетных) колебаний при поглощении возбуждающего импульса, а затем дальнейший медленный рост поглощения за счет ангармонического развала рождаемых в процессе энергетической релаксации носителей заряда внутримолекулярных a_g и h_g колебаний на t_{1u} , t_{2u} , g_u и h_u колебания с характерным временем фонон-фононного взаимодействия. Неполносимметричные колебания h_g могут привести также к уширению (расщеплению) зон t_{1u} в результате эффекта Яна – Теллера.

Спектрально-временное поведение оптической плотности указывает на то, что основной вклад в изменение поглощения дает заполнение электронных и опустошение дырочных состояний в зонах t_{1u} и h_u , соответственно. Временная динамика обусловлена релаксацией свободных носителей заряда на внутри- и межмолекулярных колебаниях (фононах). На первом этапе излучаются как

высокочастотные a_g и h_g внутримолекулярные колебания, так и низкочастотные межмолекулярные колебания (решеточные фононы). В результате остывания носителей будет происходить заполнение состояний электронами вблизи дна зоны проводимости и дырками вблизи вершины валентной зоны. Когда энергии носителей заряда будет недостаточно для излучения внутримолекулярных колебаний, основным механизмом релаксации будет излучение решеточных оптических фононов. Соответственно, будет меняться характерное время релаксации в сторону его значительного увеличения, что и наблюдается в эксперименте.

Уход электронов из зоны t_{1u} в более высоко лежащую зону за счет переходов $t_{1u} \rightarrow h_g$, также как уход дырок из зоны h_u в более низко лежащую зону за счет переходов $h_g + g_g \rightarrow h_u$, происходящий при двухступенчатом поглощении фотонов возбуждающего импульса, будет приводить к восстановлению исходного уровня поглощения. Поэтому после прохождения импульса возбуждения при больших интенсивностях будет наблюдаться слабая зависимость изменения оптической плотности от его интенсивности.

Согласно расположению зон (см. рис.3) в кристаллическом C_{60} в области энергий $\hbar\omega \sim 2\text{эВ}$ возможны двухфотонные переходы $h_g \rightarrow t_{1g}$ и $h_u \rightarrow t_{2u}$. Причем основной вклад, по нашему мнению, дают переходы $h_g \rightarrow t_{1g}$. Создаваемые в результате этого перехода электроны и дырки не участвуют в однофотонных переходах с энергией $\hbar\omega \sim 2\text{эВ}$ и не влияют на величину ΔD в области медленного изменения. В возбужденном состоянии (когда освобождаются состояния в группе зон h_u) для двухфотонных переходов открываются новые каналы: $h_g + g_g \rightarrow t_{1g}$ через промежуточное h_u . Двухфотонные переходы (когда оба фотона от возбуждающего импульса), так же как и двухступенчатые, должны приводить к тому, что при задержках, соответствующих выходу на "стационарное" значение, будет происходить насыщение изменения оптической плотности с ростом интенсивности возбуждающего импульса (при больших интенсивностях возбуждения). Такое поведение согласуется с экспериментально наблюдаемыми зависимостями $\Delta D(t)$.

Авторы выражают благодарность В.В.Головлеву за помощь в проведении эксперимента. Работа частично поддержана фондом фундаментальных исследований России.

-
1. Ю.Е.Лозовик, Ю.А.Матвеец, А.Г.Степанов и др. Письма в ЖЭТФ **52**, 851 (1990); S.V.Chekalin, V.M.Farzdinov, V.V.Golovlev, et al. Phys. Rev. Lett. **67**, 3860 (1991).
 2. W.Kaiser, ed. Ultrashort Laser pulses and Applications (Springer, Berlin), 1988.
 3. Ю.А.Матвеец, А.Г.Степанов, С.В.Чекалин, А.П.Ярцев, Известия АН СССР, сер.физ, **54**, 1520 (1990).
 4. S.Saito and A.Oshiyama, Phys. Rev. Lett. **66**, 2637 (1991).
 5. S.C.Erwin and W.E.Pickett. Science, **254**, 842 (1991).
 6. W.Y.Ching, M.-Z.Huang, Y.-N.Xu, et al. Phys. Rev. Lett. **67**, 2045 (1991).
 7. Y.-N.Xu, M.-Z.Huang, W.Y.Ching, Phys. Rev. B**44**, 13171 (1991).
 8. J.L.Martins, N.Troullier, J.H.Weaver, Chem. Phys. Lett. **180**, 457 (1991).