

ОПТИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЕ СОЛИТОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В РАСТВОРIMOM ПОЛИАЦЕТИЛЕНЕ

В.М.Кобринский, Т.А.Кулаков, Д.Ю.Паращук**

*Институт химической физики
117977 Москва, Россия*

**Физический факультет Московского государственного университета
им.М.В.Ломоносова
119899 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 25 марта 1993 г.

Методом фотоиндуцированной спектроскопии обнаружены солитонные возбуждения нейтрального типа в пленках растворимого *trans*-полиацетиlena в интервале температур 100 – 300 К. Обсуждается связь дефектов структуры полиацетиlena с типом солитонных состояний.

Полиацетилен $(\text{CH})_x$ – квазиодномерный полупроводник с системой сопряженных связей. Динамика делокализованных π -электронов в полиацетилене (ПА) почти одномерна, что вместе с вырожденным основным электронным состоянием *trans*-изомера полиацетиlena разрешают существование делокализованных электронных возбуждений – солитонов [1]. При межзонном оптическом поглощении индуцированная электронно-дырочная пара связывается в солитонное состояние за время порядка [2] 10^{-13} с. Считается, что именно солитонные возбуждения ответственны за рекордные оптические нелинейности ПА, так нерезонансная нелинейная восприимчивость третьего порядка $\chi^{(3)}$ достигает $\sim 10^{-8}$ СГС [3].

Солитонные состояния наблюдаются в спектрах фотоиндуцированного поглощения (ФИП) в виде полос ниже края фундаментального поглощения. В кристаллическом ПА экспериментально показано, что солитонным состояниям соответствуют две полосы ФИП: низкочастотная в области $\sim 0,4 - 0,7$ эВ и высокочастотная $\sim 1,4 - 1,5$ эВ [4]. Причем низкочастотная полоса связана с заряженными солитонами, а высокочастотная полоса может индуцироваться как нейтральными, так и заряженными солитонами. Физика солитонных возбуждений в ПА выяснена далеко не в полной мере. Одна из основных причин, видимо, в том, что свойства солитонных возбуждений решающим образом зависят от содержания дефектов различного рода, морфологии и метода получения ПА.

В настоящей работе исследованы пленки так называемой растворимой формы ПА, где глобулы ПА размером 150 – 300 Å внедрены в полимерную матрицу (ПА*). Недавно в растворимой форме ПА, приготовленной по методу [5], обнаружены высокочастотные и низкочастотные полосы ФИП. Здесь показано, что обе полосы ФИП индуцированы исключительно заряженными солитонами [6]. В исследованном нами ПА* свойства солитонных возбуждений существенно отличаются от ранее наблюдавшихся в различных типах кристаллического и в растворимом ПА. Так, в ПА* фотовозбуждение рождает главным образом солитоны нейтрального типа, в то время как ранее наблюдалась генерация преимущественно заряженных солитонов; кроме того, впервые зарегистрированы нейтральные солитонные состояния при комнатных температурах.

Исследовались пленки растворимого ПА*, приготовленные по методу [7]. Концентрация ПА в матрице из поливинилбутерала – 3–5%, оптическая плотность пленки ~ 1 . Эксперименты проводились на пленках полиацетилена, выдержаных после приготовления в течение одного года и термоизомеризованных в *trans*-форму при 473 К. Пленка ПА* толщиной 6 мкм вкладывалась между двумя сапфировыми подложками и помещалась в вакуумный азотный криостат с регулировкой температуры в диапазоне 100 – 300 К. Спектры ФИП измерялись по стандартной методике [8] при глубокозонном возбуждении излучением Не–Не-лазера ($h\nu = 1,96$ эВ) интенсивностью до 400 мВт/см². Спектры ФИП и поглощения ПА* регистрировались с помощью монохроматора, освещаемого галогеновой лампой накаливания. Сигнал с кремниевого фотоприемника измерялся квадратурным синхронным детектором при механической модуляции луча накачки в диапазоне частот 10–10² Гц.

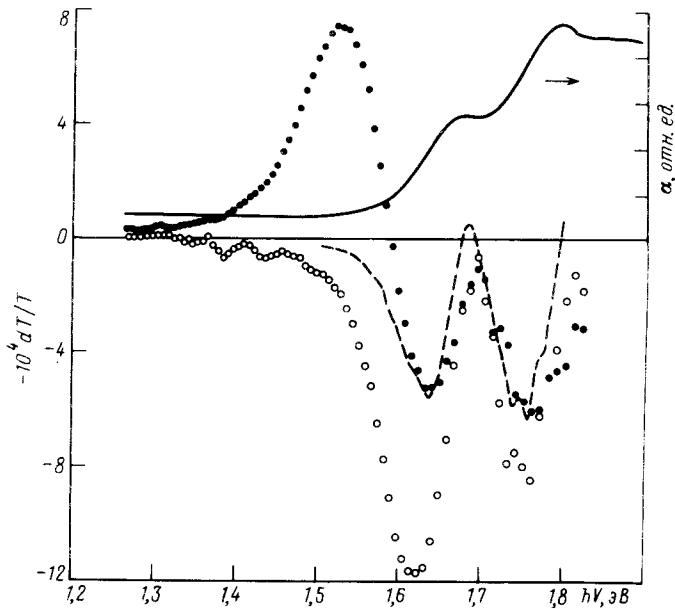


Рис.1. Спектры ФИП ($-dT/T$) для синфазного ($dT/T)_A$ (•) и квадратурного ($dT/T)_B$ (○) каналов синхронного детектора, спектр поглощения (сплошная кривая), производная спектра поглощения (штриховая кривая). Температура образца 100 К, интенсивность накачки 300 мВт/см², частота модуляции накачки $f = 83$ Гц. Сигнал квадратурного канала синхронного детектора сдвинут по фазе на $\pi/2$ относительно накачки

Подобно исследованным ранее типам ПА для ПА* мы наблюдали в спектрах ФИП полосу поглощения ниже края фундаментального поглощения при 1,52 эВ, сигнал которой синфазен с накачкой (рис.1). Кроме того, индуцируются пики просветления при 1,62 и 1,75 эВ, сигналы которых сдвинуты по фазе относительно накачки примерно на $\pi/4$ (рис.1). Нами исследовались зависимости интенсивностей трех фотоиндукционных полос (с максимумами на 1,52, 1,62, 1,75 эВ при температуре 100 К) от температуры образца

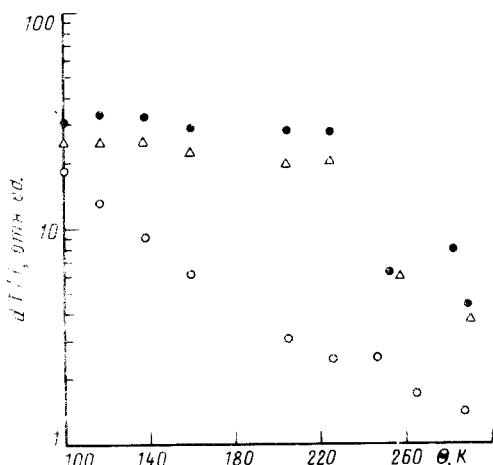


Рис.2

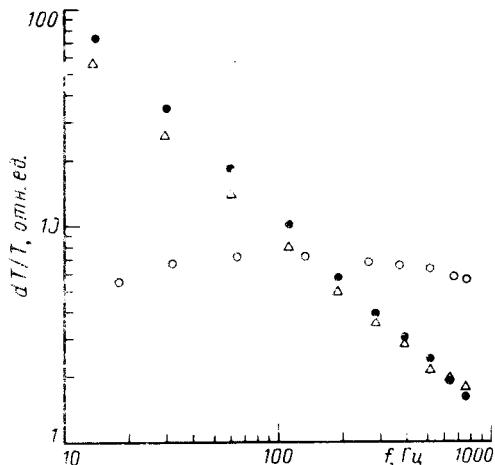


Рис.3

Рис.2. Зависимости интенсивностей максимумов полос ФИП от температуры образца при частоте модуляции накачки $f = 83$ Гц. Интенсивности полос ФИП определяются: 1,52 эВ (\circ) – $dT/T = |(dT/T)_A|$; 1,62 (\bullet) и 1,75 (Δ) эВ – $dT/T = ((dT/T)_A^2 + (dT/T)_B^2)^{1/2}$

Рис.3. Зависимости интенсивностей полос ФИП от частоты модуляции накачки при температуре образца 100 К. Обозначения соответствуют рис.2

(рис.2), частоты модуляции (рис.3) и интенсивности накачки. Установлено, что интенсивности всех полос линейно растут с интенсивностью возбуждения во всем исследованном диапазоне 20–400 мВт/см². Интенсивности полос при 1,62 и 1,75 эВ не зависят от температуры в диапазоне 100–220 К и падают с увеличением частоты модуляции накачки примерно как $1/f$. Зависимости интенсивности полосы поглощения 1,52 эВ от условий возбуждения существенно иные. Во-первых, наблюдается монотонное уменьшение интенсивностей полосы на порядок величины при увеличении температуры от 100 до 300 К. Во-вторых, интенсивность указанной полосы практически не зависит от частоты модуляции накачки во всем исследованном диапазоне 15–750 Гц (рис.3).

Из наблюдаемых особенностей спектров ФИП следует, что пики просветления 1,62 и 1,75 эВ индуцированы лазерным нагревом пленки ПА* за время $1/(2f)$, где f – частота прерывания накачки. Для выделения термоиндукционного вклада в спектры ФИП мы использовали образцы ПА* на стеклянной подложке, что привело к увеличению интенсивностей термоиндукционных полос 1,62 и 1,75 эВ более чем в 5 раз. Это соответствовало отсутствию теплового контакта пленка ПА* – подложка при частоте модуляции накачки более 20 Гц. Здесь оценка для повышения температуры пленки ПА* за время $1/(2f) = 25$ мс составляет величину ~ 2 К, что вызывает сдвиг края поглощения ПА*, соответствующий по величине и знаку наблюдаемым сигналам ФИП. Положение указанных полос привязано к максимумам производной спектра поглощения (рис.1), что следует также и из температурной зависимости положения края фундаментального поглощения. Следует отметить, что ранее в аналогичных экспериментальных условиях с другими типами ПА термоиндукционные пики не наблюдались, то есть исследованный нами ПА* имеет существенно более сильную зависимость поглощения края поглощения

от температуры. Интенсивность полосы поглощения при 1,52 эВ при переходе от сапфировой подложки к стеклянной не изменялась, что указывает на нетепловую природу этой полосы. Ранее на различных модификациях ПА было показано, что эта полоса ФИП может быть наведена как нейтральными, так и заряженными солитонами. В последнем случае заряженные солитонные состояния индуцируют полосу поглощения на краю зоны проводимости через механизм электропоглощения [4]. В исследованной недавно растворимой форме ПА установлено [6], что высокочастотная полоса наведена исключительно заряженными солитонами, нейтральные солитонные состояния не обнаружены.

Одна из важнейших особенностей исследованных нами спектров ФИП, которые не наблюдались ни в одном из известных типов ПА, – это отсутствие низкочастотной полосы поглощения, связанной с заряженным солитоном. На других типах ПА при температурах выше 80 К интенсивность этой полосы всегда превышала интенсивность полосы нейтрального солитона [9,10]. Мы пытались зарегистрировать сигнал ФИП в области спектра ниже 1 эВ в экспериментах с германиевым фотодетектором. Фотоиндуцированный сигнал здесь не обнаружено с точностью $dT/T = 3 \cdot 10^{-5}$ при условиях, соответствующих рис.1. Таким образом, в используемом нами ПА* фотовозбуждение рождает преимущественно нейтральные солитонные состояния.

Сравнение спектров ФИП ПА, приготовленных по различным методам [4,5,10], позволяет предположить, что заряженные солитоны образуются на дефектах различных типов. Причем, используемый нами ПА* – наиболее совершенный из известных, в сравнении с ними его выделяет: а) резкий край спектра поглощения с тонкой структурой (рис.1), б) отсутствие интенсивной полосы ФИП заряженного солитона, в) то, что нейтральные солитонные возбуждения в исследованном нами ПА* на порядок и более интенсивнее наблюдаются ранее в лучших типах кристаллического ПА [10], г) солитонные возбуждения существенно слабее зависят от температуры образца и легко регистрируются при комнатных температурах (рис.2).

-
1. W.P.Su, J.R.Schrieffer, and A.J.Heeger, Phys. Rev. Lett. **42**, 1698 (1979).
 2. C.V.Shank, R.Yen, R.L.Fork, J.Orenstein, and G.L.Baker, Phys. Rev. Lett. **49**, 1660 (1982).
 3. C.Halvorson, D.Moses, T.W.Hagler, Y.Cao, and A.J.Heeger, Synth. Met. **49–50**, 49 (1992).
 4. J.Orenstein, G.L.Baker, and Z.Vardeny, J. Phys. Paris Colloq. **44**, C3–407 (1983).
 5. S.Destri, M.Catellani, and A.Bolognesi, Macromol. Chem. Rapid Commun. **5**, 353 (1984).
 6. G.Lanzani, G.Kanner, S.Jeglinski, and Z.V.Vardeny, Synth. Met. **49–50**, 461 (1992).
 7. V.M.Kobryanskii and E.A.Tereshko, Synth. Met. **39**, 367 (1991).
 8. P.O'Connor and J.Tauc, Phys. Rev. B **25**, 2748 (1982).
 9. J.Orenstein, In: Handbook of conducting polymers. Ed. by T.A.Skotheim, V.II, Marcel Dekker, Inc., N.Y. and Basel p. 1297 (1986).
 10. P.D.Townsend and R.H.Friend, Phys. Rev. B **40**, 3112 (1989).