МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Паращук Дмитрий Юрьевич

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КЛАССИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОПОЛИАЦЕТИЛЕНА

01.04.21 - лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

MOCKBA - 2005

Содержание

BBE,	ДЕНИЕ		8			
Глава	1 ME	ТОДЫ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕ-				
PEI	ний д	ЛЯ НЕЛИНЕЙНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	20			
1.1	Высок	Высокочувствительная поляриметрия				
	1.1.1	Методы модуляционной поляриметрии	22			
	1.1.2	Оптические преобразователи частоты как высокоэффективные				
		поляризаторы и анализаторы лазерного излучения	30			
	1.1.3	Возможности поляризационно-сжатых состояний	36			
1.2	Фотод	ефлекционный метод измерений малых смещений поверхности				
	твердо	ого тела	39			
	1.2.1	Фотодефлекционный сигнал, не связанный со смещением по-				
		верхности	43			
1.3	Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения					
	1.3.1	Тепловые и интерференционные эффекты	46			
	1.3.2	Спектроскопия фотовозбуждения	52			
1.4	Спект	роскопия электропоглощения	53			
Закл	ючение	к Главе 1	55			
Глава	2 АП	ПАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	57			
2.1	Лазер	Ы	57			
	2.1.1	Пикосекундный непрерывно-накачиваемый $YAG:Nd^{3+}$ лазер	57			
	2.1.2	Перестраиваемый пикосекундный волоконный RAC-n-UP лазер .	59			
	2.1.3	Степень поляризации монолитного полупроводникового чип-лазера	68			
2.2	Радио	частотная система синхронного усиления с двойной модуляцией.	71			
	2.2.1	Принцип работы	73			
	2.2.2	Схема системы фоторегистрации	75			
	2.2.3	Измерение параметров и калибровка	76			
	2.2.4	Заключение	78			
2.3	3 Фотодефлекционная пикосекундная установка					

2.4	Поляриметры			
	2.4.1	Поляриметр с непрерывными лазерами	82	
	2.4.2	Пикосекундные поляриметры	84	
2.5	Много	офункциональный спектрометр для измерений «возбуждение—зон-		
	диров	ание»	86	
	2.5.1	Аппаратура спектроскопии фотоиндуцированного поглощения .	88	
	2.5.2	Аппаратура спектроскопии электропоглощения	90	
	2.5.3	Система автоматизации спектрометра	91	
	2.5.4	Тестовые и калибровочные эксперименты	92	
Закл	ючение	к Главе 2	94	
Глава	3 OT	РАЖАТЕЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ		
ПИ	косен	КУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ		
МО	HOKP	ИСТАЛЛА АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ	96	
Введ	ение .		96	
3.1	Экспериментальные условия и параметры исследуемых образцов 97			
3.2	Экспе	риментальные результаты: симметрийные, интенсивностные и вре-		
	меннь	ие закономерности	98	
3.3	Интерпретация отражательного поляризационного эффекта в GaAs			
	3.3.1	Параметры фотоиндуцированной ЭДП	104	
	3.3.2	Модель нелокального оптического отклика	105	
	3.3.3	Электрооптические эффекты в приповерхностном поле GaAs	108	
	3.3.4	Акустоиндуцированные эффекты	109	
3.4	Обсух	кдение	110	
	3.4.1	Модель нелокального отклика	110	
	3.4.2	Электрооптический эффект	113	
Закл	ючение	к Главе З	115	
Глава	4 ПИ	КОСЕКУНДНАЯ ОПТОАКУСТИЧЕСКАЯ		
СПІ	EKTPO	СКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	117	
Введе	ение .	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	117	

4.1	4.1 Диагностика динамики фотовозбужденной электронно-дырочной пл				
	мы (о	бзор)	123		
4.2	Модел	Модель лазерного возбуждения и распространения гиперзвуковых аку-			
	стичес	стических импульсов в полупроводниках			
	4.2.1	Механизмы лазерного возбуждения сверхкоротких акустических			
		импульсов	130		
	4.2.2	Особенности распространения гиперзвука в кристаллах	137		
	4.2.3	Анализ процессов поверхностного фотовозбуждения	139		
	4.2.4	Диагностика расширения электронно-дырочной плазмы оптоаку-			
		стическим методом	141		
4.3	Экспериментальные результаты				
	4.3.1	Образцы и условия эксперимента	144		
	4.3.2	Эксперименты с монокристаллом Ge	146		
	4.3.3	Сравнение эффективностей механизмов возбуждения звука в Ge:			
		эксперименты с образцом Al-Ge	153		
	4.3.4	Измерение дефлекционных сигналов от фотовозбужденной по-			
		верхности Ge и вблизи нее	157		
	4.3.5	Эксперименты с монокристаллами Si и GaAs	160		
	4.3.6	Эксперименты с монокристаллом Ge в постоянном электриче-			
		ском поле	163		
	4.3.7	Основные экспериментальные результаты	165		
4.4	Анализ результатов и их обсуждение				
	4.4.1	Методика компьютерного моделирования профилей и спектров			
		импульсов гиперзвука	167		
	4.4.2	Дифракция и поглощение гиперзвуковых импульсов	170		
	4.4.3	Результаты моделирования профилей импульсов гиперзвука в			
		Ge, Si и GaAs	171		
	4.4.4	Анализ экспериментов с образцом Ge, покрытым диэлектриче-			
		ским зеркалом	180		

	4.4.5	Возбуждение и распространение импульсов гиперзвука в Ge в	
		присутствии внешнего электрического поля	183
	4.4.6	Сверхзвуковое расширение электронно-дырочной плазмы в Ge .	185
Закл	ючение	к Главе 4	188
Глава	5 HE.	ЛИНЕЙНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	
HA	нопој	ПИАЦЕТИЛЕНА	190
5.1	Струк	тура и свойства полиацетилена	190
	5.1.1	Полимерная цепь полиацетилена	190
	5.1.2	Полиацетилены и нанополиацетилен	193
	5.1.3	Образцы нанополиацетилена	195
	5.1.4	Солитоны в транс-полиацетилене	196
5.2	5.2 Исследование полиацетилена методами нелинейной спектроскопии (об-		
	зор)		199
	5.2.1	Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения	199
	5.2.2	Спектроскопия электропоглощения	203
5.3	Спект	роскопия фотоиндуцированного поглощения	207
	5.3.1	Экспериментальные данные	207
	5.3.2	Идентификация фотоиндуцированных пиков	212
	5.3.3	Спектроскопия фотовозбуждения	217
	5.3.4	Эксперименты с субпикосекундным временным разрешением	224
	5.3.5	Основные результаты	227
5.4	Поляр	иметрия фотоиндуцированных состояний	228
	5.4.1	Поляриметрия с модуляцией фотовозбуждения в миллисекунд-	
		ном диапазоне	230
	5.4.2	Поляриметрия с высоким временным разрешением	236
	5.4.3	Основные результаты	242
5.5	Спект	роскопия электропоглощения	243
	5.5.1	Экспериментальные данные	243
	5.5.2	Модель квадратичного эффекта Штарка	248
	5.5.3	Анализ и обсуждение результатов	256

		5.5.4	Основные результаты	260
	5.6	Спект	роскопия комбинационного рассеяния света валентных углерод-	
		углерс	одных колебаний	261
		5.6.1	Перестройка основного состояния с температурой	261
		5.6.2	Аномально высокое сечение комбинационного рассеяния угле-	
			род-углеродных колебаний	267
		5.6.3	Модель когерентных электронно-решеточных колебаний в упо-	
			рядоченных цепях транс-полиацетилена	272
		5.6.4	Основные результаты	281
	5.7	Оценк	и нелинейной восприимчивости и поляризуемости нанополиаце-	
		тилена	a	282
	Заклн	очение	к Главе 5	287
ЗАКЛЮЧЕНИЕ			НИЕ	288
			. Параметры монокристаллов Ge, Si и GaAs	294
	Авторский список литературы			
	Списе	ок лите	ратуры	301

введение

Развитие методов высокочувствительных нелинейно-оптических измерений обычно приводит к появлению более мощных спектроскопических методов (см., например, [1]). При этом часто уровень чувствительности определяет спектр явлений и процессов, доступных экспериментальному наблюдению. В частности, методы высокочувствительной поляриметрии рассматривались в свое время как весьма перспективные для регистрации слабых эффектов несохранения четности в атомных переходах [2]. Вместе с тем, эти методы могут служить тонким инструментом исследования деталей строения конденсированных сред — с их помощью удается извлекать ценную информацию, зачастую недоступную другим методам, — о скрытой анизотропии, особенностях энергетического спектра состояний, путях преобразования и релаксации энергии фотовозбуждения. Действительно, полное описание состояния поляризации света в общем случае требует четырех параметров, например параметров Стокса, и каждый из этих параметров в принципе может служить источником спектроскопической информации.

В поляриметрии со стабилизированными непрерывными лазерами уже сравнительно давно удалось достичь предела чувствительности к малому повороту азимута (плоскости) поляризации, определяемого дробовыми флуктуациями фототока [3]. В тоже время, особый интерес представляет поляриметрия с временным разрешением в пикосекундном и фемтосекундном диапазоне — именно там разворачиваются фундаментальные процессы преобразования оптической энергии в возбуждения различных подсистем конденсированной среды. Однако достижение предельной чувствительности здесь — более сложная задача. В 80-х годах в пикосекундной поляриметрии была достигнута чувствительность к углу поворота азимута поляризации пробного пучка около 1 мрад, что позволило провести ряд уникальных поляризационных экспериментов по исследованию объемного нелинейного оптического отклика в кристаллах [4]. Вместе с тем, такая чувствительность слишком мала для наблюдения поляризационных эффектов от поверхности и в тех случаях, где длина оптического взаимодействия волн не превышает длины волны света. Поэтому существенная методическая часть настоящей работы (§ 1.1) была мотивирована исследованием возможностей поляриметрии, как с точки зрения предельной чувствительности измерений с высоким временным разрешением, так и расширения числа измеряемых величин, в частности степени эллиптичности и деполяризации. В настоящей работе впервые реализован метод высокочувствительной поляриметрии с пикосекундным разрешением во времени, позволяющий добиться чувствительности на уровне дробовых шумов фототока. Последние определяют стандартный квантовой предел, который в принципе может быть обойден при использовании поляризационно-сжатых состояний света (см. раздел 1.1.3).

С другой стороны, возможность детектировать малые изменения оптической мощности пробного пучка с высоким временным разрешением позволяет реализовать оптическую регистрацию малых смещений поверхности твердого тела, вызванных акустическими волнами, возбуждаемыми сверхкороткими лазерными импульсами. С фундаментальной точки зрения взаимодействие сверхкоротких акустических импульсов с конденсированными средами позволяет исследовать процессы в предельно широкой полосе частот вплоть до терагерцового диапазона как в фононной подсистеме среды, так и разнообразные явления, где существенна роль взаимодействия фононной и электронной подсистем. Действительно, в последнее время большое внимание уделяется исследованию возможностей сверхкоротких упругих импульсов для диагностики как традиционных объектов исследования — металлов и полупроводников, так и разнообразных новых материалов — наноструктур, сверхпроводников, проводящих полимеров и т.д. Гиперзвуковая область частот в конденсированных средах связана с рядом фундаментальных явлений, существенных для акустоэлектроники, оптоакустики, магнитоакустики [5]. Более того, продвижение вверх по частотам звука приближает нас к «рабочей» области частот таких зарекомендовавших себя методов, как спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света и спектроскопия рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, а также развиваемых в последнее время методам терагерцовой спектроскопии. Отметим, что пространственное разрешение акустических методов очевидно растет с сокращением длительности упругого импульса, давая возможность исследовать наноструктурированные объекты.

В пикосекундной оптоакустике одной из ключевых проблем оказывается разработ-

- 9 -

ка адекватных методов измерения длительности и формы сверхкоротких акустических импульсов, то есть гиперзвуковых импульсов. Если в ультразвуковом диапазоне частот до ста мегагерц методы измерения параметров акустических импульсов хорошо разработаны (см. например, [6]) и широко используются на практике, то самая верхняя часть ультразвукового диапазона (0.1–1 ГГц) и гиперзвуковой диапазон (>1 ГГц) остаются труднодоступными. Имеются в виду измерения амплитуд и фаз акустических волн в широкой полосе частот с точностью, достаточной для проведения адекватного спектроскопического анализа. Достоинства оптических методов возбуждения и регистрации акустических волн: бесконтактность, высокое пространственное разрешение, возможность использования корреляционных методов с временным разрешением на уровне длительности используемых лазерных импульсов. В данной работе заметное место уделено разработке высокочувствительного метода лазерной гиперзвуковой спектроскопии, позволяющего измерять смещения поверхности образца на уровне 1 пм (§ 1.2 и 2.3).

В настоящее время подробно изучен термоупругий механизм фотовозбуждения акустических волн, в значительно меньшей степени известны другие, нетепловые механизмы оптоакустического преобразования, в частности электронно-деформационный. Последний механизм включается «мгновенно» — при возбуждении электронно-дырочной пары в конденсированной среде. В 80-е годы он был исследован в ковалентных полупроводниках на наносекундной временной шкале. Согласно имеющейся теории, в основном разработанной В.Э. Гусевым, фронт концентрации движущейся электронно-дырочной плазмы в полупроводнике является эффективным источником акустических волн. Исследованию такого механизма фотовозбуждения звука в монокристаллах Ge, Si и GaAs на пикосекундной временной шкале уделено особое внимание в настоящей работе (Глава 4). Разработанный в данной работе метод гиперзвуковой спектроскопии позволил дать ответ на вопрос, давно дискутируемый в физике твердого тела, который может быть сформулирован следующим образом: возможно ли направленное движение плазмы электронов и дырок в твердом теле со сверхзвуковой скоростью?

Объектами исследований в настоящей работе были два типа материалов: класси-

- 10 -

ческие полупроводники (Ge, Si, GaAs) и химически простейший π -сопряженный полимер — полиацетилен (...—CH=CH—CH=..., (CH)_x). Классические полупроводники, как хорошо изученные и характеризованные, могут служить прекрасными тестовыми объектами для апробации и отладки спектроскопических методов, развиваемых в настоящей работе. Здесь мы имеем в виду отражательную пикосекундную поляризационную спектроскопию (Глава 3), выполненную в основном с монокристаллом GaAs, и лазерную гиперзвуковую спектроскопию (Глава 4).

Сопряженные полимеры — сравнительно новые объекты, сочетающие в себе привлекательные механические и технологические свойства полимеров с важными электронными свойствами полупроводников. Система сопряженных связей π -электронов основной источник полупроводниковых свойств сопряженных полимеров. Термин «сопряженная связь» означает, что p_z орбиталь каждого π -электрона атома углерода перекрывается с орбиталями соседних π -электронов. В результате электронное облако оказывается делокализованным на десятки, а иногда и сотни, межатомных расстояний (периодов цепи), что, как подчеркивалось еще на заре нелинейной оптики, должно приводить к гигантским оптическим нелинейностям [7]. Другим важным свойством, коренным образом отличающим сопряженные полимеры от традиционных неорганических объектов, является сильная анизотропия свойств — проводимости, оптического поглощения, нелинейности и т.д. — как естественное следствие почти одномерной динамики π -электронов.

В настоящее время в области сопряженных полимеров работают тысячи исследователей. Среди недавних ярких демонстраций в этой области отметим разработку высокоэффективных светодиодов [8] и полимерных чипов на основе π -сопряженных молекул [9]. Ведутся активные исследования по созданию широкоформатных дисплеев и солнечных фотоэлементов на основе сопряженных полимеров, нелинейно-оптических материалов, обсуждается возможности разработки лазеров на пленках сопряженных полимеров (см., например, [10]). В то же время, понимание основных физических механизмов, ответственных за ключевые электронные свойства сопряженных полимеров, явно недостаточно. Прежде всего речь идет о структуре основного состояния в сопряженных полимерах и свойствах элементарных возбуждений, ответственных за транспорт заряда, энергии и спина, а также механизмы нелинейного оптического отклика.

Первые пленки проводящего полиацетилена (ПА) были синтезированы в 70-х годах японским химиком Ширакавой, а с 1978 г. начались активные его исследования в связи с обнаружением металлической проводимости в допированных пленках ПА. Несмотря на то, что исследованию ПА посвящено несколько тысяч экспериментальных и теоретических работ на протяжение последних 25 лет, природа основного и первых возбужденных состояний в транс-изомере ПА остается загадкой. При этом признается, что электронно-решеточные взаимодействия в транс-ПА играют исключительно важную роль [11]. Например, вырожденность основного состояния цепочки транс-ПА предполагает возможность возникновения солитонов [12, 13] — электроннодеформационных возбуждений, двигающихся с скоростью порядка звуковой. Причем, согласно имеющимся теоретическим представлениям, спиновые и зарядовые степени свободы в солитонах разделены (ср. с электроном или поляроном). Считается, что именно солитоны доминируют в формировании нелинейного оптического отклика цепи транс-ПА [14] и ответственны за перенос заряда в легированных образцах [11]. Однако, по нашему мнению, вопрос о существовании солитонов в сопряженных полимерах в экспериментальном плане остается открытым. Основные проблемы в области сопряженных полимеров — беспорядок и дефекты, которые существенно модифицируют свойства реальных образцов в сравнении с имеющимися теоретическими моделями. Тем более, как хорошо известно, с понижением размерности системы роль дефектов существенно возрастает. Вместе с тем, отметим, что в ПА продемонстрирована металлическая проводимость [15] и рекордно высокий нелинейно оптический отклик [16].

В настоящей работе впервые подробно исследована наиболее высокоупорядоченная форма ПА из известных — нано-ПА (НПА), первые образцы которой были синтезированы Кобрянским В.М. в Институте Химической Физики РАН в конце 80-х годов. НПА представляет собой наночастицы ПА, диспергированные в прозрачной полимерной матрице. Существенно, что сопряженные цепи в наночастицах сравнительно хорошо организованы — они характеризуются узким распределением длин и малой концентрацией дефектов сопряжения. Прежде всего НПА отличается от других типов ПА и большинства других сопряженных полимеров резким краем оптического поглощения с тонкой структурой и исключительно высокой долговременной стабильностью. Для исследования НПА нами были применены методы спектроскопии фотоиндуцированного поглощения, электропоглощения, спонтанного комбинационного рассеяния света и ряд других (Глава 5). Оказалось, что часть свойств, которые раньше были отнесены к свойствам цепей транс-ПА, например «заряженные солитоны», связаны с дефектами. Вместе с тем, наши исследования методом спектроскопии КРС показали, что упорядоченность НПА дает новые уникальных свойства, которые раньше не наблюдались. Природа этих свойств, на наш взгляд, связана с сильным электронно-колебательным взаимодействием в π -сопряженных цепях транс-ПА.

Диссертация состоит из Введения, пяти глав, Заключения, Приложения и двух списков литературы, включающих работы автора (45 ссылок) и другие работы (273 ссылки); работа содержит 89 рисунков и 9 таблиц. Главы 3, 4 и 5 в начале содержат вводный раздел, в конце каждой главы приведено заключение.

ПЕРВАЯ ГЛАВА посвящена изложению разработанных нами методов высокочувствительной нелинейной спектроскопии, основанных не технике «возбуждение—зондирование»: поляриметрии, фотодефлекционному методу, методам спектроскопии фотоиндуцированного поглощения и электропоглощения.

Во ВТОРОЙ ГЛАВЕ представлена техника эксперимента и созданная нами аппаратура: лазеры, поляриметры, фотодефлекционная пикосекундная установка, радиочастотная техника синхронного усиления и многофункциональный спектрометр видимого и ближнего ИК диапазона.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА содержит оригинальные результаты экспериментального исследования поляризационного эффекта с пикосекундным временным разрешением, возникающего при нормальном отражении от монокристалла GaAs.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена лазерной гиперзвуковой спектроскопии полупроводников, где представлены оригинальные данные по измерению и анализу формы субнаносекундных акустических импульсов в монокристаллах Ge, Si и GaAs.

В ПЯТОЙ ГЛАВЕ представлены оригинальные результаты экспериментального ис-

следования НПА рядом методов нелинейной спектроскопии. Использовались методы спектроскопии фотоиндуцированного поглощения, электропоглощения, спонтанного комбинационного рассеяния света, а также поляриметрические методы, в том числе и с временным разрешением в фемтосекундном и пикосекундном диапазоне.

ЦЕЛИ диссертационной работы заключались в следующем:

— установить свойства основного и низших электронных возбужденных состояний упорядоченных *π*-сопряженных цепей транс-полиацетилена;

 выяснить закономерности электронно-деформационного механизма возбуждения гиперзвука в полупроводниках на субнаносекундной временной шкале;

 обнаружить и установить причины фотоиндуцированных поляризационных явлений при нормальном отражении света от полупроводников высокой симметрии.

Для достижения этих целей были поставлены следующие ЗАДАЧИ:

1. Развить методы высокочувствительной лазерной поляриметрии, исследовать их предельные возможности.

2. Разработать высокочувствительные методы модуляционных оптических измерений, позволяющие проводить измерения поляризационных эффектов и смещения поверхности образца с предельной чувствительностью и высоким временным разрешением.

3. Реализовать известные методы спектроскопии фотоиндуцированного поглощения и электропоглощения для исследования пленок *π*-сопряженных полимеров.

4. Разработать метод лазерной гиперзвуковой спектроскопии полупроводников, основанный на измерении и анализе профиля сверхкоротких акустических импульсов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА результатов диссертационной работы заключается в том, что впервые:

 Реализован метод высокочувствительной лазерной поляриметрии с временным разрешением в фемтосекундном, пикосекундном и миллисекундном диапазонах и чувствительностью 0.01–1 мкрад на основе которого:

- исследованы поляризационные эффекты при нормальном отражении света от оптически возбужденного кристалла симметрии 43m (GaAs),
- получены данные об анизотропии тензора поляризуемости в долгоживущих фотовозбужденных состояниях π-сопряженного полимера (полиацетилена).
- Разработан метод лазерной гиперзвуковой спектроскопии, основанный на измерении и анализе профиля сверхкороткого продольного акустического импульса в твердом теле.
- Показано, что при пикосекундном лазерном возбуждении эффективность электронно-деформационного механизма возбуждения звука в полупроводниках может быть существенно выше, чем универсального термоупругого механизма.
- Экспериментально установлено, что низшие возбужденные состояния цепей трансполиацетилена — нейтральные, а эффективность их формирования растет с увеличением энергии фотона возбуждения.
- 5. Получено отношение коэффициентов поглощения света вдоль и поперек цепей транс-полиацетилена в долгоживущем фотовозбужденном состоянии.
- 6. Предложена качественная нелинейная модель электронно-колебательной когерентности в упорядоченных цепях транс-полиацетилена.
- В рамках центросимметричной трехуровневой системы построена микроскопическая модель статического эффекта Штарка, связывающая вторую производную спектра линейного поглощения и спектр электропоглощения среды.
- 8. Предложен метод формирования света с подавленными квантовыми флуктуациями в одном из стоксовых параметров.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

 Разработанные методы и аппаратура высокочувствительных модуляционных оптических измерений, основанные на технике «возбуждение—зондирование», позволяют:

- проводить измерения поворота азимута поляризации и изменения эллиптичности пробного пучка на уровне до 0.1–1 мкрад как при непрерывных измерениях, так и при измерениях с фемтосекундным и пикосекундным временным разрешением;
- регистрировать малые смещения отражающей поверхности твердого тела на уровне 1 пм с пикосекундным разрешением во времени.
- 2. Фотодефлекционный метод дает возможность регистрировать профиль продольного импульса гиперзвука в полупроводнике.
- Электронно-дырочная плазма, индуцированная в полупроводнике пикосекундным лазерным импульсом, может:
 - возбуждать в нем продольный импульс гиперзвука за счет электронно-деформационного механизма с эффективностью существенно выше, чем за счет термоупругого механизма,
 - приводить к повороту азимута поляризации линейно поляризованного света при нормальном отражении от кристалла GaAs.
- Низшие возбужденные состояния в упорядоченных цепях транс-полиацетилена — нейтральные, а заряженные состояния образуются главным образом при участии дефектов.
- 5. Если спектр электропоглощения центросимметричной молекулы пропорционален второй производной спектра поглощения и квадрату приложенного поля, то пара ее возбужденных состояний вырождена, а спектр электропоглощения пропорционален также и квадрату модуля дипольного момента перехода между ними.
- 6. Необычные закономерности отклика спонтанного комбинационного рассеяния света валентных углерод-углеродных связей в транс-полиацетилене (высокое сечение рассеяния, интенсивные обертона и комбинационные частоты, высокое отношение интенсивностей антистоксовых компонент к стоксовым) объясняются в рамках модели электронно-колебательной когерентности.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

- Из результатов проведенных исследований следует, что нанополиацетилен выступает прототипом качественно нового материала для приложений в фотонике и нелинейной оптике как в сравнении с другими известными сопряженными полимерами, так и во всем классе оптических органических материалов.
- 2. Разработанные высокочувствительные методы нелинейной спектроскопии позволяют проводить денситометрические, поляриметрические и фотодефлекционные измерения в видимом и ближнем ИК диапазонах, используя технику «возбуждение—зондирование», с чувствительностью до уровня стандартного квантового предела, определяемого дробовыми шумами фототока, как в непрерывном варианте, так и в варианте с высоким временным разрешением. Таким образом, созданные методы и аппаратура представляют собой ценный инструмент для систематического исследования возбужденных состояний конденсированных сред, а также могут быть использованы для высокочувствительной оптической диагностики и контроля в разнообразных приложениях.
- Разработанные методы измерения профилей импульсов гиперзвука могут быть использованы для оптоакустической диагностики и неразрушающего контроля материалов в гигагерцовом диапазоне частот.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты исследований, представленных в диссертации, были доложены и обсуждены на следующих научных конференциях и семинарах: XIII–XVII Международных конференциях по когерентной и нелинейной оптике (*Минск, 1988; Санкт-Петербург, 1991; Санкт-Петербург, 1995; Москва, 1998; Минск 2001*), II Всесоюзной конференции по обращению волнового фронта лазерного излучения в нелинейных средах (*Минск, 1989*), Международной конференции «Оптика лазеров» (*Ленинград, 1990; Санкт-Петербург, 1993*), Всесоюзном совещании «Оптика анизотропных сред» (*Звенигород, 1990*), 10-й Международной конференции по лазерной спектроскопии (*Фонт-Роме, 1991*), Конференции по твердому телу и физике материалов (*Бирмингем, 1991*), Международной европейской конференции по квантовой электронике (*Вена, 1992; Москва 2002*), 16-й научно-технической конференции по высокоскоростной фотографии, фотонике и метрологии быстропротекающих процессов (Москва, 1993), 11-й Британской конференции по квантовой электронике (Белфаст, 1993), 9-й Международной конференции по динамическим процессам в возбужденных состояниях твердого тела (Кэмбридж, 1993), Международной конференции по науке и технологиям синтетических металлов (Сеул, 1994; Сноуберд, 1996), Всемирном конгрессе по ультразвуку (Берлин, 1995), VI Семинаре по квантовой оптике (Минск, 1996), 5-м и 11-м Международных семинарах по лазерной физике (Москва, 1996; Братислава, 2002), IX Международной конференции по фотоакустическим и фототепловым явлениям (Нанкин, 1996), Международной конференции «Фундаментальные проблемы науки о полимерах» (Москва, 1997), II Международном симпозиуме по современным проблемам лазерной физики (Новосибирск, 1997), Х Международной конференции по фотоакустическим и фототепловым явлениям (Рим, 1998), Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика—99» (Санкт-Петербирг, 1999), IV Международной конференции по оптической диагностике сопряженных полимеров и фотонных кристаллов (Солт-Лэйк-Сити, 2000), Конференции по квантовой электронике и лазерным наукам (Сан-Франциско, 2000), Гордоновской конференции по электронным процессам в органических материалах (*Ньюпорт, 2000*), Международной конференции «Поляризационные эффекты в лазерах, спектроскопии и оптоэлектронике» (Саутемптон, 2000), Российско-германском лазерном симпозиуме (Владимир, 2000), Всероссийском семинаре «Люминесценция и сопутствующие явления» (Иркутск, 2000), Гордоновской конференции по фотоакустическим и фототепловым явлениям (Оксфорд, 2001), XVIII Международной школе—семинаре «Новые магнитные материалы микроэлектроники» (Москва, 2002), Международной конференции «Спектроскопия в специальных приложениях» (Киев, 2003). Полученные результаты регулярно представлялись на научных семинарах кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ и Международного лазерного центра МГУ, а также были доложены и обсуждены на научных семинарах других кафедр физического факультета МГУ и организаций (Институт общей физики РАН, Центр фотохимии РАН и др.).

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА. Все изложенные в диссертации результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор осуществлял выбор направления и объектов исследования, разработку методов измерений, постановку и проведение экспериментов, анализ результатов и построение моделей.

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 99 печатных работ, в числе которых 31 статья в рецензируемых журналах: Письма в ЖЭТФ, ЖЭТФ, Квантовая электроника, Оптика и спектроскопия, Physical Review Letters, Physical Review B, Chemical Physics Letters, Synthetic Metals и др., а также 13 статей в сборниках трудов конференций. Список основных работ приведен в авторском списке литературы.

Глава 1 МЕТОДЫ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ОПТИЧЕ-СКИХ ИЗМЕРЕНИЙ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В данной главе изложены методы высокочувствительных оптических измерений, которые разрабатывались и применялись в настоящей работе. В § 1.1 представлены результаты разработки высокочувствительных методов регистрации состояния поляризации света с высокой чувствительностью, эти результаты в основном оригинальны. Далее описана оригинальная реализация известной фотодефлекционной техники измерения малых смещений поверхности твердых тел, что позволило выйти на предельный уровень чувствительности в измерениях с пикосекундным лазером. Фотодефлекционная техника послужила основой развитого в настоящей работе метода лазерной гиперзвуковой спектроскопии полупроводников (Глава 4). Наконец, в § 1.2 изложены хорошо известные методы спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (§ 1.3) и электропоглощения (§ 1.4), которые применялись для спектроскопии нанополиацетилена (Глава 5).

§ 1.1 Высокочувствительная поляриметрия

В высокочувствительной поляриметрии обычно измеряют малый поворот плоскости поляризации линейно поляризованного света, взаимодействующего с исследуемым объектом. Для достижения высокой чувствительности в поляриметрии применяют модуляционные методы измерений с синхронным приемом, которые широко применяются в спектроскопии [17]. Наилучших результатов удается достичь, используя зависимость величины поляризационного эффекта от внешних параметров, например длины волны света, постоянного магнитного поля, интенсивности световых полей, если это нелинейно-оптический эффект. С модуляцией какого либо внешнего параметра с некоторой частотой организуется схема синхронного приема, позволяющая на порядки величины повысить чувствительность поляриметрии.

На рубеже 70-80-х годов с применением высокостабильных непрерывных лазеров была достигнута чувствительность прецизионной поляриметрии на уровне дробового шума фототока с разрешением к углу поворота поляризации 10⁻⁸-10⁻⁹ рад [3]. В данной работе чувствительность на уровне дробовых шумов фототока впервые была реализована для поляриметрии с высоким временным разрешением¹ (§ 1.1). Мы полагаем, что в настоящее время продвижение в чувствительности прецизионной лазерной поляриметрии может быть осуществлено по двум направлениям. С одной стороны, это использование более совершенных поляризационных устройств — поляризаторов и анализаторов. В настоящей работе представлены результаты разработки высокоточных поляризаторов и анализаторов на нелинейных кристаллах — преобразователях частоты (раздел 1.1.2). С применением поляризационных устройств такого типа удается генерировать и детектировать линейно поляризованный свет с рекордно высокой степенью линейной поляризации. Другое направление связано с переходом к лазерным источникам с подавленными квантовыми шумами — к источникам сжатого света. В данной работе мы обсудим поляризационные характеристики и возможности применения в поляриметрии состояний света особого типа — поляризационно-сжатых состояний, которые были впервые рассмотрены в настоящей работе (раздел 1.1.3).

Основной принцип поляриметрических схем заключается в преобразовании с максимально возможной крутизной непосредственно неизмеряемой величины — поворота поляризации — в измеряемую энергетическую величину — изменение интенсивности. Такое преобразование может быть реализовано с помощью простейшего поляриметра, состоящего из почти скрещенных поляризатора и анализатора. Важнейший параметр, определяющий качество поляризационных элементов — экстинкция пары поляризатор — анализатор ξ — есть отношение остаточного пропускания в положении полного затемнения к максимальному пропусканию. Как показано в [3] (см. также раздел 1.1.1), в случае технических шумов мощности пробного пучка минимальный регистрируемый поляризационный сигнал пропорционален $\sqrt{\xi}$, тогда как в случае дробовых шумов он не зависит от ξ . Технический шум лазеров с непрерывной накачкой спадает с частотой и, как правило, увеличивая частоту детектирования до 0.1–10 МГц, в зависимости от типа лазера и предпринятых мер стабилизации, можно выйти на уровень стандартного квантового предела, определяемого пуассоновскими

¹Заметим, что поскольку лазеры сверхкоротких импульсов — многомодовые, для них характерен весьма высокий уровень флуктуаций оптической мощности, что создает известные проблемы для высокочувствительных измерений.

флуктуациями интенсивности лазера. Однако в целом ряде случаев условия эксперимента не позволяют повысить частоту детектирования до необходимой величины, в частности в поляриметрии со сверхкороткими лазерными импульсами частоту детектирования ограничивает сверху частота следования импульсов. Так, для исследования пикосекундной динамики поляризационного отклика фотовозбужденного кристалла GaAs применялся пикосекундный гранатовый лазер с модуляцией добротности (Глава 3). Килогерцовые частоты повторения лазерных импульсов ограничивали сверху частоту синхронного детектирования, поэтому уменьшение параметра экстинкции ξ может дать выигрыш в чувствительности поляриметрии. Высококачественные кальцитовые поляризационные призмы имеют типичное значение $\xi \sim 10^{-4} - 10^{-6}$. В то же время, с применением поляризаторов и анализаторов на нелинейных кристаллах-преобразователях частоты легко достигается параметр экстинкции на 2-4 порядка ниже (раздел 1.1.2), что соответствует выигрышу в чувствительности поляриметрии до двух порядков величины. Ниже мы рассмотрим ряд других особенностей поляризационных устройств на нелинейных кристаллах в сравнении с традиционными двулучепреломляющими поляризационными призмами.

В случае, когда чувствительность измерений ограничивают пуассоновские флуктуации потока фотонов, предельная чувствительность определяется числом зарегистрированных фотонов N за время измерения. Так, для непрерывных лазеров видимого диапазона мощностью 0.1–10 Вт пуассоновские флуктуации ограничивают предельно достижимую чувствительность к углу поворота поляризации в диапазоне $10^{-9}-10^{-10}$ рад/ $\sqrt{\Gamma_{\rm U}}$ [3]. Поскольку в данном случае параметр экстинкции не влияет на предельную чувствительность и если возможности увеличения мощности лазера (числа фотонов в поляриметре) исчерпаны, то единственный способ повышения чувствительности — переход к источникам сжатого света с подавленными квантовыми флуктуациями поляризационных параметров (см. раздел 1.1.3).

1.1.1 Методы модуляционной поляриметрии

В данном разделе описан развитый нами высокочувствительный метод поляриметрии [A 1, 7], основанный на технике «возбуждение—зондирование», для измерений малых фотоиндуцированных поворота азимута поляризации, эллиптичности и степени деполяризации. Проанализирована чувствительность поляриметрического метода для случая технических и дробовых флуктуаций оптической мощности пробного пучка, найдены оптимальные настройки поляриметра. Разработанный метод применялся для исследования отклика фотовозбужденных состояний в пленках нанополиацетилена с непрерывными, пикосекундным и фемтосекундным лазерами (§ 5.4), а также в кристалле GaAs с пикосекундным временным разрешением (Глава 3).

Высокочувствительные методы поляризационных измерений активно разрабатываются с конца 70-х годов. Так, методы, позволяющие измерять углы поворота азимута поляризации до 10⁻⁸ рад, были разработаны для прецизионной спектроскопии эффекта Фарадея и оптической активности в атомных парах [3, 18]. Позднее с помощью техники «возбуждение—зондирование» была разработана методика измерения углов поворота поляризации до 10^{-4} – 10^{-6} рад [4, 19], [A 45] с пикосекундным разрешением во времени, которая использовалось нами в поляризационной спектроскопии полупроводников, позволяя, в частности, измерять поворот поляризации пробного пучка при отражении от образца [А 34, 45]. В настоящей работе мы также применили подобные методы для измерения малого фотоиндуцированного дихроизма в пленках нанополиацетилена. Типичные углы поворота азимута поляризации пробного пучка были ~10 мкрад и ~20 нрад в непрерывных [А 16] и пикосекундных [А 13] экспериментах, соответственно. В дополнение к повороту поляризации, другие вклады, например фотоиндуцированные поглощение/просветление и эллиптичность, могут быть существенны в сигнале поляриметра [20], что типично для измерений с мощными сверхкороткими лазерными импульсами с помощью техники керровской эллипсометрии [21] в органических объектах. Кроме того, в экспериментах с пленками нанополиацетилена нами было обнаружено, что фотоиндуцированная деполяризация может давать преобладающий вклад в сигнал поляриметра. В данном разделе проанализирована оптимальная геометрия поляриметрии, позволяющая измерять все три поляризационных вклада в сигнал поляриметра, то есть поворот поляризации, эллиптичность и деполяризацию, с максимальной чувствительностью, а также изменение мощности пробного пучка при взаимодействии с образцом. Таким образом удается получить полную информацию об изменениях поляризационного состояния пробного пучка, что требует в общем случае измерения четырех независимых параметров, например параметров Стокса. Анализ проведен для случая технических и дробовых шумов мощности пробного пучка, что, как показано в [3], влияет на оптимальную настройку поляриметра.

Типичная схема поляриметрических измерений по методу «возбуждение—зондирование» следующая: оптически изотропный образец помещается в затемненный поляриметр пробного пучка — между скрещенными поляризатором и анализатором. Если пучок возбуждения наводит оптическую анизотропию, например появляется двулучепреломление и дихроизм, то пропускание затемненного поляриметра будет увеличиваться. Причем дихроизм приводит к повороту поляризации пробного пучка, а двулучепреломление к его эллиптизации. Измерение зависимости интенсивности пробного пучка после поляриметра от угла анализатора вблизи положения затемнения позволяет разделить вклады эллиптичности и поворота поляризации в сигнал поляриметра [4, 20, 21]. Вместе с тем, чувствительность к индуцированной эллиптичности в почти затемненном поляриметре существенно ниже чувствительности к индуцированному повороту поляризации. При измерении малой эллиптичности ее можно преобразовать в поворот поляризации с помощью волновой пластинки $\lambda/4$ [21]. Однако этот прием не удобен для спектрополяриметрических измерений, например в импульсных измерениях при зондировании широкополосным континуумом, где необходима бездисперсионная волновая пластинка $\lambda/4$. В данной работе предложен простой и эффективный способ увеличения чувствительности к индуцированной эллиптичности, в котором применяется волновая пластинка с фазовым сдвигом много меньшим $\pi/2$.

Рассмотрим модель, в которой взаимодействие пучков возбуждения и зондирования в образце приводит к изменениям мощности пробного пучка за счет эффекта фотоиндуцированного поглощения/просветления и изменению его поляризационных параметров: ориентации азимута поляризации, эллиптичности и степени деполяризации. Поляризационные параметры могут меняться за счет индуцированных возбуждением эффектов линейного/циркулярного двулучепреломления и дихроизма, оптической активности и др.

Возмущения поляризационных параметров пучка зондирования, индуцированные

- 24 -

возбуждением образца, можно измерить с помощью поляриметра, включающего в себя призму—поляризатор, фотовозбужденный образец, волновую пластинку со сдвигом фаз много меньшим $\lambda/4$, призму—анализатор и фотоприемник (рис. 1.1). Как будет видно ниже, чувствительность поляриметра к изменениям поляризационных параметров зависит от ориентации волновой пластинки, анализатора и типа флуктуаций мощности пробного пучка (технические или дробовые). Далее мы найдем максимальные чувствительности и соответствующие им конфигурации поляриметра для случая технических и дробовых шумов в канале пробного пучка.

Пусть *P_o* — мощность входящего в поляриметр пробного пучка, тогда мощность на выходе поляриметра:

$$P = P_o \cdot T \cdot f(\beta, \eta, \xi), \tag{1.1}$$

где T — коэффициент пропускания образца, функция f задается законом Малюса, β — угол ориентации анализатора, отсчитываемый от положения затемнения поляриметра, η — эллиптичность, вносимая волновой пластинкой (рис. 1.1), ξ — коэффициент экстинкции, то есть отношение минимального пропускания поляриметра к максимальному. Для пары двулучепреломляющих призм из кальцита типичные значения $\xi \sim 10^{-4}$ – 10^{-6} . Закон Малюса можно записать в виде:

$$f(\beta, \eta, \xi) = \frac{\sin^2 \beta + \eta^2 \cos^2 \beta}{1 + \eta^2} (1 - \xi) + \xi.$$
(1.2)

В затемненном поляриметре $f(0,0,\xi) = \xi$, что, как мы будем считать, определяет уровень деполяризации света в поляриметре.

Действие пучка возбуждения на пучок зондирования в образце приводит к изменению параметров β , η , T и ξ :

$$\begin{split} \beta &\to \beta + \delta \beta \\ \eta &\to \eta + \delta \eta \\ T &\to T + \delta T \\ \xi &\to \xi + \delta \xi, \end{split}$$
 (1.3)

то есть появляются поворот азимута поляризации, изменения эллиптичности (рис. 1.1), поглощения/просветления и степени деполяризации. Мощность пробного пучка *P* на выходе поляриметра равна:

$$P = P_{\min} \cdot \left(1 + \frac{\delta T}{T}\right) \cdot \frac{f\left(\beta + \delta\beta, \eta + \delta\eta, \xi + \delta\xi\right)}{\xi},\tag{1.4}$$



Рис. 1.1. Схема поляриметра. 1 — призма—поляризатор, 2 — образец, 3 — волновая пластинка, 4 — призма—анализатор, 5 — фотоприемник.

где $P_{min} = P_o T \xi$ — пропускание пробного пучка в затемненном состоянии поляриметра. Далее фотоприемник с чувствительностью γ измеряет фототок $i = \gamma P$.

Для увеличения чувствительности пучок возбуждения модулируется, а изменение пропускания поляриметра измеряется на частоте модуляции с помощью техники синхронного детектирования:

$$\delta P\left(\beta,\eta;\delta\beta,\delta\eta,\delta T,\delta\xi\right) = P\left(\beta,\eta;\delta\beta,\delta\eta,\delta T,\delta\xi\right) - P\left(\beta,\eta;0,0,0,0\right).$$
(1.5)

Чувствительность поляриметрического метода зависит от уровня шумов фоторегистрации, который задает минимальную измеряемую величину $\delta i = \gamma \delta P$. Допустим, что шумами фотоприемника можно пренебречь и, следовательно, шумы фототока задаются шумами мощности пробного пучка. Ниже мы рассмотрим два типа шумов фототока, связанные с дробовой природой фототока и с техническими шумами мощности пробного пучка, и для них найдем оптимальные параметры β и η , позволяющие измерить все вклады в сигнал поляриметра (δT , $\delta \beta$, $\delta \eta$ и $\delta \xi$) с максимальной чувствительностью.

Технические шумы

Для технического или избыточного шума пробного пучка мощностью P уровень шума $\delta P_m \propto P$ задает минимальный измеряемый сигнал $\delta P_m/P$. Этот случай типичен для импульсных и непрерывных лазерных измерений. Оптимальной настройке поляриметра отвечает максимальное соотношение сигнал—шум $\delta P/\delta P_m \propto \delta P/P = \delta i/i$.

Из выражений (1.4) и (1.5) вблизи состояния затемнения для $\xi, |\eta| \ll 1$ и $|\beta| \ll \pi$ получаем:

$$\frac{\delta P}{P} = \frac{\delta T}{T} + \frac{\delta \xi}{\xi + \beta^2 + \eta^2} + \frac{2\beta\delta\beta}{\xi + \beta^2 + \eta^2} + \frac{2\eta\delta\eta}{\xi + \beta^2 + \eta^2},\tag{1.6}$$

где сохранены только линейные члены по $\delta\beta$, $\delta\eta$ и $\delta\xi$. Видно, что вклад индуцированного поглощения/просветления $\delta T/T$ не зависит от β и η , а чувствительность к изменению степени деполяризации $\delta P/(P\delta\xi)$ максимальна в положении затемнения ($\beta=\eta=0$). В этом положении $\delta P/P=\delta T/T+\delta\xi/\xi$; при этом вклад $\delta T/T$ всегда может быть измерен отдельно — без анализатора, или, как следует из формулы (1.6), можно повернуть анализатор на некоторый угол β так, чтобы ослабить чувствительность $\delta P/P$ ко всем поляризационным вкладам (тогда $\delta P/P \approx \delta T/T$). Как следует из формулы (1.6), чувствительность поляриметра к повороту поляризации $\delta P/P\delta\beta$ имеет выраженный экстремум при небольшой отстройке поляриметра от состояния затемнения на угол $\beta_{opt} = \pm \sqrt{\xi}$ при $\eta=0$. Угол β_{opt} может быть найден в эксперименте путем отстройки β от состояния затемнения до положения, в котором $P = 2P_{min}$ (см. формулу (1.4)) [3, 4]. Аналогично, чувствительность к эллиптичности $\delta P/P\delta\eta$ максимальна при параметре эллиптичности $\eta_{opt} = \pm \sqrt{\xi}$ и $\beta=0$. При этом оптимальную эллиптичность η_{opt} можно найти путем поворота волновой пластинки² вблизи положения затемнения до ориентации, при которой $P = 2P_{min}$.

Как следует из формулы (1.2), сигнал пропускания поляриметра в затемненном положении (β =0 и η =0) содержит только квадратичные вклады $\delta P \propto \delta \beta^2$, $\delta \eta^2$, что отвечает низкой чувствительности к $\delta \beta$ и $\delta \eta$. Малая отстройка анализатора на угол β линеаризует зависимость δP от $\delta \beta$, которая достигает максимума при β_{opt} . Аналогично малая эллиптичность η пучка зондирования в поляриметре линеаризует зависимость δP от $\delta \eta$ с максимумом при η_{opt} . Для типичных значений параметра экстинкции $\xi \sim 10^{-4} - 10^{-6}$ $\beta_{opt} \sim \eta_{opt} = \sqrt{\xi} \sim 10^{-2} - 10^{-3}$. Следовательно, достаточно использовать волновую пластинку с фазовым сдвигом $\sim \lambda/100$.

Для раздельного измерения всех индуцированных вкладов в сигнал поляриметра $\delta P(\beta, \eta)$, его следует измерять в конфигурациях (β, η): (0, 0), ($\pm \sqrt{\xi}$, 0), (0, $\pm \sqrt{\xi}$).

² Вращение волновой пластинки со сдвигом фаз $\delta \ll 1$ приводит к изменению η в пределах [- δ , δ] при сохранении ориентации азимута эллипса поляризации с точностью δ^2 .

Тогда из формулы (1.6) находим:

$$\frac{\delta T}{T} + \frac{\delta \xi}{\xi} = \frac{\delta P(0,0)}{P_{\min}} \tag{1.7}$$

$$\delta\beta = \sqrt{\xi} \left\{ \frac{\delta P(\sqrt{\xi}, 0) - \delta P(-\sqrt{\xi}, 0)}{4P_{\min}} \right\}$$
(1.8)

$$\delta\eta = \sqrt{\xi} \left\{ \frac{\delta P(0, \sqrt{\xi}) - \delta P(0, -\sqrt{\xi})}{4P_{\min}} \right\}.$$
(1.9)

Из формул (1.8) и (1.9) виден выигрыш поляриметрии при измерении $\delta\beta$ и $\delta\eta$, которые могут быть измерены с чувствительностью в $\sim 1/\sqrt{\xi} \sim 10^2 - 10^3$ раз выше, чем индуцированное поглощение/просветление $\delta T/T$. Например, если $\delta T/T = \delta P_m/P = 0.1\%$, то при $\xi = 10^{-6}$ можно измерить угол поворота поляризации величиной 1 мкрад. Отметим, что полученные результаты не зависят от чувствительности фотоприемника γ , что справедливо при пренебрежении его собственным шумом.

Дробовые шумы

При соответствующей стабилизации лазера зондирования и выборе частоты модуляции можно добиться режима фотодетектирования, в котором доминируют дробовые флуктуации фототока пробного канала. В этом случае минимальный измеряемый фототок в единичной полосе частот, согласно формуле Шоттки, $\delta i_m = \sqrt{2e\gamma P}$ и соотношение сигнал—шум определяется как

$$\delta i/\delta i_m = \sqrt{\gamma/2e} \ \delta P/\sqrt{P}.$$
 (1.10)

Следовательно, оптимальной настройке поляриметра отвечает максимум отношения $\delta P/\sqrt{P}$. На рис. 1.2 приведены зависимости вкладов $\delta\beta$, $\delta T/T$ и $\delta\xi$ в $\delta P/\sqrt{P}$ от угла отстройки поляриметра β , рассчитанные из формул (1.4) и (1.5). Из рис. 1.2 видно, что при $|\beta| = \sqrt{\xi}$ вклад $\delta\beta$ в $\delta P/\sqrt{P}$ достигает максимума и медленно падает при увеличении β . Отметим, что зависимости вкладов $\delta\eta$, $\delta T/T$ и $\delta\xi$ в $\delta P/\sqrt{P}$ от эллиптичности η выглядят аналогично показанным на рис. 1.2. Следовательно, в широком диапазоне отстроек β и η можно реализовать почти предельную чувствительность к $\delta\beta$ и $\delta\eta$ имеет резкие максимумы при $\beta = \pm\sqrt{\xi}$ и $\eta = \pm\sqrt{\xi}$, соответственно (см. формулу (1.6)). Чувствительность к изменению степени деполяризации $\delta\xi$ максимальна в



Рис. 1.2. Зависимость $\delta P/\sqrt{P}$ для вкладов $\delta\beta$ (сплошная линия), $\delta T/T$ (пунктир) и $\delta\xi$ (штрихи) от угла отстройки поляриметра β , $\xi=10^{-2}$, $\eta=0$.

точке затемнения поляриметра (рис. 1.2), как и в случае технических шумов. Вклад в $\delta P/\sqrt{P}$ индуцированного поглощения/просветления $\delta T/T$ монотонно возрастает при увеличении β и η , то есть с падающей на фотодетектор мощностью (рис. 1.2). Если сигнал поляриметра определяют несколько сопоставимых вкладов, например $\delta\beta$ и $\delta T/T$, то при $\beta \gg \sqrt{\xi}$ вклад δT будет доминировать. Поэтому для уменьшения вклада δT в сигнал поляриметра следует выбирать малую отстройку $\beta \sim \sqrt{\xi}$. Таким образом, оптимальная настройка поляриметра для измерения поляризационных вкладов $\delta\beta$, $\delta\eta$ и $\delta\xi$ будет такая же, как и в случае технических шумов, то есть β , $\eta \sim \sqrt{\xi}$. Параметры $\delta\beta$, $\delta\eta$, $\delta\xi$ и δT могут быть получены с помощью формул (1.7)–(1.9).

Найдем предельное разрешение поляриметрии по $\delta\beta$ (см. подробнее [3]). Как следует из формул (1.4) и (1.6), при оптимальной настройке $\beta = \sqrt{\xi} \quad \delta P / \sqrt{P} = \sqrt{2TP_0} \delta\beta$. Следовательно, при соотношении сигнал—шум $\delta i / \delta i_m = 1$ минимальный угол, измеряемый за единицу времени, равен $\delta\beta = \sqrt{eTP_0/\gamma}$. При мощности пробного пучка $P_0 = 0.5$ мВт в поляриметре с T = 0.5, оснащенном кремниевым фотоприемником с $\gamma \approx$ 0.4 A/Bт в видимом диапазоне, получим $\delta\beta = 40$ нрад/ $\sqrt{\Gamma \mu}$. Отметим, что в случае дробовых шумов фототока разрешение поляриметрии не зависит от параметра экстинкции поляриметра ξ . Таким образом, разработан модуляционный метод поляриметрии, позволяющий выделять вклады индуцированных поворота азимута поляризации, эллиптичности и деполяризации в поляризационный сигнал и измерять их величины на уровне, задаваемом шумами мощности пробного пучка. Найдены чувствительности поляриметра к поляризационным параметрам в зависимости от его настройки, то есть от ориентации поляризационного анализатора и волновой пластинки, для случая дробовых и технических шумов излучения в пробном канале. Описание экспериментальной техники поляриметрии представлено в § 2.4.

Разработанный метод поляриметрии применялся в настоящей работе для исследований поляризационного отклика фотоиндуцированных состояний в нанополиацетилене как в измерениях с непрерывными лазерами (раздел 5.4.1), так и в измерениях с временным разрешением — с пикосекундным и фемтосекундным лазерами (раздел 5.4.2), а также для зондирования поляризационного отклика фотовозбужденного кристалла GaAs с пикосекундным временным разрешением (Глава 3). Чувствительность поляриметрии к углу поворота поляризации в зависимости от уровня шумов пробного пучка менялась в пределах 0.01–1 мкрад. Заметим, что в качестве источника возбуждения может выступать не только оптическое излучение, но и другой параметр, модулирующий поляризационный отклик образца, например электрическое/магнитное поле или механическое напряжение.

1.1.2 Оптические преобразователи частоты как высокоэффективные поляризаторы и анализаторы лазерного излучения

В данном разделе изложены результаты исследования оптических преобразователей частоты, выступающих в качестве высокоэффективных поляризаторов и анализаторов импульсного лазерного излучения, опубликованные в основном в [А 33, 37, 41].

Прецизионные поляризационные методы обычно основаны на использовании поляризованного света с высокой степенью линейной поляризации, от которой зависит чувствительность поляризационных измерений (см. предыдущий раздел). Степень линейной поляризации определяется как соотношение интенсивностей ортогональных компонент — по направлению преимущественной поляризации и ортогонально к нему, что получают, измеряя параметр экстинкции (скрещивания) поляризатора и анализатора. Величина параметра экстинкции зависит как от качества поляризатора, так и анализатора, поэтому для измерения величины степени линейной поляризации необходим анализатор поляризации по качеству заведомо не уступающий поляризатору.³ Для получения света с высокой степенью поляризации обычно применяют высококачественные поляризационные призмы из кальцита, обеспечивающие степень линейной поляризации света на уровне 10^4-10^6 . Однако, можно повысить степень линейной поляризации по сравнению с этой величиной на несколько порядков, применяя в качестве поляризаторов нелинейно-оптические преобразователи частоты. Возможность использования удвоителей оптической частоты в качестве поляризаторов и анализаторов лазерного излучения впервые была продемонстрирована в работах [22, 23].

Как известно, при синхронном преобразовании частоты в нелинейном кристалле волна на возбуждаемой частоте поляризована определенным образом, так, например, для одноосного кристалла это будет волна с обыкновенной (*o*) или необыкновенной (*e*) линейной поляризацией. Тот же процесс преобразования оптической частоты в кристаллах можно использовать для анализа состояния поляризации возбуждающего излучения, поскольку эффективность преобразования существенным образом зависит от состояния поляризации возбуждающих волн. Например, анализатор—удвоитель частоты в состоянии максимального пропускания пары поляризатор—анализатор ориентирован по направлению фазового синхронизма, что соответствует максимальной эффективности удвоения частоты, а в состоянии затемнения анализатор повернут вокруг направления синхронизма до минимальной эффективности удвоения частоты. Поляризационный анализатор может быть выполнен и как сумматор частот двух волн — пробной и накачки, здесь по интенсивности света на суммарной частоте определяется состояние поляризации пробной волны, а волна накачки используется для достижения необходимой эффективности преобразования частоты.

Возмущение линейной поляризации лазерного излучения в поляризаторах и анализаторах на нелинейных кристаллах может возникать из-за несинхронных нелинейных волновых взаимодействий, которые приводят к появлению нежелательных компонент

³Будем считать, что обратный параметр экстинкции определяет степень линейной поляризации света после поляризатора, хотя точнее считать, что он дает на нее оценку снизу.

поляризации. Эффективность несинхронных волновых взаимодействий не велика, однако они могут быть существенны для прецизионных поляризационных устройств, ограничивая степень линейной поляризации на уровне 10⁶–10⁷. Вместе с тем подбором типа нелинейного кристалла и соответствующих условий фазового синхронизма можно полностью подавить мешающие несинхронные взаимодействия [23], [A 41, 42]. Искажение линейной поляризации может происходить и в силу ряда причин, известных для обычных дихроичных и двулучепреломляющих поляризаторов. Достижение степени линейной поляризации выше 10⁷ требует тщательного учета факторов, возмущающих линейную поляризацию в кристаллах. Это ростовые и возникшие в процессе оптомеханической обработки напряжения, а также термоиндуцированные напряжения из-за поглощения света [24], деполяризованное рассеяние с поверхности и объема кристалла, оптическая активность и угловая расходимость. Перечисленные факторы детально проанализированы в [A 41, 42].

Наши исследования показали [А 41, 42], что для прецизионных поляризационных устройств лучше всего подходят кристаллы водорастворимой группы KDP (KD₂PO₄), прежде всего в силу высокого оптического качества. Наилучших результатов мы достигли с применением высокодейтерированных кристаллов KDP (KD*P), выращенных Н.П. Зайцевой в Лаборатории нелинейной оптики физического факультета МГУ. Здесь удалось поляризовать свет со степенью линейной поляризации на уровне 10^{-9} в поляриметре (рис. 1.3) с поляризатором — генератором второй гармоники и анализатором — сумматором излучения исходной и удвоенной частот. В качестве источника излучения на 1064 нм использовался пикосекундный квазинепрерывный лазер с модулированной добротностью (см. раздел 2.1.1). Так как при высоких степенях линейной поляризации расходимость лазерного пучка может оказывать влияние на измерение состояния поляризации [А41], в поляриметре применялся коллимированный лазерный пучок диаметром 2 мм и средней мощностью $\simeq 300$ мВт. Линейно поляризованное в поляризаторе-удвоителе излучение (эффективность удвоения ~2%) на длине волны 532 нм проходило через воздушную ячейку Фарадея для тонкой подстройки ориентации поляризации в пределах 0.5" и поступало в анализатор-сумматор (эффективность преобразования ~10%). Ориентация линейной поляризации света на второй гармо-



Рис. 1.3. Схема поляриметра на кристаллах KD*P: YAG — пикосекундный квазинепрерывный лазер, T — телескоп, 2ω — поляризатор—удвоитель частоты, 3ω — анализатор—сумматор частот, PM — фотоумножитель ФЭУ-79, PD — кремниевый фотоприемник, F — светофильтр УФС-5, D — диафрагма, FR — воздушная ячейка Фарадея, P1 и P2 — призмы Глана и Коттона, соответственно. Тип синхронизма *оо*-*e*, ϕ =45°, ориентация по углу θ = 37° и 45° для поляризатора и анализатора, соответственно, размеры кристаллов 2х2х2 см.

нике в поляриметре определялась по интенсивности света на длине волны 355 нм, регистрируемого фотоумножителем, работающим в токовом режиме. Для подавления нежелательных несинхронных процессов преобразования частоты в поляризаторе и анализаторе излучение лазера предварительно поляризовалось призмой Глана. За анализатором размещалась призма Коттона для пространственной селекции излучения на длинах волн 1064, 532 и 355 нм. Поляризатор и анализатор ориентировались в положение затемнения и по специально разработанной процедуре [22] измерялся параметр экстинкции. Для разных образцов кристаллов KD*P параметр экстинкции менялся в пределах 10^{-6} – 10^{-8} . Для лучших образцов параметр экстинкции достигал величины 5×10^{-9} . Мы установили, что максимальная степень линейной поляризации ограничивалась ростовыми напряжениями в исследуемых образцах кристаллов KD*P [A 41, 42]. Так, для некоторых кристаллов параметр экстинкции менялся по апертуре образца на два порядка величины, при этом угловое положение затемнения поляриметра изменялось в пределах нескольких угловых минут.

Поляризационные устройства на нелинейных кристаллах отличаются от обычных



Рис. 1.4. Схема стробоскопического анализатора поляризации на кристалле—сумматоре оптических частот.

двулучепреломляющих поляризаторов не только рекордной степенью поляризации, но и возможностью прямых поляризационных измерений с пико- и фемтосекундным временным разрешением. Для этого можно использовать анализатор поляризации стробоскопического типа, выполненный как генератор суммарной частоты опорного сверхкороткого импульса и исследуемого излучения произвольной временной структуры (рис. 1.4). При этом интенсивность света на суммарной частоте зависит как от состояния поляризации исследуемого излучения, так и от временного перекрытия опорного импульса с исследуемым излучением. Временное разрешение определяется длительностью опорного лазерного импульса и спектральными характеристиками фазового синхронизма, и при надлежащем выборе параметров кристалла оно может достигать, по-видимому, десятков фемтосекунд.

Отметим другие важные характеристики поляризаторов и анализаторов на нелинейных кристаллах, которые в основном определяются типом нелинейного взаимодействия и кристалла. В таблице 1 для потенциального поляризационного устройства приведены диапазоны параметров, достижимые с типичными нелинейными кристаллами, применяемыми для преобразования частоты. Угловая $\delta \varphi$ и спектральная $\delta \lambda$ апертуры таких устройств могут варьироваться в очень широких пределах в зависимости от указанных параметров. В силу высокой пространственной и спектральной избирательности поляризационные устройства на нелинейных кристаллах могут служить одновременно узкополосными пространственными и спектральными фильтрами, что существенно в разнообразных схемах прецизионной спектрополяриметрии. Энергетическая эффективность преобразования частоты может меняться в очень широких пределах в зависимости от лазерной мощности, типа кристалла и т.д. Мы полагаем, что основной недостаток поляризационных устройств подобного типа — невысокая энергетическая эффективность η , которая, однако, существенно возрастает при использовании лазеров сверхкоротких импульсов. Так, для анализатора поляризации на основе сумматора частоты вполне достижима 100% эффективность преобразования. Таким образом, характеристики поляризационных устройств на преобразователях частоты можно менять в широких пределах, что дает возможность сконструировать поляризационное устройство с заданными параметрами. Состояние поляризации света в анализаторе-преобразователе частоты определяется по интенсивности света на более высокой частоте. Для регистрации это часто более удобно и позволяет полностью подавить нежелательные засветки регистрирующего фотодетектора, которые могут давать ощутимый вклад в параметр экстинкции. Технологическим удобством оказывается то, что поляризационные устройства на нелинейных кристаллах однокомпонентны в отличие от двухкомпонентных призм типа Глана, где от точности сборки зависит качество призмы. Кроме того, большой выбор нелинейных кристаллов, применяемых для преобразования частоты, позволяет разрабатывать анализаторы и поляризаторы в видимом, УФ и особенно в ИК диапазоне, где актуальна проблема высококачественных поляризаторов.

Таким образом, поляризаторы и анализаторы на нелинейных кристаллах обеспечивают высокие степень линейной поляризации лазерного излучения и чувствительность к ней, недостижимую с лучшими кальцитовыми поляризационными призмами. Рекордная степень линейной поляризации позволяют использовать поляризаторы такого типа в качестве эталонов линейно поляризованного света.
Тип	ξ	$\delta arphi$	$\delta\lambda$	$\Delta\lambda$, мкм	η	τ
пленочные	$\geq 10^{-4}$	~100°	${\sim}0.5$ мкм	~0.3-0.8	$\leq 50\%$	нет
призмы Глана	$\geq 10^{-6}$	${\sim}10^{\circ}$	2 мкм	0.25-2.3	$\leq 90\%$	нет
KDP	$\geq 10^{-9}$	0.05-0.15°	0.1–5 нм	0.5-1.4	≤10%	да
нелинейные кристаллы	$\geq 10^{-10}$	0.01–1°	0.02-20 нм	0.2–10	≤100%	да

Таблица 1. Сравнительные характеристики поляризаторов различных типов. ξ — параметр экстинкции, $\delta \varphi$ — угловая апертура, $\delta \lambda$ — спектральная апертура, $\Delta \lambda$ — спектральный диапазон, η — энергетическая эффективность, τ — временное разрешение.

1.1.3 Возможности поляризационно-сжатых состояний

В данном разделе мы рассмотрим введенные нами новые состояния электромагнитного поля — поляризационно-сжатый свет [А 38]. Когда речь идет о применениях сжатого света в прецизионных физических измерениях, обычно имеют в виду подавление пуассоновских флуктуаций интенсивности света. Однако при тонких поляризационных измерениях исследователь стремиться реализовать такую схему поляриметрии, где удается получить предельную чувствительность именно к поляризационной характеристике света, например к углу ориентации преимущественной поляризации, а не к интенсивности. Вместе с тем в подавляющем большинстве случаев оптика сжатых состояний имеет дело со скалярными световыми полями. Учет векторного характера электромагнитного поля, то есть поляризационных свойств света, позволяет ввести новые типы сжатых состояний — поляризационно-сжатое состояние [АЗ8] и *p*-скалярный свет [25]. В этом разделе мы дадим определение поляризационно-сжатых состояний через четырехкомпонентный оператор Стокса и обсудим методы формирования таких состояний квантового поля. В классической оптике оператору Стокса соответствует 4-х компонентный вектор-параметр Стокса [26], исчерпывающим образом характеризующий состояние поляризации света. Средние значения операторов Стокса суть четыре линейные комбинации интенсивностей света, измеряемых после прохождения фазовой пластинки и линейного поляризатора, ориентированных определенным образом.

Итак, поляризованный свет описывается четырехкомпонентным эрмитовым опе-

ратором Стокса (см., например, [27]), составленным из операторов рождения a^+ и уничтожения a фотона:

$$\hat{S}_{0} = a_{1}^{+}a_{1} + a_{2}^{+}a_{2}, \quad \hat{S}_{1} = a_{1}^{+}a_{1} - a_{2}^{+}a_{2},
\hat{S}_{2} = a_{1}^{+}a_{2} + a_{2}^{+}a_{1}, \quad \hat{S}_{3} = i(a_{2}^{+}a_{1} - a_{1}^{+}a_{2}),$$
(1.11)

где индексы 1 и 2 относятся к ортогонально поляризованным модам поля, например линейным. Компоненты оператора Стокса удовлетворяют известным коммутационным соотношениям: $[\hat{S}_2, \hat{S}_3] = i2\hat{S}_1$ (другие соотношения получаются циклической перестановкой индексов), причем оператор \hat{S}_0 , отвечающий интенсивности света, коммутирует с любым \hat{S}_m , m = 0, 1, 2, 3. Из коммутационных соотношений следуют соотношения неопределенности типа:

$$\left(<\left(\Delta\hat{S}_{2}\right)^{2}><\left(\Delta\hat{S}_{3}\right)^{2}>\right)^{1/2}\leq|<\hat{S}_{1}>|.$$
 (1.12)

В когерентном состоянии светового поля дисперсии всех стоксовых параметров оказываются одинаковыми:

$$< (\Delta \hat{S}_m)^2 > = < \hat{S}_m^2 > - < \hat{S}_m >^2 = < n_1 > + < n_2 >,$$
 (1.13)

где $\langle n_j \rangle = |\alpha_j|^2$ — среднее число фотонов в поляризационной моде j (j = 1, 2), α_j — собственное значение оператора a_j с собственным состоянием $|\alpha_j \rangle$, а усреднение проводится по состоянию $|\alpha \rangle = |\alpha_1 \rangle |\alpha_2 \rangle$.

Для наглядного представления состояния поляризации света в терминах параметров Стокса удобно пользоваться сферой Пуанкаре в декартовых координатах S_1 , S_2 , S_3 . Определенное состояние поляризации изображается точкой в пределах сферы Пуанкаре, где полярный угол φ определяет направление преимущественной поляризации, а азимутальный угол η величину эллиптичности (рис. 1.5). При этом когерентное состояние векторного поля представляется в виде шара неопределенности с центром на сфере Пуанкаре с радиусом шара, определяемым величиной дисперсии (1.13). В когерентном состоянии предельная чувствительность измерения какого-либо параметра Стокса ограничивается уровнем дробового шума. Однако, можно приготовить такое состояние поляризованного светового поля, в котором дисперсии параметров Стокса не равны. Для такого состояния введен термин поляризационно-сжатое состояние [А 38]. Поляризационно-сжатому свету будет соответствовать область неопределенности или дисперсии в форме деформированного трехосного эллипсоида с центром на сфере Пуанкаре, причем флуктуации одного из стоксовых параметров будут ниже уровня флуктуаций в когерентном состоянии. Например, в таком поляризационно-сжатом состоянии, где дисперсия параметра S_2 минимальна, измерение параметров Стокса позволит определить ориентацию преимущественной поляризации с большей точностью, чем в когерентном состоянии (рис. 1.5). В силу соотношений неопределенности (1.12) флуктуации при измерении параметра Стокса S_3 возрастут выше уровня дробовых шумов. Таким образом, предельная чувствительность поляриметрии к углу поворота поляризации будет определяться глубиной подавления флуктуаций ниже стандартного квантового предела.

Как можно приготовить свет в поляризационно-сжатом состоянии? Наши исследования показали, что это возможно при распространении света исходно в когерентном состоянии в нелинейной среде с кубической нелинейностью [A 38]. Хорошо известно [28], что при самовоздействии света в когерентном состоянии в изотропной нелинейной среде формируется сжатое состояние скалярного света. Эффект сжатия становится заметным, когда нелинейный фазовый набег достигает величины порядка единицы, что несложно получить при распространении пикосекундных световых импульсов в волоконных световодах [29]. Условие формирования поляризационносжатого состояния более тонкое и здесь должны выполняться определенные условия на анизотропию среды. В случае одинакового числа фотонов в ортогональных поляризационных модах (< $n_1 >=< n_2 >= n$) и оптимального соотношения фаз между ними минимальное значение дисперсии параметра S_2 определяется выражением [A 38]:

$$<\left(\Delta\hat{S}_{2}(z)\right)^{2}>=2n\{1+\psi_{1}^{2}+\psi_{2}^{2}-\sqrt{\left(\psi_{1}^{2}+\psi_{2}^{2}\right)^{2}+\left(\psi_{1}-\psi_{2}\right)^{2}}\},$$
 (1.14)

где $\psi_j \sim (\chi_{jjjj} - \chi_{1122} - \chi_{1212} - \chi_{1221})nz$ — нелинейный фазовый набег в поляризационной моде j за счет эффектов самовоздействия и кроссвзаимодействия на длине среды z, χ — тензор нелинейной восприимчивости третьего порядка. Отличие величин нелинейных фаз поляризационных мод $\psi_1 \neq \psi_2$ — необходимое условие формирования поляризационно-сжатого состояния и в принципе возможно полное подавление вакуумных флуктуаций одного из стоксовых параметров. Для генерации поляризационносжатого света можно использовать нелинейные кристаллы многих кристаллографических классов, например $\overline{4}2m, mm2, \overline{6}$.

Отметим, что в самые последние годы были выполнены эксперименты, демонстрирующие возможность формирования поляризационно-сжатого света [30]. Было экспериментально показано, что при смешивании на поляризационном кубике двух пучков квадратурно-сжатого света, сформированных с помощью двух параметрических генераторов света, образуется поляризационно-сжатое состояние. При этом эффект сжатия квантовых флуктуаций наблюдался в трех параметрах Стокса и составлял величину более 3 дб. Также было получено, что область неопределенности поляризационно-сжатого состояния имеет вид вытянутого эллипсоида, как показано на рис. 1.5, или вид сплющенного шара. Более того, в недавней экспериментальной работе [31] было показано, что при резонансном взаимодействии линейно поляризованного света с ансамблем холодных атомов цезия в оптическом резонаторе достигается квадратурное сжатие не только в основной моде излучения, но и в ортогонально поляризованной вакуумной моде. При этом авторы наблюдали эффект сжатия в соответствующих параметрах Стокса.

Рассмотренный выше метод формирования поляризационно-сжатых состояний не единственный, с практической точки зрения более эффективным, по-видимому, может быть формирование подобных состояний в анизотропных оптических волноводах. Разработка эффективных источников поляризационно-сжатого света может не только повысить чувствительность прецизионных поляризационных измерений, но также дать новые возможности в методах квантового поляризационного кодирования оптической информации. Так, например, в работе [32] показано, что применение поляризационно-сжатого света может повысить емкость канала связи по сравнению со светом в когерентном состоянии или в квадратурно-сжатым состоянии.

§ 1.2 Фотодефлекционный метод измерений малых смещений поверхности твердого тела

Фотодефлекционный метод измерения смещений поверхности твердых тел основан на измерении малых наклонов поверхности, вызванных деформацией поверхности



Рис. 1.5. Представление преобразования когерентного состояния (1) в поляризационно-сжатое (2) на сфере Пуанкаре. По мере распространения света в нелинейной среде точка на сфере Пуанкаре с координатами $\langle \hat{S}_1 \rangle$, $\langle \hat{S}_2 \rangle$, $\langle \hat{S}_3 \rangle$ перемещается по дуге, лежащей в плоскости нормальной к оси S_1 , а область неопределенности параметров Стокса деформируется. В поляризационно-сжатом состоянии неопределенность измерения угла преимущественной поляризации φ уменьшается — $\Delta \varphi_2 < \Delta \varphi_1$.



Рис. 1.6. Принцип фотодефлекционных измерений.

(рис. 1.6). Первая фотодефлекционная схема была предложена Боккара с соавторами для диагностики термоупругой деформации приповерхностных слоев образца [33]. С тех пор она широко применяется в фототепловой и фотоакустической спектроскопии [34, 35]. Фотодефлекционный сигнал формируется с помощью пробного пучка, падающего на исследуемую поверхность и зеркально отражающегося от нее. Малый наклон поверхности приводит к отклонению пробного пучка и поперечному смещению пробного пучка на фотодетекторе (рис. 1.6). Для преобразования малого поперечного смещения лазерного пучка в изменение тока фотоприемника наиболее удобен позиционно-чувствительный детектор (ПЧД) (рис. 1.7), состоящий из двухсекционного фотодиода и схемы вычитания фототоков. Лазерный пучок позиционируют на центр приемного окна ПЧД, минимизируя разностный фототок.

Предположим, что пробный лазерный пучок содержит только низшую поперечную моду, тогда изменение сигнала ПЧД будет происходить только в результате перемещения пучка как целого. Пренебрегая шириной зазора между секциями ПЧД, легко рассчитать изменение фототока δi при малом перемещении гауссового пучка по поверхности ПЧД δx (рис. 1.7):

$$\delta i = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{\delta x}{D_0} i, \tag{1.15}$$

где i — суммарный фототок двух секций, D_0 — диаметр пробного пучка по уровню 1/e на ПЧД.

Если лазерный пучок возбуждения на поверхности имеет гауссовый профиль с



Рис. 1.7. Схема позиционно-чувствительного детектора. 1 — двухсекционный фотодиод, 2 — схема вычитания фототоков.

диаметром d_p , то поперечное распределение деформации на поверхности, возникающей, например, при оптоакустическом возбуждении звука (см. Глава 4), повторяет его:

$$u(r) = \delta u \exp(-(2r/d_p)^2),$$
 (1.16)

где δu — амплитуда смещения. Как видно из рис. 1.6, угол отклонения пробного пучка

$$\delta\psi = 2du/dr,\tag{1.17}$$

где du/dr — угол наклона поверхности. Он максимален в точке с радиусом $\sqrt{2}d_p$, поэтому максимальное отклонение равно $\delta\psi_m = 4\sqrt{2/e} \,\delta u/d_0$. Если образец стоит в фокусе линзы (рис. 1.6), то отклонившийся на угол $\delta\psi_m$ пробный пучок смещается на поверхности ПЧД на $\delta x = f \delta \psi_m$, где f — фокусное расстояние линзы. Подставляя δx в формулу (1.15) и учитывая известное соотношение для гауссова пучка с длиной волны $\lambda \, d_0 D_0 = 2\lambda f/\pi \, (d_0$ — диаметр пробного пучка в перетяжке по уровню 1/*e*) [36], получаем:

$$\delta i/i = 8\sqrt{\frac{2\pi}{e}} \frac{d_0}{\lambda} \frac{\delta u}{d_p}.$$
(1.18)

Строго говоря, формула (1.18) справедлива в том случае, когда наклон поверхности du/dr мало изменяется в пределах диаметра перетяжки d_0 , то есть при $d_0 \ll d_p$. Поскольку при наших измерениях $d_p/d_0 \simeq 1-3$ (§ 2.3), мы проводили усреднение дефлекционного сигнала по апертуре пробного пучка d_0 [37]. Относительное положение пучков возбуждения и зондирования на поверхности образца (рис. 1.6) оптимизировалось в эксперименте по максимуму фотодефлекционного сигнала, что учитывалось при его обработке (см. раздел 4.4.1)

При характерных величинах $\delta i/i \sim 5 \times 10^{-7} \, 1/\sqrt{\Gamma_{\rm H}}, d_p/d_0 \sim 2, d \approx 20$ мкм, $\lambda = 0.532$ мкм (см. § 2.3) минимальное смещение, регистрируемое с помощью фотодефлекционной схемы $\delta u \sim 0.1 \, \text{пм}/\sqrt{\Gamma_{\rm H}}$, что соответствует углу отклонения пробного пучка $\delta \psi \sim 1 \, \text{нрад}/\sqrt{\Gamma_{\rm H}}$.

1.2.1 Фотодефлекционный сигнал, не связанный со смещением поверхности

При измерениях фотодефлекционным методом акустических импульсов, возбуждаемых пикосекундными лазерными импульсами в кристалле Si, Розенберг обнаружил [38], что фотодефлекционный сигнал содержит вклад, не связанный со смещением поверхности. Согласно работе [38], если имеется поперечный профиль фазы коэффициента отражения пробного пучка $\delta \phi(r)$, то возникает его отклонение на угол

$$\delta\psi = \frac{1}{k}\frac{d\phi}{dr},\tag{1.19}$$

где $k=2\pi/\lambda$ — волновой вектор пробного пучка. $\delta\phi(r)$ может возникать при отражении от фотовозбужденной электронно-дырочной плазмы в полупроводнике за счет мнимого вклада в комплексную диэлектрическую проницаемость ε .

Действительно, при фотовозбуждении свободных носителей комплексный коэффициент отражения поверхности полупроводника меняет свою амплитуду r_0 и фазу ϕ_0 :

$$r \exp i\phi = r_0 \exp i\phi_0 + r_1 \exp i\phi_1, \tag{1.20}$$

где (r, ϕ) и (r_1, ϕ_1) — соответственно результирующая и индуцированная амплитуда и фаза комплексного коэффициента отражения. Исходя из связи $r_0 \exp i\phi_0 = (1 - \tilde{n})/(1 + \tilde{n})$ коэффициента отражения с комплексным показателем преломления $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$, может быть рассчитана малая добавка к коэффициенту отражения:

$$r_1 \exp i\phi_1 = \delta \varepsilon / \tilde{n} (\tilde{n} + 1)^2, \qquad (1.21)$$

где $\delta \varepsilon$ — изменение ε при фотовозбуждении поверхности образца. При $r_1 \ll r_0$ из соотношения (1.20) имеем изменение фазы $\delta \phi = r_1 \sin(\phi_1 - \phi_0)/r_0$, которое можно записать

как:

$$\delta\phi = \phi - \phi_0 = \tan(\phi_1 - \phi_0)\delta R/2R, \qquad (1.22)$$

где $\delta R/R = (r^2 - r_0^2)/r_0^2$ — относительное изменение коэффициента отражения по интенсивности.

Используя для дефлекционного угла формулу (1.19) вместо (1.17), по аналогии с формулой (1.18), получаем связь изменения фототока ПЧД, не связанного со смещением поверхности, с сигналом $\delta R/R$:

$$(\delta i/i)_{\delta\phi} = \sqrt{\frac{2}{\pi e}} \frac{d_p}{d_0} \,\delta R/R \,\tan(\phi_1 - \phi_0). \tag{1.23}$$

Существенно, что сигналы $(\delta i/i)_{\delta\phi}$ и $\delta R/R$ линейно пропорциональны, причем при фазах $\phi_1 \rightarrow \phi_0$ $(\delta i/i)_{\delta\phi} \rightarrow 0$, а при $\phi_1 - \phi_0 \rightarrow \pi/2$ сигнал $\delta R/R \rightarrow 0$ согласно формуле (1.20). В частности, при $\delta \varepsilon < 0$ за счет вклада фотоиндуцированных свободных носителей расчет по формуле (1.20) дает $\phi_1 - \phi_0 \simeq 110^\circ$ для оптических параметров кристалла Ge из [39] на $\lambda = 532$ нм. При этом сигналы $(\delta i/i)_{\delta\phi}$ и $\delta R/R$ должны быть одного порядка, что и наблюдалось в эксперименте (см. раздел 4.3.4). При регистрации акустических импульсов можно избавиться от этого мешающего дефлекционного сигнала, переходя к зондированию образца на поверхности, противоположной возбуждаемой (см. рис. 4.2 в разделе 4.3.1). Таким способом исключается оптическое взаимодействие пучков возбуждения и зондирования, а дефлекционный сигнал можно связать со смещением поверхности по формуле (1.18). Заметим, что в такой схеме (рис. 4.2) вклад в дефлекционный сигнал за счет фотоупругого эффекта, также не связанный с механическим смещением, в принципе возможен, но в наших экспериментальных условиях — несущественен (см. разделы 4.2.3 и 4.3.1).

§ 1.3 Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения

В методе спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (ФИП), применяемого для исследований нанополиацетилена (см. Главу 5), измеряется изменение спектра пропускания образца $\Delta T(\omega)/T(\omega)$, нормированное на спектр его пропускания $T(\omega)$, под действием пучка возбуждения. Сигнал $\Delta T/T$ обычно измеряют с использованием техники синхронного детектирования, модулируя по интенсивности пучок возбуждения [17]. Интенсивность зондирующего излучения, прошедшего через образец толщиной *d* с коэффициентом поглощения *α*, равна:

$$I_T = I_0 (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \tag{1.24}$$

с учетом отражения на обеих поверхностях и в пренебрежении вторичными и последующими отражениями, I_0 — падающая на образец интенсивность, R — коэффициент отражения; для простоты ограничимся случаем, когда оптические свойства среды с обеих сторон от образца одинаковы.

Для малого изменения ΔI_T интенсивности прошедшего излучения под действием пучка возбуждения, дифференцируя последнее выражение, можем записать:

$$\frac{-\Delta I_T}{I_T} \equiv \frac{-\Delta T}{T} = d\Delta \alpha + \frac{2}{1-R}\Delta R \tag{1.25}$$

Пусть $\tilde{n} = n + i \omega$ — комплексный показатель преломления образца, $\omega = \alpha c/2\omega$, где c — скорость света. Учитывая выражение для коэффициента отражения при нормальном падении

$$R = \frac{(n-n_1)^2 + \omega^2}{(n+n_1)^2 + \omega^2},$$
(1.26)

n₁ — показатель преломления окружающей среды, получаем:

$$\frac{-\Delta T}{T} = \frac{2}{(n+n_1)^2 + \omega^2} \left(n\Delta n \left(1 - \frac{n_1^2 + \omega^2}{n^2}\right) + 2\omega\Delta\omega \right) + \frac{4\pi d}{\lambda}\Delta\omega.$$
(1.27)

Для нанополиацетилена, где $w \ll n$ в области поглощения вследствие низкой концентрации полиацетилена в окружающей его полимерной матрице из поливинилбутираля (ПВБ) (см. раздел 5.1.3), второе слагаемое в уравнении (1.27) при $d \gtrsim 0.4$ мкм по крайней мере на порядок величины превышает первое слагаемое в интересующем нас диапазоне длин волн. Таким образом, $\Delta T/T = -\Delta \alpha d$ и при известной толщине образца из спектра ФИП можно получить спектр $\Delta \alpha(\omega)$ и, соответственно, $\Delta w(\omega)$.

Спектр действительной части $\Delta n(\omega)$ изменения комплексного показателя преломления может быть вычислен из соотношения Крамерса—Кронига:

$$n(\omega) = 1 + \frac{1}{\pi} P \int_{0}^{\infty} \frac{\varpi(x)d(x^2)}{x^2 - \omega^2},$$
(1.28)

P — символ главного значения интеграла.



Рис. 1.8. Система «окружающая среда-образец — окружающая среда».

По результатам спектроскопии ФИП или электропоглощения (ЭП) (см. следующий раздел) нанополиацетилена, обладающим центром инверсии, можно найти соответствующую нелинейную оптическую восприимчивость $\chi^{(3)}$ при условии, что нелинейности высших порядков не вносят существенного вклада:

$$\chi^{(3)} = \frac{\tilde{n}\Delta\tilde{n}}{2\pi F^2} = \frac{\varepsilon\Delta\varepsilon}{4\pi F^2},\tag{1.29}$$

где F — амплитуда возбуждающего поля в среде, оптического (ФИП) или низкочастотного (ЭП), $\varepsilon = \tilde{n}^2$ — комплексная диэлектрическая проницаемость среды.

1.3.1 Тепловые и интерференционные эффекты

Тепловые эффекты

В результате поглощения модулированного во времени возбуждающего излучения, помимо стационарного нагрева, происходит модуляция температуры образца с частотой прерывания возбуждения. Если положение края фундаментального поглощения исследуемого материала зависит от температуры, это приводит к модуляции пропускания образца $\Delta T/T$.

Рассмотрим одномерную тепловую задачу для системы «окружающая среда — образец — окружающая среда» (рис. 1.8) [40], соответствующую эксперименту по ФИП с пленками нанополиацетилена (§ 5.3). Считая, что поглощение происходит только в образце, запишем уравнения температуропроводности такой системы:

$$\chi_{1}^{-1} \partial \Theta_{1} / \partial t = \partial^{2} \Theta_{1} / \partial z^{2}$$

$$\chi_{1}^{-1} \partial \Theta / \partial t = \partial^{2} \Theta / \partial z^{2} + I(t) \alpha \exp(-\alpha z) / \kappa \qquad (1.30)$$

$$\chi_{2}^{-1} \partial \Theta_{2} / \partial t = \partial^{2} \Theta_{2} / \partial z^{2}$$

и граничные условия:

$$z = 0, \qquad \Theta_1 = \Theta, \qquad \kappa_1 \partial \Theta_1 / \partial z = \kappa \partial \Theta / \partial z$$

$$z = h, \qquad \Theta_2 = \Theta, \qquad \kappa_2 \partial \Theta_2 / \partial z = \kappa \partial \Theta / \partial z \qquad (1.31)$$

$$z \to \infty, \qquad \Theta_2 \to 0; \qquad z \to -\infty, \qquad \Theta_1 \to 0.$$

Здесь Θ — температура, χ и κ — коэффициенты температуро- и теплопроводности соответственно, α — коэффициент поглощения образца, I(t) — интенсивность падающего на образец излучения; индексы относятся к средам 1 и 2 (рис. 1.8).

Поскольку нас интересует только переменная компонента температуры, перейдем к системе уравнений для спектральных гармоник посредством замены:

$$\Theta \Rightarrow \theta \exp(-i\omega t), \quad I \Rightarrow \hat{I} \exp(-i\omega t).$$

Решая систему (1.30) с учетом граничных условий для $z \to \pm \infty$, получим:

θ

$$\theta_1 = t_1 \exp(\tau_1 z)$$

$$\theta_2 = t_2 \exp(-\tau_2 z)$$

$$= t_{01} \operatorname{sh}(\tau z) + t_{02} \operatorname{ch}(\tau z) - \frac{\hat{I}\alpha \exp(-\alpha z)}{\kappa (\alpha^2 - \tau^2)},$$
(1.32)

где $\tau_{(j)}^2 = -i\omega/\chi_{(j)}$ — квадрат волнового вектора тепловой волны, t_1 , t_2 , t_{01} , t_{02} — некоторые константы.

Удовлетворяя оставшимся граничным условиям и считая при этом $\exp(-\alpha h) \ll 1$, находим:

$$t_{02} = \frac{\hat{I}\alpha}{\kappa (\alpha^2 - \tau^2)} \frac{(m_1 + \alpha/\tau)(m_2 \operatorname{th}(\tau h) + 1)}{\operatorname{th}(\tau h)(m_1 m_2 + 1) + m_1 + m_2}$$

$$t_{01} = t_{02}m_1 - \frac{\hat{I}\alpha (m_1 + \alpha/\tau)}{\kappa (\alpha^2 - \tau^2)} = -t_{02}\frac{m_2 + \operatorname{th}(\tau h)}{m_2 \operatorname{th}(\tau h) + 1};$$

 $m_i = \kappa_i \tau_i / \kappa \tau.$

Для частот ω , при которых $\tau h \ll 1$, то есть длина термодиффузии $L_{\theta} = \sqrt{2\pi\chi/\omega} \gg h$, задача упрощается. Считая $\tau h \ll 1$, $\exp(-\alpha h) \ll 1$ и усредняя по *z* последнее уравнение в системе (1.32), получим:

$$\theta \simeq \frac{\hat{I}}{\alpha \kappa} \left\{ \frac{m_1 + \alpha/\tau}{\tau h(m_1 m_2 + 1) + m_1 + m_2} \left(\frac{m_2 \tau h}{2} + 1 \right) - \frac{1}{\alpha h} \right\}$$
(1.33)

Рассмотрим важные частные случаи. Нас интересует величина модуляции температуры θ (при необходимости — усредненная по *z*), ее зависимость от частоты модуляции и сдвиг фазы относительно возбуждения.

*m*_{1,2} → 0 — плохой теплоотвод (образец в вакууме). Переменная компонента температуры образца в этом случае дается формулой:

$$\theta \simeq \frac{\hat{I}}{\kappa \tau^2 h} = \frac{\hat{I}\chi}{\kappa \omega h} \exp(i\pi/2) \propto \frac{\exp(i\pi/2)}{\omega} ,$$

то есть величина модуляции температуры обратно пропорциональна частоте модуляции и имеет фазовый сдвиг $\pi/2$.

2. $m_{1,2} = 1 -$ однородная среда.

$$\theta \simeq \frac{\hat{I}}{2\kappa\tau} = \frac{\hat{I}}{2\kappa} \sqrt{\frac{\chi}{\omega}} \exp(i\pi/4) \propto \frac{\exp(i\pi/4)}{\omega^{1/2}}.$$

Зависимость от частоты здесь — более слабая и сдвиг фазы вдвое меньший, чем в случае 1.

3. $m_{1,2} \to \infty$ — идеальный теплоотвод с обеих сторон.

$$\theta \simeq \frac{\hat{I}}{\alpha \kappa} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{\alpha h} \right)$$

Модуляция температуры не зависит от частоты и синфазна с возбуждением.

4. m_i → 0, m_j = 1, i ≠ j − с одной стороны от образца – вакуум, с другой – среда с такими же как у образца тепловыми характеристиками.

$$\theta \simeq \frac{\hat{I}}{\kappa \tau}.$$

Отличие от случая 2 — в два раза бо́льшая величина модуляции.

5. а) $m_2 \to \infty, m_1 \sim 1$ (или $\ll 1$) — идеальный теплоотвод с дальней от источника излучения стороны.

$$\theta \simeq \frac{\hat{I}}{\alpha\kappa} \left(\frac{\alpha h}{2} - \frac{1}{\alpha h} \right) \,.$$

б) $m_1 \to \infty, m_2 \sim 1$ (или $\ll 1$) — идеальный теплоотвод со стороны возбуждения.

$$\theta \simeq \frac{\hat{I}}{\alpha \kappa} \left(1 - \frac{1}{\alpha h} \right)$$

Здесь единственным отличием от случая 3 является бо́льшая величина модуляции температуры. В предельном случае $\omega \to \infty$ ($\tau h \to \infty$, $L_{\theta} \to 0$) имеем:

$$\theta \simeq \frac{\hat{I}\chi}{\kappa\omega h}$$

для любых условий теплоотвода.

Таким образом, измеряя в эксперименте по ФИП величину и фазу фотоиндуцированного сигнала в зависимости от частоты модуляции, можно:

- проводя эксперименты с различными условиями теплообмена, выяснить, имеет наблюдаемый эффект тепловую природу или нет;
- зная тепловые характеристики веществ, оценить качество теплового контакта образец—среда;
- оценить тепловые характеристики исследуемого материала при известных тепловых характеристиках подложек и хорошем контакте образца с подложками;
- имея температурную зависимость положения края фундаментального поглощения исследуемого материала, оценить величину модуляции температуры образца.

Для подавления нежелательных тепловых эффектов необходимо использование подложек из материала с большими коэффициентом теплопроводности и объемной теплоемкостью c_v ($\kappa \tau \propto \kappa / \sqrt{\chi} = \sqrt{\kappa c_v}$) и обеспечение хорошего теплового контакта образец—подложка.

Интерференционные эффекты

При исследовании методом спектроскопии ФИП тонких пленок необходимо учитывать возможность модуляции пропускания образца за счет интерференционных эффектов. С учетом многократных отражений пропускание системы «окружающая среда (подложка либо вакуум) —плоскопараллельный образец—окружающая среда» (рис. 1.8) описывается формулой для пропускания интерферометра Фабри—Перо с поглощением:

$$T = \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)\exp(-\alpha d)}{1 - 2(R_1 R_2)^{1/2}\exp(-\alpha d)\cos 2\delta + R_1 R_2\exp(-2\alpha d)}.$$
 (1.34)

Здесь $R_i = (n - n_i)^2/(n + n_i)^2$ (*i*=1,2) — коэффициент френелевского отражения на границах при нормальном падении излучения, n — показатель преломления пленки, n_1 , n_2 — показатели преломления окружающей среды с разных сторон пленки, α — коэффициент поглощения образца, d — толщина пленки, λ — длина волны, $\delta = 2\pi n d/\lambda$ оптический набег фазы за один проход. Формула (1.34) справедлива, если длина когерентности зондирующего излучения $L_c \gg d$.

Под воздействием возбуждающего излучения, например в результате нагрева пленки за время 1/(2f), где f — частота прерывания пучка возбуждающего излучения, значения n, α и d могут изменяться, что приводит к модуляции пропускания системы. Будем считать, что параметры изменяются однородно по всей толщине пленки (в случае тепловых явлений это справедливо, если длина термодиффузии $L_d = \sqrt{\chi/f} \gg d$). Тогда, полагая величины $\Delta n, \Delta \alpha, \Delta d$ малыми, можно записать:

$$\Delta T = \sum_{i=1,2} \frac{\partial T}{\partial R_i} \frac{\partial R_i}{\partial n} \Delta n + \frac{\partial T}{\partial \delta} \frac{\partial \delta}{\partial n} \Delta n + \frac{\partial T}{\partial \alpha} \Delta \alpha + \frac{\partial T}{\partial d} \Delta d.$$
(1.35)

Производя дифференцирование, получим:

$$\frac{\Delta T}{T} = \sum_{i=1,2} \left\{ -\frac{n_i}{(n+n_i)^2} + T \frac{\sqrt{R_i/R_{3-i}}\cos 2\delta - R_{3-i}e^{-\alpha d}}{4n} \right\} \times \\ \times \frac{(n+n_{3-i})^2 (n-n_i)}{n (n+n_i) n_{3-i}} \Delta n - \frac{4\pi\sqrt{R_1R_2}}{(1-R_1) (1-R_2)} \frac{\sin 2\delta}{\lambda} d \left(\Delta n + n \frac{\Delta d}{d} \right) - \\ - T \frac{e^{\alpha d} - R_1 R_2 e^{-\alpha d}}{(1-R_1) (1-R_2)} (\alpha \Delta d + d \Delta \alpha) = F_1 \Delta n + F_2 \frac{\Delta d}{d} + F_3 (\alpha \Delta d + d \Delta \alpha). \quad (1.36)$$

Таким образом, однородное по всей толщине пленки изменение хотя бы одного из параметров n, α и d может быть причиной модуляции пропускания системы с периодом по частоте $\Delta \nu = c/(2nd)$. На рис. 1.9 показаны графики функций $F_1(\hbar\omega)$, $F_2(\hbar\omega)$ и $F_3(\hbar\omega)$ при n=1.5, $n_1=1$, $n_2=1.47$ («пленка на подложке»). На рис. 1.10 — графики $F_1(\hbar\omega)$ и $F_2(\hbar\omega)$ ($F_3 \simeq -1$) при n=1.5, $n_1=n_2=1.47$ («пленка между подложками»). В обоих случаях полагаем $\exp(-\alpha d) \simeq 1$.

Сравнивая графики на рис. 1.9, 1.10 с экспериментальными результатами (см. раздел 5.3.2), можно определить по крайней мере вклад в интерференционный эффект $\Delta \alpha$ по сравнению со вкладами Δn и Δd , поскольку вклад $\Delta \alpha$ сильно зависит от



Рис. 1.9. Интерференционные функции $F_1(\hbar\omega)$ (сплошная линия), $F_2(\hbar\omega)$ (крупный пунктир) и $F_3(\hbar\omega)$ (мелкий пунктир) при n=1.5, $n_1=1$, $n_2=1.47$.



Рис. 1.10. Интерференционные функции $F_1(\hbar\omega)$ (сплошная линия) и $F_2(\hbar\omega)$ (пунктир) при $n=1.5, n_1=n_2=1.47.$

длины волны. Заметим также, что величина модуляции пропускания системы существенным образом зависит от показателей преломления n_1 и n_2 сред, между которыми находится образец.

1.3.2 Спектроскопия фотовозбуждения

Для тонкого слоя dx в образце на глубине x приращение сигнала ФИП равно $d(-\Delta T/T)$ = $\Delta \alpha(x)dx$, где $\Delta \alpha(x) = \Delta \alpha \exp(-\alpha x)$ — изменение коэффициента поглощения образца на *длине волны зондирования*. Интегрируя по толщине образца d, получаем сигнал ФИП:

$$-\Delta T/T = \Delta \alpha d \ \frac{1 - \exp(-\alpha d)}{\alpha d} \ . \tag{1.37}$$

Коэффициент ФИП $\Delta \alpha = N\sigma$, где σ — сечение поглощения на фотовозбужденных состояниях для длины волны зондирования и N — их концентрация у поверхности образца:

$$N = (1 - R) \epsilon \tau \alpha I / \hbar \omega , \qquad (1.38)$$

здесь ϵ — вероятность образования возбуждения при поглощении фотона (эффективность фотогенерации⁴), τ — время жизни фотовозбуждения, I — интенсивность пучка возбуждения с энергией фотонов $\hbar \omega$, R — коэффициент отражения. Таким образом, получаем связь сигнала ФИП с интересующими нас параметрами образца ϵ , σ и τ :

$$-\Delta T/T = \sigma N \left(1 - \exp(-\alpha d)\right) / \alpha = (1 - R) \sigma \epsilon \tau (1 - \exp(-\alpha d)) I / \hbar \omega.$$
(1.39)

Из спектров ФИП для двух разных частот возбуждающего излучения из формулы (1.39) можем вычислить отношение:

$$\frac{\epsilon(\omega_1) \tau(\omega_1)}{\epsilon(\omega_2) \tau(\omega_2)} = \frac{(\Delta T/T)_{\omega_1}}{(\Delta T/T)_{\omega_2}} \frac{I(\omega_2) \omega_1 \left(1 - e^{-\alpha(\omega_2)d}\right)}{I(\omega_1) \omega_2 \left(1 - e^{-\alpha(\omega_1)d}\right)},\tag{1.40}$$

где мы пренебрегли различием в R для ω_1 и ω_2 , поскольку R в нанополиацетилене определяется в основном показателем преломления матрицы (поливинилбутираль или/и спирт), которая имеет полосу поглощению в ультрафиолетовой области вдали

⁴Заметим, что величина ϵ не всегда может быть квантовой эффективностью фотогенерации, поскольку может учитывать возможные процессы рекомбинации возбуждений с временами, много меньшими τ .

от интересующего нас спектрального диапазона. Таким образом, измерение спектров ФИП при разных длинах волн возбуждения позволяет получить спектр фотовозбуждения — зависимость произведения эффективности фотогенерации на время жизни возбужденных состояний от энергии фотона возбуждения.

Время жизни τ можно определить из зависимости амплитуды и фазы сигнала ФИП от частоты модуляции возбуждающего излучения. Действительно, в случае мономолекулярной рекомбинации возбуждений, имеем простейшее уравнение для динамики N:

$$dN/dt = -N/\tau + \epsilon \alpha I/\hbar \omega . \tag{1.41}$$

Решение уравнения (1.41) в спектральной форме имеет вид:

$$N = \frac{\epsilon \alpha I}{\hbar \omega} \frac{\tau}{\sqrt{1 + (2\pi f \tau)^2}} \exp(-i \arctan(2\pi f \tau)).$$
(1.42)

Отсюда видно, что при увеличении частоты модуляции f от 0 до $1/(2\pi\tau)$ величина сигнала ФИП должна спадать в $\sqrt{2}$ раз, а отставание по фазе — возрастать от 0 до $\pi/4$. Для оценки абсолютной величины эффективности ϵ , кроме того, необходимо знать сечение поглощения σ (см. формулу (1.39)).

§ 1.4 Спектроскопия электропоглощения

Спектр электропоглощения (ЭП) — спектр изменения оптического коэффициента поглощения образца под действием приложенного постоянного электрического поля. Спектр ЭП получают из сигнала изменения пропускания образца $\Delta T/T$ (см. § 1.3), как правило, модулируя приложенное поле в области звуковых частот. Наблюдаемые в экспериментах спектры ЭП обычно сопоставляют с производными невозмущенных спектров поглощения. В то же время, описание нелинейных эффектов обычно проводят в терминах нелинейных восприимчивостей χ .

В случае нанополиацетилена, где, вследствие низкой концентрации ПА в матрице из ПВБ (см. раздел 5.1.3), мнимая часть показателя преломления много меньше действительной в области поглощения ПА ($x \ll n$), коэффициент поглощения α определяется через мнимую часть линейной оптической восприимчивости Im $\chi^{(1)}$ следующим образом:

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega}{nc} \mathrm{Im}\chi^{(1)}(\omega), \qquad (1.43)$$

с — скорость света в вакууме.

Для производных по частоте света имеем:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \omega} = \frac{4\pi}{nc} \left\{ \frac{\partial \operatorname{Im}\chi^{(1)}}{\partial \omega} \omega + \operatorname{Im}\chi^{(1)} \left(1 - \frac{\omega}{n} \frac{\partial n}{\partial \omega} \right) \right\}, \qquad (1.44)$$

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \omega^2} = \frac{4\pi}{nc} \left\{ \frac{\partial^2 \operatorname{Im}\chi^{(1)}}{\partial^2 \omega} \omega + 2 \frac{\partial \operatorname{Im}\chi^{(1)}}{\partial \omega} \left(1 - \frac{\omega}{n} \frac{\partial n}{\partial \omega} \right) - 2 \frac{\operatorname{Im}\chi^{(1)}}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial \omega} - \frac{\omega}{n} \frac{\partial^2 n}{\partial \omega^2} \right) \right\}. \qquad (1.45)$$

Поскольку ПВБ поглощает вдали от области поглощения ПА и, следовательно, показатель преломления пленки ПА/ПВБ с содержанием ПА 1–2% изменяется слабо в интересующем нас диапазоне длин волн, членами, содержащими производные от *n* в уравнениях (1.44) и (1.45), можно пренебречь:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \omega} = \frac{4\pi}{nc} \left\{ \frac{\partial \operatorname{Im}\chi^{(1)}}{\partial \omega} \omega + \operatorname{Im}\chi^{(1)} \right\}, \qquad (1.46)$$

$$\frac{\partial^2 \alpha}{\partial \omega^2} = \frac{4\pi}{nc} \left\{ \frac{\partial^2 \operatorname{Im} \chi^{(1)}}{\partial^2 \omega} \,\omega + 2 \,\frac{\partial \operatorname{Im} \chi^{(1)}}{\partial \,\omega} \right\} \,. \tag{1.47}$$

Легко показать, что в области лоренцевой линии поглощения с центром на ω_0 и параметром уширения Г вклад первых членов в обе производные от α в формулах (1.46) и (1.47) больше вторых на множитель ω_0/Γ . Поскольку в видимом диапазоне $\omega_0/\Gamma \ll 1$, можно считать, что производные спектров α и Im $\chi^{(1)}(\omega)$ совпадают с точностью до множителя ω .

В центросимметричных средах линейный по приложенному полю сигнал ЭП должен отсутствовать, младшим членом в разложении по степеням поля является квадратичный член. Для сигнала, пропорционального квадрату гармонического поля $F \sin(\omega t)$, имеем:

$$\frac{\Delta T}{T} \propto F^2 \sin^2(\omega t) = \frac{1}{2} F^2 \left[1 - \cos(2\omega t)\right] \,.$$

Синхронное детектирование такого сигнала должно осуществляться на удвоенной частоте модуляции внешнего поля.

Измеряя сигнал ЭП в неориентированной пленке при различной взаимной ориентации поляризации зондирующего излучения и напряженности приложенного поля, можно определить анизотропию индуцированного внешним полем поглощения $\Delta \alpha_{\parallel}/\Delta \alpha_{\perp}$, где индексы \parallel и \perp обозначают направление вдоль и поперек полимерной цепи, соответственно.

Для неориентированной пленки толщиной *d* имеем:

$$\frac{\Delta T}{T} = \langle d \left(\Delta \alpha_{\parallel} \cos^2 \varphi + \Delta \alpha_{\perp} \sin^2 \varphi \right) \rangle_{\text{op}}, \qquad (1.48)$$

где φ — угол между ориентацией полимерной цепи и поляризацией света, $\langle \rangle_{op}$ означает усреднение по ориентациям цепи.

В экспериментах по спектроскопии ЭП в ориентированных сопряженных полимерах [41, 42] сигнал ЭП при ориентации поля вдоль направления цепей на несколько порядков превосходил сигнал, измеряемый при перпендикулярной ориентации поля. Поэтому, учитывая только проекцию приложенного поля на направление цепей, проводим усреднение в формуле (1.48) и получаем:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{d}{8} \left\{ \Delta \alpha_{\parallel} (2\cos^2\theta + 1) + \Delta \alpha_{\perp} (-2\cos^2\theta + 3) \right\}$$
(1.49)

для случая распределения ориентации цепей в плоскости пленки и

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{d}{15} \left\{ \Delta \alpha_{\parallel} (2\cos^2\theta + 1) + 2\Delta \alpha_{\perp} (-\cos^2\theta + 2) \right\}$$
(1.50)

для случая равномерного трехмерного распределения ориентации цепей; θ — угол между поляризацией света и напряженностью электрического поля.

Из двух последних уравнений получаем формулы для расчета анизотропии индуцированного поглощения через анизотропию наблюдаемого в эксперименте сигнала:

$$\frac{\Delta \alpha_{\parallel}}{\Delta \alpha_{\perp}} = \frac{3X - 1}{3 - X} \tag{1.51}$$

И

$$\frac{\Delta \alpha_{\parallel}}{\Delta \alpha_{\perp}} = \frac{2\left(2X - 1\right)}{3 - X} \tag{1.52}$$

для двух- и трехмерного случаев, соответственно; $X \equiv (\Delta T/T)_{\parallel} / (\Delta T/T)_{\perp}$.

Заключение к Главе 1

Таким образом, в Главе 1 мы рассмотрели модуляционные методы высокочувствительных оптических измерений, применявшиеся в настоящей работе, — поляриметрические, спектроскопии электропоглощения и фотоиндуцированного поглощения, а также фотодефлекционный метод измерений малых смещений поверхности твердого тела. Сформулируем основные оригинальные результаты Главы 1, касающиеся методов высокочувствительной поляриметрии:

- Развит модуляционный метод поляриметрии, позволяющий выделять вклады индуцированных поворота азимута поляризации, эллиптичности и деполяризации в поляризационный сигнал и измерять их величины на уровне, задаваемом в случае дробовых шумов фототока — мощностью пробного пучка, а в случае технических шумов — их уровнем и параметром экстинкции поляриметра.
- Разработаны прецизионные поляризаторы и анализаторы лазерного излучения на основе нелинейных кристаллов—преобразователей оптической частоты. Показано, что на основе кристаллов DKDP можно обеспечить степень линейной поляризации, то есть отношение интенсивностей линейно поляризованных компонент, лучше чем 10⁸.
- Предложены новые неклассические состояния света поляризационно-сжатый свет. В этих состояниях подавлены квантовые флуктуации в одном из параметров Стокса. Поляризационно-сжатый свет дает принципиальную возможность реализовать чувствительность поляриметрии ниже стандартного квантового предела, связанного с пуассоновской статистикой фотонов.

Отметим, что остальные методы высокочувствительных измерений, изложенные в настоящей главе, хорошо известны, по-видимому, оригинальной частью является подробный анализ интерференционных и тепловых эффектов в методе спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (раздел 1.3.1) и причин появления фотодефлекционного сигнала, не связанного со смещением поверхности (раздел 1.2.1).

Глава 2 АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

§ 2.1 Лазеры

В настоящем параграфе описаны лазеры, применявшиеся в настоящей работе как для спектроскопических целей (разделы 2.1.1 и 2.1.2), так и для исследования предельных возможностей поляриметрии (разделы 2.1.1 и 2.1.3). Отметим, что пикосекундные лазеры были разработаны нами в ходе настоящей работы.

2.1.1 Пикосекундный непрерывно-накачиваемый YAG:Nd³⁺ лазер

Основным источником излучения во всех пикосекундных экспериментах настоящей работы служил непрерывно-накачиваемый лазер на гранате с неодимом (YAG:Nd³⁺), оптическая схема которого показана на рис. 2.1. Использовались две модификации лазера: одна, работающая в режиме синхронизации мод, и вторая, работающая в сдвоенном режиме — синхронизации мод и модуляции добротности. Первый режим обеспечивал лучшую стабильность и высокую частоту повторения — он использовался в оптоакустических экспериментах Главы 3 и в поляризационных экспериментах с нанополиацетиленом (раздел 5.4.2); сдвоенный режим давал более высокую пиковую мощность и применялся для поляриметрии фотовозбужденных полупроводников (Глава 3) и исследований поляризаторов и анализаторов на основе нелинейных кристаллов (раздел 1.1.2). Рабочие длины волны лазера были λ =1064 и 532 нм, последняя получалось при помощи внерезонаторного удвоителя частоты (см. ниже).

Резонатор был образован двумя зеркалами — плоским M1 (R=85-93%) и вогнутым M2 (R=100%, радиус кривизны $\simeq 1$ м), между которыми располагался квантрон с активным элементом YAG:Nd³⁺, а также акустооптические синхронизатор мод M3-301M и, — в сдвоенном режиме — модулятор добротности M3-301 (рис. 2.1). Оптическая длина резонатора была 150 см. Все элементы резонатора были закреплены на инваровых стержнях для обеспечения необходимой температурной стабильности. Существенно, что для надежной работы лазера требовалась стабилизация длины резонатора на уровне нескольких микрон, а частоты синхронизации мод — на уровне нескольких герц. Поэтому в качестве стабилизированного источника частоты 50 МГц использо-



Рис. 2.1. Схема пикосекундного YAG:Nd³⁺ лазера. М1 и М2 — зеркала, Д — диафрагма, Б — пластина Брюстера, СМ — синхронизатор мод, МД — модулятор добротности (только в сдвоенном режиме), YAG — активный элемент, B1, B2 — водяное охлаждение.

вался синтезатор частот Ч6-31, выходной сигнал которого подавался на усилитель ГЛАС-301, обеспечивающий выходную мощность 5-20 Вт. Модулятор добротности, синхронизатор мод и квантрон охлаждались дистиллированной водой, причем контуры охлаждения модулятора добротности и синхронизатора мод имели независимую систему термостабилизации с точностью поддержания температуры 0.1 °C для обеспечения стабильности акустического резонанса в M3-301M. Схема резонатора лазера оптимизировалось с точки зрения максимальной стабильности низшей поперечной моды и максимальной выходной мощности [43]. Активный элемент YAG:Nd³⁺ отбирался по методике, описанной в [43]. Процедура настройки лазера также описана в [43].

Режим модуляции добротности и синхронизации мод

Здесь использовался квантрон типа K-301 с длиной активного элемента 120 мм. Для питания квантрона и его охлаждения использовались соответствующие блоки лазера ЛТН-402. Рабочий ток лампы накачки был в пределах 20–25 А. Излучение лазера представляет собой последовательность пачек пикосекундных импульсов, следующих с частотой повторения f_L =1–5 кГц, временной интервал между импульсами в пачке — 10 нс. Автокорреляционная функция интенсивности лазерных импульсов измерялась с помощью коррелятор, собранного по неколлинеарной схеме генерации второй гармоники [A 42]. Она имела вид практически гауссовой функции [A 42], соответствующей средней по пачке длительности импульса τ_L =60–90 пс на λ =1064 нм. Пиковая мощ-

ность лазерных импульсов была ~0.8 МВт, в пачке — порядка 25 световых импульсов, средняя мощность ~1.4 Вт при f_L =1 кГц. Применялся удвоитель частоты на кристалле калий-титанил-фосфата (КТР) в схеме фазового синхронизма типа *ое-о* длиной 6–8 мм, эффективность преобразования — 10–30%. Относительная эквивалентная мощность шума лазера на частоте 217 Гц, измеренная синхронным детектором УПИ2, составляла $4 \times 10^{-3} 1/\sqrt{\Gamma \mu}$ на длине волны λ =532 нм, спектр низкочастотных шумов лазера был близок к равномерному в диапазоне 0.1–1 кГц.

Режим синхронизации мод

В данном режиме резонатор лазера не содержал модулятор добротности (рис. 2.1). Отличие конструкции лазера состояло в том, что применялся квантрон с более коротким активным элементом (длина 80 мм) от лазера типа ЛТИ-709 с соответствующими блоками питания (диапазон токов накачки 15–19 А). Излучение лазера представляло собой последовательность пикосекундных импульсов с f_L =100 МГц. Такая высокая f_L была необходима для повышения частоты модуляции при синхронном детектировании, ограничиваемой сверху f_L . Автокорреляционная функция интенсивности лазерных импульсов также хорошо аппроксимировалась гауссовой функцией [43] и соответствовала τ_L =90–110 пс. Для получения излучения второй оптической гармоники применялся удвоитель частоты от лазера ЛТИ-709 на кристалле Ba₂ Na Nb₅ O₁₅, термостатированным с помощью блока БУРНЕ. Средняя мощность излучения второй гармоники составляла 50–100 мВт. Существенно, что уровень шума мощности и флуктуаций диаграммы направленности лазера на использованной нами частоте детектирования 6.2 МГц задавался в основном дробовыми шумами фототока, что позволяло регистрировать относительные изменения фототока на уровне 10⁻⁷(см. § 2.2).

2.1.2 Перестраиваемый пикосекундный волоконный RAC-n-UP лазер

Принцип работы RAC-n-UP лазера

В данной работе разработан перестраиваемый пикосекундный лазер, основанный на преобразовании частоты вверх излучения континуума вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в волоконном световоде, получивший название RAC-n-UP лазер (RAman Continuum-and-UP-converter) [44], [A43]. Мощный пикосекундный световой импульс на частоте Ω_p при распространении в волоконном световоде вызывает ВКР. Если энергетический порог ВКР превзойден в несколько раз, излучение на стоксовой частоте само стимулирует вынужденное рассеяние, развивается многоступенчатый ВКР процесс. Спектры рассеянного излучения и накачки дополнительно обогащаются из-за параметрических четырехволновых взаимодействий, сливаясь в однородный спектральный континуум Ω_p [45, 46]. При достаточной спектральной мощности излучения в континууме его можно использовать для построения перестраиваемого безрезонаторного твердотельного источника света, например RAC-n-UP лазера. RAC-n-UP лазер — это комбинация генератора континуума (волоконного световода) и селективного преобразователе частоты «вверх» (нелинейного кристалла), преобразующего узкую часть спектрального состава континуума в более высокочастотную область спектра $\Omega_{UP} = \Omega_p + \Omega_c$ (рис. 2.2). Ширина спектра генерации RAC-n-UP лазера определяется типом нелинейного преобразователя и условиями фазового синхронизма; перестройка длины волны контролируется выбором условий синхронизма, в простейшем случае — изменением ориентации нелинейного кристалла.

Оптимизация генератора спектрального континуума на одномодовом волоконном световоде и преобразователя частоты вверх

Для накачки RAC-n-UP лазера использовался квазинепрерывный пикосекундный YAG: Nd^{3+} лазер, работающий в режиме модуляции добротности и синхронизации мод (см. раздел 2.1.1). Для эффективной накачки RAC-n-UP лазера достаточно порядка 30% полной мощности задающего лазера. Часть его излучения с пиковой мощностью P_p^* = 30 кВт на основной частоте с эффективностью около 40% вводится десятикратным микроскопическим объективом в одномодовый кварцевый световод длиной 1.5 м с диаметром сердцевины 7 мкм. Энергия ВКР континуума растет с увеличением мощности накачки и ограничивается пробоем входного торца световода. Коллимированное после световода излучение континуума и основное излучение YAG:Nd³⁺ лазера фокусируются линзой в нелинейный кристалл, суммирующий по частоте излучение континуума с накачкой, имеющей пиковую мощность $P_p=190$ кВт.

В волоконном световоде длиной 1.5 м при длительности возбуждающих импульсов ~70 пс дисперсионные эффекты мало сказываются в процессе генерации континуу-



Рис. 2.2. (а) Схема RAC-n-UP лазера. (1) — YAG:Nd³⁺ лазер, (2) и (4) — микроскопические объективы, (3) — волоконный световод, (5) — линия задержки для временного совмещения импульсов континуума и накачки, (6) — фокусирующая линза, (7) — кристалл—сумматор частоты. (б) Эскизы спектров излучения континуума (1), накачки (2) и RAC-n-UP лазера (3). Стрелками обозначены участвующие в преобразовании частоты вверх компоненты. Провал в спектре континуума указывает на участок спектра, преобразованный в видимую область.

ма, а нелинейность, ответственную за ВКР, можно считать мгновенной [47]. Верхняя оценка для группового запаздывания коротковолновых спектральных компонент континуума относительно длинноволновых в диапазоне 1.1-1.3 мкм составляет величину ~5 пс. Так как используемый пикосекундный YAG:Nd³⁺ лазер обладает средней мощностью ~1 Вт, для применения в качестве смесителя частот в RAC-n-UP лазере необходимы нелинейные кристаллы не только с большими нелинейными коэффициентами и хорошей лучевой прочностью, но и с высокой температурной стабильностью показателей преломления и малым поглощением. Для использования в RAC-n-UP лазере видимого диапазона наиболее подходят кристаллы калий-титанил фосфата КТР [48, 49] и йодата лития LiIO₃. В RAC-n-UP лазере применялась квазиколлинеарная схема волнового синхронизма ео-о типа для кристалла КТР (в плоскости YZ) и оо-е типа для кристалла LiIO₃. Угол между волновыми векторами накачки и континуума в нелинейном кристалле был ~1°. Фокусировка в кристалл—сумматор частоты оптимизировалась с точки зрения необходимой ширины спектра излучения на суммарной частоте и максимальной эффективности преобразования энергии континуума в видимую область спектра, при этом фокусное расстояние линзы (6) составляло 15 см для КТР и 50 см для LiIO₃ при длине кристаллов 6 и 18 мм соответственно. Проведенные оценки эффективности преобразования частоты вверх [А 42] указывают на возможность практически полного преобразования энергии ВКР континуума в видимый диапазон во всех тех областях спектра континуума, которые соответствуют условиям фазового синхронизма (рис. 2.2).

Аппаратура для исследования характеристик RAC-n-UP лазера

Спектральные характеристики RAC-n-UP лазера и континуума контролировались монохроматором видимого диапазона с разрешением 2 Å (доработанный ДФС-452, оснащенный микрометрической выходной щелью, с фокусировкой на входную щель цилиндрической линзой) и монохроматором ИК диапазона МДР-4 с разрешением 8 Å. Временные характеристики пикосекундных импульсов исследовались на автоматизированном оптическом корреляторе, работающем по схеме генерации неколлинеарной второй гармоники в кристалле KDP толщиной 0.8 мм, регистрируемой фотоэлектронным умножителем. Форма и структура пачек пикосекундных импульсов контролировались по скоростному осциллографу С1-75 лавинным фотодиодом типа ЛФД-2. Регистрация средней мощности излучения проводилась откалиброванными по длине волны и мощности фотодиодными приемниками на основе ФД10Г и ФД256 с применением синхронного детектора. Опорный сигнал для синхронного усилителя вырабатывал механический прерыватель, помещенный в пучок накачки.

Энергетические, спектральные, временные и шумовые характеристики RAC-п-UP лазера

На рис. 2.3а приведена угловая перестроечная характеристика RAC-n-UP лазера с кристаллом КТР в диапазоне длин волн 532–572 нм. Плавная перестройка длины волны производится изменением угла ориентации нелинейного кристалла в пределах 10°. Аналогичный угол с применением кристалла LiIO₃ составлял величину менее 2°. Профиль линий излучения RAC-n-UP лазера для нескольких длин волн демонстрирует рис. 2.36. В случае кристалла KTP ширина линии на полувысоте равна 26 Å на длине волны 544 нм и 49 Å на длине волны 562 нм. При этом полоса углового синхронизма не ограничивает угловой спектр сфокусированного континуума: поперечная структура перестраиваемого излучения соответствует низшей моде волоконного световода. С кристаллом LiIO₃ в силу условий синхронизма ширина спектра генерации значительно уже 3 Å, однако меньше и ширина полосы углового синхронизма, что вносит искажения в пространственный спектр излучения на суммарной частоте. Описываемые ниже характеристики относятся к RAC-n-UP лазеру с применением кристалла KTP; соответствующие характеристики для кристалла LiIO₃ аналогичны.

Временные параметры RAC-n-UP лазера имеют особенности, связанные с зависимостью длительности генерируемых импульсов от длины волны — общая тенденция состоит в укорочении импульсов при перестройке от высокочастотной к низкочастотной области рабочего диапазона. Эта закономерность есть следствие того, что более высокие компоненты BKP континуума возникают в результате каскадных нелинейных преобразований накачки. Характерные автокорреляционные функции интенсивности световых импульсов для нескольких длин волн приведены на рис. 2.4. Форма автокорреляционных функций близка к форме, соответствующей импульсу с гауссовым профилем огибающей. В этом предположении длительность импульса на длине волны



Рис. 2.3. (а) Зависимость угла квазиколлинеарного фазового синхронизма сумматора частоты континуума и накачки на кристалле КТР от длины волны суммарной частоты, φ — угол между волновым вектором накачки и осью Z кристалла в плоскости YZ, взаимодействие типа *ео-о*. (б) Форма спектральных линий излучения RAC-n-UP лазера с кристаллом КТР для рабочих длин волн 545 (1) и 562 нм (2) и с кристаллом LiIO₃ на длине волны 546 нм (3) (точки — эксперимент, сплошная линия — расчет).



Рис. 2.4. Автокорреляционные функции интенсивности импульсов RAC-n-UP лазера для длин волн генерации - 544 (○), 555 (□) и 565 (△) нм, отвечающие длительностям импульсов 42, 20 и 17 пс соответственно.

544 нм составляет 42 пс и сокращается до 17 пс на длине волны 565 нм. Огибающая пачек также близка к гауссовой на всех участках спектра, но число импульсов в пачке монотонно сокращается с 20 на длине волны 544 нм до 10–12 на длине волны 570 нм. При понижении мощности накачки BKP-континуума автокорреляционная функция имеет заметный пьедестал — импульсы RAC-n-UP лазера приближаются к шумовым. При средней мощности накачки в волоконном световоде 20 мВт не менее 60% энергии накачки, введенной в световод, трансформируется в сплошной спектр континуума. Континуум поляризован преимущественно как исходный импульс при соотношении мощностей ортогональных компонент поляризации более 3:1. Зависимость средней <P> и пиковой P мощности RAC-n-UP лазера приведена на рис. 2.5a. RAC-n-UP лазер с кристаллом KTP в спектральном диапазоне 532–572 нм обеспечивает <P> в диапазоне 14–270 мкВт, что соответствует пиковой мощности P=25–500 Вт.

Заметим, что перестройка лазера возможна в длинноволновую область спектра вплоть до длины волны 620 нм, отвечающей спектральной компоненте континуума с длиной волны ~1.5 мкм, однако импульсная мощность здесь падает до нескольких ватт. В разработанной нами конфигурации RAC-n-UP лазера удалось получить высокую эффективность использования энергии континуума. Эффективность преобразования частоты вверх определялась по истощению мощности в спектральной области континуума, участвующей в процессе смешения частот при данных условиях синхронизма (рис. 2.2). Для этого излучение континуума соответствующей поляризации регистрировалось через ИК монохроматор, настроенный на указанную область частот, и измерялось изменение этой интенсивности при прерывании пучка накачки. Установлено, что часть спектрального континуума, попадающая в синхронизм с накачкой, преобразуется со средней энергетической эффективностью не менее 60% во всем рабочем диапазоне частот. Измеряемая эффективность соответствует квантовой и включает в себя все потери преобразования, такие как рассогласование каустик в кристалле-сумматоре частот, не полное временное перекрытие импульсов накачки и континуума и т.д. Отметим, что одной из важных характеристик нестабильности лазерного источника при его использовании как спектроскопического инструмента выступает относительная эквивалентная мощность шума NEP. Именно этот параметр определяет чувствительность относительных измерений мощности $<\!\!\delta P\!>/\!<\!\!P\!>$ при использовании техники синхронного детектирования. Как и следовало ожидать, шум RAC-n-UP лазера выше в красной области диапазона перестройки — именно там нелинейность многокаскадного процесса ВКР в континууме подчеркивает флуктуации мощности источника накачки в наибольшей степени (рис. 2.5б).

По нашим наблюдениям RAC-n-UP лазер обеспечивает долговременную стабильность и надежность в работе, перестройка частоты в широком спектральном диапазоне 532–650 нм осуществляется одним параметром — углом синхронизма. Пространственная структура излучения близка к идеальной низшей поперечной моде, что обеспечивается применением одномодового волоконного световода, выступающего в качестве не только генератора континуума, но и пространственного фильтра. Несмотря на то, что селективная конверсия только части распределенной по широкому спектру энергии континуума предполагает неизбежные значительные потери, высокая эффективность BKP процесса и практически полное преобразование энергии в нелинейном кристалле обеспечивают пиковую мощность излучения диапазоне сотен ватт, что соответствует энергии одиночного импульса в десятки наноджоулей.

- 66 -



Рис. 2.5. (а) Зависимость средней <P> (∘) и пиковой Р (•) мощности излучения RAC-n-UP лазера с кристаллом КТР от длины волны генерации. (б) Зависимость относительной эквивалентной мощности шумов RAC-n-UP лазера от рабочей длины волны на частоте 217 Гц.

2.1.3 Степень поляризации монолитного полупроводникового чип-лазера

В данном разделе приведены результаты измерений степени деполяризации излучения одночастотного кольцевого монолитного YAG:Nd³⁺ лазера с диодной накачкой (чип-лазера), составляющей величину 3×10⁻³ [A 29, 30]. Показано, что дифракция на неоднородностях индуцированного двулучепреломления активного элемента деполяризует часть лазерного излучения, этот же механизм вызывает, по-видимому, основные внутрирезонаторные потери.

Для кольцевых монолитных YAG:Nd³⁺ лазеров с диодной накачкой подробно исследованы энергетические, частотные и пространственные параметры излучения, в то время как поляризационным характеристикам до сих пор не уделено должного внимания. Вместе с тем, для прецизионных поляриметрии и интерферометрии степень деполяризации излучения может определять предельно достижимую чувствительность измерений. В данной работе проведены первые измерения степени деполяризации чип-лазера. Непланарная схема резонатора лазера и внешнее магнитное поле обеспечивали одномодовый одночастотный режим генерации на длине волны 1.064 мкм с амплитудной стабильностью 0.01% и шириной линии ~4 кГц [50]. Эллиптически поляризованное излучение (соотношение полуосей 1:2.5) чип-лазера направлялось в поляриметр, образованный волновой пластинкой из слюды с фазовой задержкой ~ $\lambda/4$, призмой Глана и кремниевым фотоприемником. Для подавления излучения накачки лазерного диода перед фотоприемником помещались светофильтры.

Принцип измерения степени деполяризации $\xi \equiv P_d/P$ основан на выделении мощности P_d деполяризованной компоненты из полной мощности лазерного излучения P, включающей в себя поляризованную и слабую деполяризованную компоненты. Для этого эллиптическая поляризация лазерного излучения преобразовывалась волновой пластинкой в линейную, и затем эта линейно поляризованная компонента отсекалась поляризатором (призмой Глана). Таким образом, фотоприемник регистрировал только деполяризованную компоненту (точнее половину ее мощности), которую не удается преобразовать волновой пластинкой в линейно поляризованную. Измеренная по такому методу степень деполяризации чип-лазера составила $\xi=3\times10^{-3}$. Для калибровки чувствительности поляриметра мы провели измерения степени деполяризации излучения юстировочного гелий-неонового лазера. Степень деполяризации составила $\xi < 3 \times 10^{-5}$, что гарантировало чувствительность измерений не хуже этой величины.

Пространственная структура излучения чип-лазера в дальней зоне состоит из двух компонент: интенсивного поляризованного гауссового пучка диаметром d и намного более слабого, но широкого пучка деполяризованного излучения диаметром D (см. вставку на рис. 2.6), что наблюдалось на экране, помещенным перед фотоприемником. При настройке поляриметра в область затемнения интенсивность широкого пучка не менялась, а узкий поляризованный пучок полностью подавлялся. На рис. 2.6 представлена зависимость степени поляризации $p \simeq 1-\xi$ излучения чип-лазера от мощности накачки. Мощность деполяризованной компоненты монотонно возрастала пропорционально мощности генерации. При переходе через порог лазерной генерации степень поляризации p менялась скачком от нуля до 0.997 и далее не зависела от величины накачки.

Природа деполяризованной компоненты излучения чип-лазера может быть связана с двумя механизмами: деполяризацией части когерентного излучения либо с шумами спонтанного излучения с лазерного перехода. Рассмотрим эти механизмы более подробно.

Очевидно, что ниже порога лазерной генерации излучение чип-лазера представляет собой неполяризованный шум спонтанного излучения из объема накачки. Согласно общим закономерностям возникновения лазерной генерации, следующих, например, из рассмотрения в терминах фазовых переходов [51], максимальным флуктуациям (шумам) соответствует точка порога лазерной генерации. При превышении порога лазерной генерации уровень шумов, возникающих за счет естественных флуктуаций лазерного излучения, также должен падать. Тем не менее, при превышении порога наблюдалось увеличение деполяризованной мощности, что свидетельствует о существовании механизма, деполяризующего часть когерентного излучения. Заметим, что наблюдаемую деполяризацию нельзя приписать шумам спонтанного излучения со всего объема накачки, поперечный размер которого существенно превышает апертуру моды генерации, поскольку деполяризованная мощность растет пропорционально мощности лазерной генерации, а не мощности накачки (рис. 2.6).



Рис. 2.6. Зависимости степени поляризации $p \simeq 1 - \xi$ (1), полной мощности генерации P (2) и деполяризованной мощности P_d (3) от мощности накачки P_p/P_{th} . На вставке: пространственная структура излучения чип-лазера в дальней зоне. Отношение диаметров широкого пятна к диаметру пучка когерентной генерации $D/d \sim 3$; $d > d_{ph}$, где d_{ph} - апертура фотоприемника.

Преобладающим механизмом искажения поляризации излучения твердотельных лазеров выступает наведенное двулучепреломление активного элемента, неоднородное как по величине, так и по ориентации оптической индикатриссы [52]. Двулучепреломление может индуцироваться термически при поглощении излучения накачки и/или наводиться полем остаточных механических напряжений, возникающих в процессе роста и обработки лазерного кристалла. В обоих случаях источник двулучепреломления имеет случайный характер, в частности индуцированное накачкой поле температур отражает нерегулярную пространственно-временную структуру многомодового излучения лазерного диода. Таким образом, дифрагированное излучение на анизотропной фазовой неоднородности такого типа деполяризовано, а часть его попадает в пространственную апертуру когерентного пучка, что и дает вклад в измеряемую деполяризацию ξ . Причем внутрирезонаторные дифракционные потери $\gamma \simeq \xi (D/d)^2$ в нашем случае составляют ~ 3%. Характерная фазовая флуктуация на длине контура обхода резонатора $L \simeq 2.5$ см: $\delta \varphi \sim \gamma^{1/2} \simeq 0.15$ рад, что соответствует величине

двулучепреломления $\delta n = \lambda/(2\pi L)\delta\varphi \sim 1 \times 10^{-6}$. Термоиндуцированный механизм деполяризации предполагает уменьшение степени поляризации с ростом накачки, что экспериментально не наблюдалось. Оценки термоиндуцированной деполяризации [52] также показывают величины значительно меньше наблюдаемых, так в нашем случае для поглощаемой мощности накачки 200 мВт внутрирезонаторные потери составляют $\sim 0.05\%$. В то же время очевидно, что степень деполяризации лазерного излучения на статических неоднородностях активной среды не должна зависеть от мощности накачки, что и наблюдалось экспериментально. Заметим, что рассеяние когерентного излучения на отражающих покрытиях чип-лазера тоже может давать вклад в деполяризованную компоненту, однако уровень такого рассеяния намного меньше дифракционных потерь. Таким образом, в нашем случае природа деполяризованной компоненты лазерного излучения связана преимущественно с неоднородностями двулучепреломления активной среды, вызванными остаточными механическими напряжениями.

В заключение отметим, что термоиндуцированные дифракционные потери растут квадратично с увеличением накачки и для более мощных чип-лазеров такой механизм внутрирезонаторных потерь и деполяризации может стать преобладающим.

§ 2.2 Радиочастотная система синхронного усиления с двойной модуляцией

В настоящей работе разработана высокочувствительная система фоторегистрации для оптических экспериментов типа «возбуждение—зондирование», реализующая технику синхронного усиления с двойной модуляцией на высокой f_0 и низкой f_1 частотах [A 21, 22, 28]. Система фоторегистрации работает на фиксированной частоте $f_0 = 6.2 \text{ MFu}$ и выполнена как приставка к стандартному низкочастотному синхронному детектору, включающая в себя кремниевый фотодиод, нагруженный на резонансный усилитель, и синхронный преобразователь радиочастоты вниз. Чувствительность к малым пиковым изменениям оптической мощности составляет $\delta P/P \sim 5 \times 10^{-7} \text{ 1/}\sqrt{\text{Fu}}$, которая определяется дробовыми шумами фототока на частоте детектирования f_0 . Разработанная техника применена с пикосекундным YAG:Nd³⁺ лазером в экспериментах по оптоакустической (Глава 4) и поляризационной спектроскопии с высоким временным
разрешением (раздел 5.4.2).

Чувствительность фоторегистрации на уровне дробовых шумов света [51] при измерениях со стабильными непрерывными лазерами может быть достигнута путем применения метода синхронного детектирования [53]. Этот метод используют в различных схемах лазерной спектроскопии, выполненных по схеме «возбуждение—зондирование». В простейшем варианте промодулированный по мощности пучок возбуждения возмущает некоторое свойство исследуемой среды, например поглощение, изменение которого измеряется в канале зондирующего пучка синхронным детектором.

Такая же схема эксперимента может быть использована с лазерами сверхкоротких импульсов в задачах спектроскопии высокого временного разрешения, которое достигается путем измерения сигнала синхронного детектора при временном рассогласовании оптических импульсов возбуждения и зондирования. Здесь имеются в виду непрерывно-накачиваемые лазеры с синхронизованными модами, вырабатывающие непрерывный цуг фемто- или пикосекундных импульсов света. Для реализации непрерывного метода регистрации сигнала необходимо, чтобы частота следования лазерных импульсов (обычно ~100 МГц) была выше рабочего диапазона частот фотоприемника, и, следовательно, превышала частоту синхронного приема. Однако для указанных лазеров характерен значительный уровень избыточных шумов, который при применении низкочастотного (<100 кГц) синхронного детектора ограничивает чувствительность к относительному изменению оптической мощности на уровне $\delta P/P \sim 10^{-4} - 10^{-5}$. Повышение частоты фотодетектирования за пределы спектра избыточных шумов (как правило, выше ~1 МГц) дает возможность повысить чувствительность измерений вплоть до квантового предела, ограничивающего минимальную обнаружимую глубину модуляции сигнала зондирования на уровне $\delta P/P \sim 10^{-7}$ при времени измерений 1 с и типичном фототоке 100 мкА.

Тем не менее, высокочувствительное синхронное усиление в радиодиапазоне (1–100 МГц) сопряжено с рядом сложностей, поскольку здесь необходимы особые меры защиты от помех и перекрестных сигналов, источником которых может быть узел высокочастотной модуляции, выполненный обычно на основе электро- или акустооптического модулятора. Разнесение частот синхронного приема и модуляции, которое можно реализовать введением дополнительной модуляции—демодуляции сигнала на низкой частоте, позволяет снять указанные сложности. Наиболее просто двойная модуляция сигнала обеспечивается добавлением механического прерывателя света к высокочастотному модулятору. Синхронный прием осуществляется на боковых полосах модулирующей радиочастоты [54]: частота измеряемого сигнала сначала переносится из радиодиапазона в диапазон низких частот, где затем сигнал обрабатывается обычным синхронным детектором. Для преобразования частоты вниз можно использовать коммерческий радиочастотный блок [55] или адаптировать высокочастотные узлы качественного радиоприемника [54, 56, 57].

2.2.1 Принцип работы

Промодулированный по мощности пучок возбуждения после взаимодействия с исследуемым образцом индуцирует малые изменения некоторого параметра зондирующего пучка. В схеме измерений индуцированного пропускания или отражения образца изменяется мощность зондирующего пучка, в дефлектометрии — направление его распространения, а в поляриметрии — состояние его поляризации. Фотоприемник пучка зондирования регистрирует сигнал, пропорциональный глубине модуляции соответствующего параметра, в случае дефлектометрии — с помощью позиционно-чувствительного детектора (ПЧД), в поляриметрии — с помощью поляризационного элемента, преобразующего модуляцию состояния поляризации в модуляцию оптической мощности.

Измерение сигнала фотоприемника проводится методом синхронного детектирования с двойной модуляцией, при которой пучок возбуждения промодулирован на высокой частоте f_0 , а модуляция на низкой частоте f_1 выполняется в пробном пучке или в возбуждающем пучке (рис. 2.7). В результате двойной модуляции и взаимодействия пучков возбуждения и зондирования в спектре сигнала фотоприемника около f_0 появляются боковые полосы (рис. 2.8). Будем считать высокочастотную модуляцию гармонической $U \sin(2\pi f_0 t + \phi_0)$, что можно реализовать с помощью электрооптического модулятора. Пусть низкочастотная модуляция начинается в момент времени t=0 и имеет имеет вид меандра, что легко обеспечить используя механический прерыватель



Рис. 2.7. Блок-схема системы фоторегистрации. П — оптомеханический прерыватель, СД — синхронный детектор, ПЧВ — преобразователь частоты вниз. Оптические пучки и образец показаны для случая оптоакустических дефлекционных измерений. Показан вариант фотоприемника с ПЧД.

света. Тогда радиосигнал на выходе фотоприемника можно представить в виде:

$$u_p(t) = U/2 \left[\sin(2\pi f_0 t + \phi_0) + \frac{2}{\pi} \cos(2\pi (f_0 + f_1)t + \phi_0) - \frac{2}{\pi} \cos(2\pi (f_0 - f_1)t + \phi_0) \right].$$
(2.1)

Здесь мы включили только первые боковые полосы вблизи частоты f_0 , поскольку последующие не дают вклада в измеряемый сигнал.

В преобразователе частоты сигнал $u_p(t)$ умножается на опорный сигнал вида A $\sin(2\pi f_0 t + \phi_2)$. Затем из результирующего сигнала выделяется низкочастотная компонента на f_1 , имеющая вид:

$$u(t) = \frac{AU}{\pi} \cos(\phi_0 - \phi_2) \sin(2\pi f_1 t + \phi_1).$$
(2.2)

Сигнал u(t) измеряется низкочастотным синхронным детектором, а низкочастотная фаза ϕ_1 характеризует разность фаз измеряемого сигнала и опорного сигнала низкочастотной модуляции. Таким образом реализуется последовательная синхронная демодуляция сигнала на высокой f_0 и низкой f_1 частотах.



Рис. 2.8. Спектр характерных частот системы фоторегистрации и пикосекундного лазера. $f_0=6.2 \,\mathrm{M\Gamma}\mu$ и $\Delta f_0 \simeq 0.15 \,\mathrm{M\Gamma}\mu$ — рабочая частота и полоса пропускания фотоприемника, соответственно; $f_0/2=3.1 \,\mathrm{M\Gamma}\mu$ — частота задающего генератора; $f_1=800 \,\mathrm{\Gamma}\mu$, $\Delta f_1=0.01-1 \,\mathrm{\Gamma}\mu$ — опорная частота и полоса пропускания синхронного детектора; $f_2=100 \,\mathrm{M\Gamma}\mu$ — частота повторения лазерных импульсов.

2.2.2 Схема системы фоторегистрации

Блок-схема системы фоторегистрации представлена на рис. 2.7. В качестве фотодетектора использовался кремниевый фотодиод ФД256 со схемой преобразователя фототок—напряжение (одноканальный фотоприемник) или ПЧД на основе квадрантного фотодиода ФД19 с двумя идентичными преобразователями и схемой вычитания, выполненной на трансформаторе с единичным коэффициентом преобразования. (см. рис. 2.7). Резонансная схема преобразователя фототок—напряжение выполнена на полевом двухзатворном транзисторе КП306В. Для снижения собственной емкости и повышения быстродействия на фотодиод через НЧ-фильтр подано обратное напряжение 15 В. Фотодиод нагружен на резонансный контур, настроенный на частоту $f_0=6.2$ МГц. Усиленный транзистором сигнал выделяется на втором точно таком же резонансном контуре. Добротность резонансных контуров фотоприемника, выполненных на броневых сердечниках СБ-12А, составляет $\simeq 140$.

С выхода фотоприемника радиосигнал поступает на вход преобразователя частоты вниз (синхронный демодулятор) (рис. 2.7), на второй вход которого подавался сигнал задающей частоты $f_0/2$ от кварцевого генератора. Синхронный демодулятор включает в себя малошумящий усилитель, удвоитель задающей частоты и смеситель [A 21], на выходе которого выделялся сигнал на частоте $f_1 \simeq 800 \,\Gamma$ ц. Фаза ϕ_2 сигнала задающей частоты настраивалась на оптимальную, равную ϕ_0 (см. формулу (2.2)). Настройка была выполнена с помощью линии задержки, в качестве которой использовался отрезок коаксиального кабеля, соединяющий выход генератора задающей частоты и вход демодулятора. С выхода демодулятора сигнал поступает на вход синхронного детектора (Stanford Research SR-510; полоса рабочих частот $2 \,\Gamma$ ц–100 к Γ ц, время накопления 0.01–100 с, входной шум 7 нВ/ $\sqrt{\Gamma}$ ц), на опорный вход которого подается сигнал на частоте f_1 , сформированный механическим прерывателем света (рис. 2.7). Высокочастотную модуляцию на f_0 в пучке возбуждения обеспечивал электрооптический модулятор (ЭОМ) МЛ102. Чтобы исключить электромагнитные наводки от мощного сигнала управления ЭОМ на высокочастотную часть системы регистрации, ЭОМ питался сигналом частоты $f_0/2$. Рабочая точка ЭОМ выбиралась в минимуме пропускания, чтобы обеспечить модуляцию света на частоте f_0 . Амплитуда модулирующего сигнала регулировалась в пределах 0–400 В.

Таким образом, разработанная система фоторегистрации эквивалентна узкополосному фильтру, настроенному на боковые полосы $f_0 \pm f_1$, с полосой пропускания в диапазоне 0.01–10 Гц, задаваемой временем интегрирования низкочастотного синхронного детектора.

2.2.3 Измерение параметров и калибровка

Используя закономерности дробовых шумов фототока, мы измерили импеданс $R = \delta u_p/\delta i$ резонансного фотоприемника на частоте f_0 , преобразующего изменение фототока δi в соответствующее изменение выходного напряжения δu_p . В качестве источника света с пуассоновской статистикой нами использовалась лампа накаливания. Ее излучение задавало фототок $i \leq 100$ мкА, который измерялся по разности токов потребления фотоприемника в затемненном и освещенном состоянии. По формуле Шоттки рассчитывалась спектральная плотность дробовых шумов фототока $\delta i = \sqrt{2ei}$, где e – заряд электрона. Далее на выходе фотоприемника с помощью спектроанализатора С4-74 измерялось среднеквадратичное напряжение шумов δu_p , соответствующее фототоку i. Измеренный импеданс одноканального резонансного фотоприемника

на основе фотодиода ФД256 составлял величину $R \simeq 50$ кОм, а соответствующий импеданс ПЧД — $R \simeq 8$ кОм. Используя формулу Найквиста, легко рассчитать спектральную плотность мощности тока тепловых шумов $i_t = \sqrt{4kT/R}$, где k — постоянная Больцмана, а T — абсолютная температура. Для одноканального фотоприемника $i_t \simeq 0.6 \text{ пA}/\sqrt{\Gamma \mu}$ при комнатной температуре.

Чувствительность системы фоторегистрации была определена из закономерностей дробового шума фототока. Синхронный детектор SR-510 работал в режиме измерения среднеквадратичного напряжения шумов в полосе 1 Гц. Минуя ЭОМ и механический прерыватель, одноканальный фотоприемник засвечивался источником света, в качестве которого применялись лампа накаливания, He-Ne лазер ЛГH-207 и YAG:Nd³⁺ лазер, генерирующий пикосекундные импульсы с частотой повторения 100 МГц на длинах волн 1064 и 532 нм (см. раздел 2.1.1). Сначала измерялась зависимость напряжения шумов SR-510 от величины фототока *i* в пределах 10-100 мкА. Для всех указанных источников света зависимость имела вид \sqrt{i} , из которой следует, что шумы оптической мощности на частоте 6.2 МГц имеют дробовую природу. Затем подбирался такой уровень засветки фотоприемника, чтобы дробовые шумы фототока сравнивались с собственными шумами канала регистрации. Такой критерий определения чувствительности соответствовал фототоку і ~6 мкА (соответствующий ток для ПЧД ≃10 мкА). Далее, используя формулу Шоттки, получаем среднеквадратичную чувствительность системы фоторегистрации к фототоку $\delta i \simeq 1.4 \, \mathrm{nA}/\sqrt{\Gamma \mu}$. Таким образом, минимально измеряемый фототок примерно в два раза больше рассчитанного выше уровня тепловых шумов одноканального фотоприемника. Учитывая известный коэффициент преобразования фотодиода Φ Д-256 [58] $\gamma \sim 0.2$ и 0.5 А/Вт на длинах волн 532 и 1064 нм, соответственно, получаем среднеквадратичную чувствительность системы фоторегистрации к оптической мощности $\delta P = \delta i / \gamma \sim 7$ и 3 пкВт/ $\sqrt{\Gamma \mu}$ для указанных длин волн. Для света с пуассоновской статистикой предельная среднеквадратичная чувствительность к относительному изменению мощности $(\delta P/P)_{RMS} = \sqrt{2 e/i}$ определяется только величиной фототока. Минимальная регистрируемая пиковая глубина модуляции оптической мощности на частоте f_0 находится из среднеквадратичной чувствительности с учетом формулы (2.1): $\delta P/P = 2\sqrt{2} \pi (\delta P/P)_{BMS}$ и для типичного фототока i=100 мкА составляет величину $5 \times 10^{-7} 1 / \sqrt{\Gamma \mu}$.

Далее была проведена проверка линейности системы регистрации. Для этого пучок YAG:Nd³⁺ лазера (см. раздел 2.1.1) на длине волны 532 нм модулировался ЭОМ и механическим прерывателем, а затем направлялся на одноканальный фотоприемник. Измерялась зависимость выходного сигнала синхронного детектора SR-510 от выходного сигнала резонансного фотоприемника. Зависимость была линейной в пределах точности измерений ~ 5% при динамическом диапазоне сигналов до 60 дб от уровня шумов системы фоторегистрации. Для бо́льших сигналов линейность отклика ограничивалась нелинейными искажениями смесителя. Диапазон линейности фотодиода проверялся в отдельном эксперименте и заведомо не ограничивал линейность системы фоторегистрации.

Затем были измерены шумы диаграммы направленности излучения используемого нами пикосекундного YAG:Nd³⁺ лазера с непрерывной накачкой [A 22, 25]. При этом в качестве фотодетектора использовался ПЧД. Было показано, что флуктуации диаграммы направленности излучения YAG:Nd³⁺ лазера (см. раздел 2.1.1) на частоте 6.2 МГц лежат за порогом чувствительности, определяемым пуассоновскими шумами оптической мощности.

2.2.4 Заключение

Разработанная радиочастотная приставка к низкочастотному синхронному детектору обеспечивает эффективное и простое решение задачи высокочастотного синхронного приема. Резонансное исполнение системы фоторегистрации дает высокую избирательность и чувствительность, достаточные для достижения предельной чувствительности на уровне дробовых шумов света с непрерывно-накачиваемыми лазерами сверхкоротких импульсов. Причем система фоторегистрации обеспечивает предельную чувствительность на уровне дробовых шумов уже с фототока ~5 мкА.

Отметим недостатки данной системы, являющиеся следствиями предельно упрощенной ее реализации и влияющие скорее на удобство работы. Во-первых, нет аттенюатора входных сигналов и при необходимости ослабление достигается оптически. Во-вторых, отсутствует радиочастотный фазовращатель и подстройка оптимальной



Рис. 2.9. Схема фотодефлекционной пикосекундной установки. 2ω — удвоитель оптической частоты (см. раздел 2.1.1), ЛЗ — оптическая линия задержки. Остальные элементы указаны в подписи к рис. 2.7.

фазы проводится один раз для конкретной оптической схемы с помощью отрезка коаксиального кабеля. Мы намеренно отказались от включения указанных узлов, чтобы свести к минимуму источники шумов, наводок и помех. И наконец, отсутствует возможность перестройки частоты детектирования, в чем обычно нет необходимости.

§ 2.3 Фотодефлекционная пикосекундная установка

Для проведения оптоакустических экспериментов, описанных в Главе 4, нами была создана пикосекундная установка [A31], реализующая фотодефлекционный метод измерений малых смещений поверхности образца (§ 1.2). Схема установки показана на рис. 2.9, она собрана на основе пикосекундного непрерывно-накачиваемого YAG:Nd³⁺ лазера, работающего в режиме активной синхронизации мод (раздел 2.1.1), и разработанной нами радиочастотной системы регистрации (§ 2.2). Существенно, что в данной установке возбуждение и зондирование акустических импульсов проводиться с разных сторон образца, что позволяет исключить оптическое взаимодействие пучков возбуждения и зондирования в образце (см. раздел 1.2.1). Такой прием использовался, например, в [59] для измерения наносекундных акустических импульсов в Si с помощью фотодефлекционного метода.

Канал пучка возбуждения (λ =1064 или 532 нм) включал в себя ЭОМ, оптическую линию задержки (ЛЗ), оптомеханический прерыватель (П) и узел фокусировки (рис. 2.9). В случае пучка возбуждения на λ =1064 нм излучение на λ =532 нм отводилось дихроичным зеркалом, установленным перед ЭОМ. В случае возбуждения на $\lambda = 532$ нм вместо зеркала использовалась стеклянная подложка. ЭОМ обеспечивал глубину модуляции до 100%. Регулировка временного рассогласования импульсов возбуждения и зондирования в диапазоне 0-3 нс с точностью в несколько пикосекунд осуществлялось оптической линией задержки на уголковом отражателе. Линия задержки была оснащена шаговым двигателем, управляемым с помощью компьютера. Оптомеханический прерыватель работал на фиксированной частоте ≈800 Гц, вырабатывая опорный сигнал для синхронного детектора (СД) SR-510. Узел фокусировки пучка возбуждения состоял из 45-градусной призмы и фокусирующей линзы с фокусным расстоянием 30-100 мм, обеспечивающей размер перетяжки на образце 20-80 мкм (рис. 2.9). Перемещение призмы с фокусирующей линзой вдоль пучка возбуждения позволяло позиционировать положение перетяжек пучков возбуждения и зондирования на поверхности образца с точностью ~5 мкм. Средняя мощность пучка возбуждения на поверхности образца не превышала 50 мВт на λ =1064 нм и 10 мВт на λ =532 нм, она могла меняться с помощью ЭОМ.

Пучок зондирования (λ =1064 или 532 нм) фокусировался на образец линзой с фокусным расстоянием \approx 30 мм в пятно размером \approx 15 мкм и после отражения от образца коллимировался линзой в пучок диаметром \simeq 1 мм и поступал на ПЧД. Если пучки возбуждения и зондирования имели разные длины волн, то для подавления засветок на частоте модуляции перед ПЧД помещался соответствующий светофильтр (ИКС-5 или C3C-22), отсекающий излучение возбуждения. Средняя мощность пучка зондирования на образце была \sim 1 мВт.

Нами также проводились измерения фотодефлекционных сигналов при возбуждении и зондировании одной поверхности образца (раздел 4.3.4). Для этого использовалась схема установки, аналогичная показанной на рис. 2.9, но без призмы в узле фокусировки пучка возбуждения. При этом также измерялись сигналы фотоиндуцированного отражения $\delta R/R$, для чего пробный пучок направлялся на одну из секций ПЧД, подключаемую к системе фоторегистрации.

Настройка установки требовала пространственного и временного сведения импульсов возбуждения—зондирования, точного позиционирования пучка зондирования на центр ПЧД, а также учета временной задержки распространения звука а образце (см. раздел 4.3.1). Процедуры настройки детально описаны в [43]. В ходе измерений с помощью компьютера записывался сигнал синхронного детектора как функция положения уголкового отражателя на линии задержки, измерялись также зависимости сигнала от напряжения на ЭОМ (интенсивности возбуждения). Использовались времена накопления синхронного детектора в каждой точке 10–30 с, запись одной временной зависимости занимала 5–30 мин. Измерения проводились при фототоках ~100 мкА, что соответствовало чувствительности к *пиковой* глубине модуляции оптической мощности $\delta P/P \sim 5 \times 10^{-7} 1/\sqrt{\Gamma \mu}$, как показано в разделе 2.2.3. Эта чувствительность отвечает углу отклонения пробного пучка $\delta \psi \sim 1$ нрад/ $\sqrt{\Gamma \mu}$ и смещению поверхности образца $\delta u \sim 0.1$ пм/ $\sqrt{\Gamma \mu}$ (см. § 1.2).

Таким образом, созданная фотодефлекционная установка позволяет проводить измерения смещения поверхности образцов на уровне 0.1 пм и временным разрешением $\simeq 100$ пс. Подчеркнем, что по достигнутой чувствительности созданная установка уникальна (см. Введение к Главе 4): она позволяет измерять *профиль* субнаносекундных акустических импульсов с высоким соотношением сигнал—шум. Это дало нам возможность развить метод лазерной гиперзвуковой спектроскопии полупроводников, изложенный в Главе 4.

§ 2.4 Поляриметры

Изложенный в § 1.1 модуляционный метод поляриметрии применялся нами для исследования поляризационного отклика фотовозбужденных состояний в изотропных пленках нанополиацетилена (НПА) (§ 5.4), а также для отражательных измерений с кристаллом GaAs (Глава 3).

2.4.1 Поляриметр с непрерывными лазерами

Поляриметр для исследования НПА был образован парой призм Глана, между которыми располагались пленка НПА на стеклянной подложке и фокусирующие линзы (см. рис. 1.1). В ряде случаев в поляриметр также помещалась волновая пластинка с малым фазовым сдвигом⁵. Пучком зондирования служило излучение полупроводниковых лазеров с λ =750–840 нм, соответствующей краю поглощения и полосе фотоиндуцированного поглощения НПА (см. § 5.3). В качестве пучка возбуждения использовалось излучение видимого диапазона газовых лазеров (He-Ne, Ar) или полупроводникового лазера (λ =675 нм). Пучки возбуждения и зондирования фокусировались в пятно размером 30–50 мкм. В ряде экспериментов поляризация пучка возбуждения могла меняться с помощью волновой пластинки $\lambda/2$. Коэффициент экстинкции поляриметра составлял $\xi \sim 10^{-3}$ – 10^{-4} и определялся в основном оптическим качеством пленки НПА. Сигнал поляриметра измерялся кремниевым фотоприемником и детектировался методом синхронного усиления на частотах в диапазоне 0.01–1 кГц.

На рис. 2.10 показаны измеренный [A16] и расчетный сигналы поляриметра $\delta P/P$ как функции угла ориентации поляризатора β при измерениях без волновой пластинки (η =0) (см. рис. 1.1). Сигнал $\delta P/P$ имеет разные знаки для $\pm \beta$, следовательно, поворот поляризации доминирует в сигнале поляриметра (см. формулу (1.6)). Расчетная кривая на рис. 2.10 указывает, что в $\delta P/P$ заметен еще один вклад, который отвечает фотоиндуцированной деполяризации $\delta \xi$ и дает положительный сигнал в положении затемнения (β =0). Отметим, что сигнал поляриметра на рис. 2.10 максимален в области отстроек $\beta \approx \pm 0.01$ рад, отвечающей максимальной чувствительности поляриметра ($\delta T/T < 0$), который измерялся без призмы—анализатора для разных поляризаций пучков возбуждения и зондирования, анизотропия не видна [60] и, следовательно, может быть измерена только с применением поляриметрии.

Вклад фотоиндуцированной эллиптичности *δη* в экспериментальную зависимость на рис. 2.10 невидим. Этот вклад, как следует из формулы (1.5), должен иметь вид

⁵ В качестве волновой пластинки с малым сдвигом фаз использовалась стеклянная подложка, зажатая под небольшим усилием вдоль оптических граней.



Рис. 2.10. Сигнал поляриметра как функция ориентации анализатора β при измерениях с пленкой НПА при частоте модуляции 800 Гц. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (1.6) раздела 1.1.1 при $\delta\beta \approx 10$ мкрад, $\delta\xi \approx 1 \times 10^{-7}$, $\delta T/T = \eta = \delta\eta = 0$. Интенсивность возбуждения ≈ 300 Вт/см².

 $\delta P \propto \delta \eta^2$, а, поскольку в полосе фотоиндуцированного поглощения следует ожидать сравнимых величин $\delta \eta$ и $\delta \beta$, то квадратичный вклад $\delta \eta^2$ должен быть пренебрежимо мал. Для измерения вклада $\delta \eta$ мы использовали волновую пластинку с малым фазовым сдвигом, которая настраивалась так, чтобы $\eta = \sqrt{\xi} \approx 0.01$ при $\beta = 0$. При такой настройке нам удалось оценить величину фотоиндуцированной эллиптичности $\delta \eta \sim 10^{-6}$.

При низких частотах модуляции пучка возбуждения (~10 Гц) в свободной пленке НПА (без подложки) сигнал фотоиндуцированной деполяризации $\delta\xi$ преобладал. Он отвечал положительному вкладу в δ P/P, достигая максимума в положении затемнения, и не зависел от знака эллиптичности η . На рис. 2.11 показаны измеренные и расчетные сигналы поляриметра, отвечающие вкладу $\delta\xi$.

Разрешение поляриметрии ограничивалось техническими шумами оптической мощности полупроводникового лазера $\delta P_m/P \approx 10^{-5}$, используемого в канале пробного пучка. Следовательно, согласно формулам (1.7)–(1.9), разрешение по углу поворота поляризации/эллиптичности оценивается как $\sqrt{\xi} \, \delta P_m/P \sim 10^{-7}$ рад, а по деполяризации как $\xi \, \delta P_m/P \sim 10^{-9}$ для $\xi = 10^{-4}$.



Рис. 2.11. Сигнал поляриметра, отвечающий вкладу индуцированной деполяризации $\delta\xi$, как функция ориентации анализатора β при измерениях с пленкой НПА на частоте модуляции 20 Гц, (•) — эксперимент, сплошная линия — расчет по формуле (1.6) при $\delta T/T = \eta = \delta\eta = \delta\beta = 0$. Величина $\delta\xi \sim 2 \times 10^{-6}$ при интенсивности возбуждения $\approx 300 \text{ Вт/см}^2$. Пунктирная линия показывает пропускание поляриметра с экстинкцией $\xi \approx 2 \times 10^{-3}$.

Фемтосекундные измерения с НПА (см. раздел 5.4.2) проводились на аналогичном поляриметре. Параметры пучков возбуждения и зондирования указаны в разделе 5.4.2.

2.4.2 Пикосекундные поляриметры

Для зондирования анизотропии возбужденных состояний в пленках НПА был собран поляриметр на основе пикосекундного YAG:Nd³⁺ лазера, работающего в режиме синхронизации мод (раздел 2.1.1), и радиочастотной системы фоторегистрации (§ 2.2). Общая схема установки и системы фоторегистрации аналогична приведенной на рис. 2.9 за исключением канала зондирующего пучка, оптическая схема которого приведена на рис. 1.1. Пучок возбуждения имел λ =532 нм, зондирования — 1064 нм. В ходе измерений записывалась зависимость сигнала поляриметра от положения линии задержки (рис. 2.9) для углов ориентации анализатора $\beta \approx \pm 1$ и 15°.



Рис. 2.12. Схема поляриметра для исследования отражательных поляризационных эффектов в кристалле GaAs. ПЗ — пучок зондирования, ПВ — пучок возбуждения, ЛЗ — линия задержки, ВП — волновая пластинка, М — оптомеханический модулятор, П — призма Глана (поляризатор), А — призма Коттона (анализатор), Д — диафрагма, ФД — кремниевый фотодетектор, СД — синхронный детектор УПИ-2.

В качестве фотоприемника использовался одноканальный кремниевый фотодетектор (см. раздел 2.2.2). Здесь мы могли измерять среднеквадратичную глубину модуляции оптической мощности $\delta P/P \sim 2 \times 10^{-7} 1/\sqrt{\Gamma_{\rm U}}$ (см. раздел 2.2.3), поскольку чувствительность измерений определялась главным образом дробовыми шумами фототока пробного пучка (≈ 0.1 мА). С учетом используемого времени накопления, чувствительность к углу поворота азимута пробного пучка была ~ 10 нрад (см. раздел 1.1.1). Углы поворота азимута пробного пучка были почти на три порядка меньше, чем в эксперименте с непрерывными лазерами, и не превышали 100 нрад. Это связано с тем, что длина волны пробного пучка находится вдали от полосы фотоиндуцированного поглощения НПА на ≈ 800 нм (см. раздел 5.3.2), а поворот поляризации обусловлен анизотропией этого поглощения, то есть фотоиндуцированным дихроизмом (см. § 5.4).

Для исследования отражательных поляризационных эффектов в кристалле GaAs (Глава 3) был собран пикосекундный поляриметр, схема которого показана на рис. 2.12. В качестве пучка возбуждения использовались пикосекундные импульсы YAG:Nd³⁺ лазера (раздел 2.1.1) на λ =532 нм, работающего в сдвоенном режиме, пучка зондирова-

ния — эти же импульсы либо импульсы RAC-n-UP лазера (раздел 2.1.2) на λ =550 нм. Частота модуляции добротности составляла 1 кГц. Средняя мощность пучка возбуждения на образце была \leq 50 мВт, зондирования — 1–3 мВт, размеры перетяжек на поверхности образца \approx 150 мкм. Углы падения пучков отличались от случая нормального падения не более чем на 0.5°. Оптомеханический прерыватель (П) работал на частоте \simeq 220 Гц. Параметр экстинкции поляриметра составлял 10⁻⁶, что, с учетом уровня технических шумов лазера (см. раздел 2.1.1), позволяло измерять углы поворота азимута поляризации с чувствительностью \sim 1 мкрад по методике, описанной в разделе 1.1.1. Более подробное описание поляриметра приведено в [A 42].

§ 2.5 Многофункциональный спектрометр для измерений «возбуждение—зондирование»

Экспериментальная установка, на которой проводились исследования НПА методами спектроскопии ФИП и ЭП (§ 5.3 и 5.5), представляет собой многофункциональный спектрометр, блок-схема которого изображена на рис. 2.13. Основными элементами зондирующей части спектрометра, общей для обоих типов спектроскопии, являют-ся: источник зондирующего излучения (ИЗ) — галогеновая лампа накаливания; моно-хроматор МДР-4 с решетками 1200/600 штрихов/мм, обеспечивающими изменение длины волны зондирования в диапазоне 400–1000 нм и 800–2000 нм, соответственно; фотоприемник (ФП) на основе кремниевого фотодиода ФД-256 либо германиевого фотодиода ФД-10ГБ; синхронный детектор (СД) Stanford Research SR-510 или УПИ-2.

Изображение спирали зондирующей лампы строится линзой Л1 на образце, затем — линзой Л2 — на входной щели монохроматора. Через монохроматор излучение попадает на ФП, сигнал с которого поступает на вход СД, а также на один из аналогоцифровых преобразователей (АЦП) СД для контроля невозмущенного пропускания системы.

Обратная дисперсия монохроматора составляет 2.6 нм/мм с решеткой 1200 штрихов/мм и 5.2 нм/мм — с решеткой 600 штрихов/мм. Спектральное разрешение варьировалось в пределах 0.5–10 нм посредством изменения ширины входной и выходной щелей монохроматора (пределы раскрытия: 0–2.2 мм).



Рис. 2.13. Блок-схема многофункционального спектрометра.

ФП на основе ФД-256 применялся в диапазоне длин волн до 1.1 мкм, спектральная плотность шума на выходе фотоприемника в рабочем диапазоне частот 100–1000 Гц составляла $\simeq 8 \text{ мкB}/\sqrt{\Gamma u}$, что соответствует эквивалентной оптической мощности шумов $\sim (3-6) \times 10^{-13} \text{ Вт}/\sqrt{\Gamma u}$. Аналогичные значения для ФП на основе ФД-10ГБ: $\simeq 300 \text{ мкB}/\sqrt{\Gamma u}$ и $\sim (1-2) \times 10^{-10} \text{ Вт}/\sqrt{\Gamma u}$.

Синхронный детектор SR-510 обеспечивает устойчивое выделение сигнала с частотой от 0.5 Гц до 100 кГц при превышении уровня шума над полезным сигналом до 80 дб, подавление гармоник — не менее 55 дб. Ошибка измерения амплитуды сигнала составляет 1–5% в зависимости от рабочей конфигурации, фазы — 1–5°. В экспериментах по спектроскопии ФИП с He-Ne лазером, описанных в разделе 5.3.1, использовался парафазный СД УПИ-2 с плотностью шума на входе 40 нВ/ $\sqrt{\Gamma_{\rm U}}$ на частоте 1 кГц, максимальное превышение входного шума над полезным сигналом — более 40 дб.

Максимальная чувствительность спектрометра к относительному изменению пропускания $\Delta T/T$, задаваемая в значительной мере дробовыми шумами фототока ($\lesssim 0.1$ мкА) фотоприемников, составляла $\sim 1 \times 10^{-6}$ с ФП на основе ФД-256 и $\sim 1 \times 10^{-5}$ с ФП на основе ФД-10ГБ.

В экспериментах по спектроскопии ЭП сигнал синхронно детектировался на удвоенной опорной частоте, СД переключался в режим детектирования сигнала на основной частоте для проверки отсутствия линейного по полю сигнала ЭП. При измерении поляризационной зависимости спектров ЭП (см. раздел 5.5.1) в пучок зондирования вставлялись пленочные поляризаторы.

Модуляция пропускания образца и подача сигнала опорной частоты на СД осуществляется с помощью каналов возбуждения, схемы которых для спектроскопии ФИП и ЭП представлены на рис. 2.14 и 2.15, соответственно.

2.5.1 Аппаратура спектроскопии фотоиндуцированного поглощения

В данном разделе описана техника, используемая в экспериментах по спектроскопии ФИП (§ 5.3).

Канал возбуждения

В спектроскопии ФИП изменение пропускания образца происходит под действием излучения источника оптического возбуждения, модулируемого механическим прерывателем (П). Прерыватель состоит из секторного диска, мотора постоянного тока, вращающего диск, и схемы формирования сигнала, используемого в качестве опорного для СД, на основе операционного усилителя и фото-светодиодной пары. Применение нескольких дисков с различным количеством секторов обеспечивает проведение экспериментов по спектроскопии ФИП в диапазоне частот 15–2300 Гц.

Оптическое возбуждение осуществлялось с помощью следующих источников излучения:

- 1. Гелий-неоновый (He-Ne) лазер ЛГН-215, λ=633 нм;
- 2. Гелий-кадмиевый (He-Cd) лазер, λ =442 нм;
- 3. Непрерывный лазер на гранате с неодимом (YAG:Nd³⁺) ЛТН-402, λ =532 нм;
- 4. Ксеноновая газоразрядная лампа XBO-101 мощностью 100 Вт, оснащенная интерференционными фильтрами и цветными светофильтрами.

Пучок возбуждающего излучения перекрывается в объеме образца с пучком зондирования. Излучение газоразрядной лампы и YAG:Nd³⁺ лазера фокусировалось на образец при помощи собирающих линз. В серии экспериментов с He-Ne лазером



Рис. 2.14. Схема канала возбуждения в спектроскопии ФИП.

во избежание ошибок, связанных с разъюстировкой сведения пучков возбуждения и зондирования в процессе длительных измерений зависимостей спектра ФИП от различных параметров, диаметр пучка возбуждающего излучения увеличивался при помощи рассеивающей линзы до ~3 мм. Мощность пучка возбуждения в области образца определялась по показаниям термоэлектрических измерителей средней мощности ИМО-2Н и ИМО-3 и составляла: для He-Cd лазера ~5 мВт, для YAG:Nd³⁺ лазера ~9 мВт, для ксеноновой лампы без спектральных фильтров ~1 Вт, для Не-Ne лазера 10-50 мВт. Мощность участвующего во взаимодействии возбуждающего пучка, то есть перекрывающегося с пробным пучком, измерялась за установленной в месте пересечения пучков алюминиевой диафрагмой, совпадающей с изображением спирали зондирующей лампы на образце. В экспериментах с лазерами мощность пучка возбуждения контролировалась в процессе измерений по опорному фотоприемнику ФП1 на основе ФД-256 (рис. 2.14), на который делительной пластинкой отводилась часть возбуждающего излучения. При нестабильной работе лазера спектры $\Delta T/T$ нормировались на показания опорного ФП, откалиброванного по измерителю мощности. Изменение мощности возбуждающего излучения при исследовании интенсивностной зависимости спектров ФИП осуществлялось при помощи поглощающих светофильтров.

Измерения при низких температурах

В исследованиях НПА методами спектроскопии ФИП и ЭП, изложенных в Главе 5,

подложки с пленками помещались в вакуумный азотный криостат. Варьирование температуры в пределах 85–300 К осуществлялось при помощи нагревателя мощностью до 10 Вт, состоящего из нихромовой проволоки, намотанной вокруг держателя образца криостата. Температура образца измерялась изготовленной путем микросварки медно-константановой термопарой, подключенной ко входу универсального цифрового вольтметра В7-34А. При калибровке термопары снимались показания вольтметра при термопаре, опущенной в жидкий азот (77 К) и воду при комнатной температуре. Зависимость термо-эдс от температуры между этими точками считалась линейной, что могло привести к ошибке определения температуры образца до 20 К вдали от реперных точек. Вблизи реперных точек, однако, ошибка определялась в основном колебаниями температуры нетермостатированного «нерабочего» контакта термопары, а также разницей температуры термопары и образца и, по всей видимости, не превышала 5 К. Криостат откачивался до давления $\sim 10^{-2}$ Торр при помощи форвакуумного насоса.

2.5.2 Аппаратура спектроскопии электропоглощения

В данном разделе описана техника, использованная в экспериментах по спектроскопии ЭП (§ 5.5).

Канал возбуждения

В экспериментах по спектроскопии ЭП пропускание образца изменяется под действием приложенного к образцу низкочастотного электрического поля, перпендикулярного направлению распространения зондирующего излучения (рис. 2.15). Гармоническое электрическое напряжение вырабатывается низкочастотным генератором сигналов ГЗ-112 и усиливается до 2 кВ по амплитуде высоковольтным усилителем напряжения. Частотный диапазон усилителя: 20 Гц –10 кГц. Значение выходного напряжения усилителя устанавливается по встроенному в усилитель стрелочному микроамперметру с ценой деления 25 В. Непосредственно с выхода низкочастотного генератора сигнал поступает на опорный вход синхронного усилителя, настроенного на детектирование сигнала с фотоприемника на удвоенной частоте опорного сигнала.



Рис. 2.15. Схема канала возбуждения в спектроскопии электропоглощения.

Исследуемые образцы

Методом спектроскопии ЭП исследовались пленки НПА толщиной ~ 2 мкм. Пленка располагалась на кварцевой или на стеклянной подложке с напыленными на нее двумя алюминиевыми электродами, имеющими форму полукругов с зазором шириной ~180 мкм между ними (см рис. 2.15). Ширина зазора измерялась при помощи микроскопа. Зазор ориентировался параллельно спирали зондирующей лампы. Электрический пробой в газах делает обязательным проведение измерений только в откачанном криостате и ограничивает максимально допустимое значение прикладываемого поля. В наших экспериментах максимальная амплитуда поля в зазоре между электродами составляла $F \simeq 60$ кВ/см. Модулирующее напряжение прикладывается к электродам посредством приклеенных к ним проводящей краской контактов через выводы на внешней поверхности криостата.

2.5.3 Система автоматизации спектрометра

Схема автоматизированного управления многофункциональным спектрометром представлена на рис. 2.16. Контроллер шагового двигателя (КШД) обеспечивал поворот решетки монохроматора. Управление КШД, считывание данных, контроль и частичное управление работой синхронного детектора осуществлялось при помощи персонального компьютера (ПК) типа IBM PC/AT-286/486 через последовательный интерфейс RS-232 и поддерживался средой оригинального программного пакета. Типичным результатом измерений и обработки являлся спектр отношения синхронно детектиру-



Рис. 2.16. Схема управления многофункциональным спектрометром.

емого сигнала к величине постоянного сигнала с ФП1, оцифрованного АЦП СД.

Значение с выхода СД SR-510, представляющее собой среднеквадратичную величину гармонической составляющей сигнала, при обработке домножалось на $\pi/\sqrt{2}$ в случае измерений ФИП, где использовалась прямоугольная модуляция пучка возбуждения, и на $2\sqrt{2}$ в случае спектроскопии ЭП, где модуляция приложенного поля — гармоническая. Таким образом, фигурирующее в работе отношение $\Delta T/T$ есть относительное изменение пропускания, соответствующее интенсивности возбуждающего излучения или амплитуде приложенного переменного электрического поля.

2.5.4 Тестовые и калибровочные эксперименты

Тестовые и калибровочные спектры пропускания спектрометра измерялись также с применением техники синхронного детектирования, для чего механический прерыватель вставлялся в пробный пучок. Приводимые в работе спектры поглощения образцов представляют собой натуральный логарифм отношения спектра пропускания спектрометра без образца к аналогичному спектру с образцом. Спектр пропускания спектрометра без образца с ФП на основе ФД-256 показан на рис. 2.17, откуда, в частности, видно, что чувствительность спектрометра к относительному изменению пропускания $\Delta T/T$ ухудшается с ростом энергии фотонов. Правильность показаний лимба монохроматора контролировалось по длинам волн излучения используемых ла-



Рис. 2.17. Спектр пропускания спектрометра без образца.

зеров. Для контроля юстировки зондирующего канала спектрометра и сигналов ФП использовался двухлучевой осциллограф С1-117.

Были исследованы амплитудно- и фазо-частотные характеристики (АЧХ и ФЧХ, соответственно) приемной части спектрометра (ФП–СД). Измерения производились со светодиодом, на который подавалось постоянное смещение с универсального источника питания и слабый гармонический сигнал с генератора ГЗ-112, в диапазоне частот 20 Гц –20 кГц, а также, на низких частотах (до 2.3 кГц), с непрерывным лазером и механическим прерывателем. Отметим, что в экспериментах по спектроскопии ФИП фаза СД устанавливалась по совпадению с фазой засветки от возбуждающего излучения, благодаря чему измеряемая в эксперименте фаза сигнала есть именно фазовая задержка сигнала фотоиндуцированного поглощения/просветления относительно возбуждения. При измерении частотной зависимости ФИП процедура установки фазы проводилась при каждом изменении частоты. Полученная таким образом фазо-частотная зависимость представляет собой более надежный способ определения времени жизни фотовозбужденных состояний (см. раздел 5.3.1), чем зависимость амплитуды сигнала ФИП от частоты, поскольку последняя нормируется на АЧХ аппаратуры, что неизбежно приводит к заметным ошибкам.

Были также измерены частотные характеристики схемы возбуждения ЭП (низкочастотный генератор — усилитель напряжения). Амплитуда сигнала на выходе генератора ГЗ-112 не зависит от частоты, ФЧХ генератора значения не имеет, поскольку опорный сигнал для СД вырабатывается им же. Для измерения характеристик и калибровки микроамперметра усилителя напряжения применялся аттенюатор, также откалиброванный с помощью ГЗ-112 в исследуемом частотном диапазоне. При описываемых измерениях использовались осциллограф C1-117, СД SR-510 и парафазный СД УПИ-2. В качестве теста контролировалось отсутствие сигнала от образцов НПА на основной частоте приложенного поля (см. § 1.4).

Для оценки мощности и спектрального состава возбуждающего излучения в экспериментах по спектроскопии фотовозбуждения (см. раздел 5.3.3) с ксеноновой лампой в качестве источника возбуждения была проведена серия экспериментов по измерению спектров пропускания интерференционных фильтров и спектров излучения лампы в комбинации с интерференционными и поглощающими фильтрами. Таким образом были подобраны оптимальные комбинации из имеющихся в наличии интерференционных и поглощающих фильтров, обеспечивающие наилучшее отношение мощности выделяемого излучения к его спектральной ширине и мощности излучения вне выделяемого спектрального диапазона (см. подробнее [61]).

Были измерены спектры пропускания пленочных поляризаторов, с которыми измерялись спектры ЭП (§ 5.5) для различных поляризаций света. Для этого в перетяжке зондирующего пучка вместо образца помещалась призма Глана с диафрагмой, отсекающей излучение, выходящее за приемный угол призмы. Измерения показали, что используемые пленочные поляризаторы обладают достаточной для целей экспериментов по ЭП в пленках НПА экстинкцией в исследуемом спектральном диапазоне за исключением области ниже 1.55 эВ.

Заключение к Главе 2

Таким образом, в ходе настоящей работы создана аппаратура для высокочувствительных модуляционных оптических измерений, основанных на технике «возбуждение зондирование», позволяющая:

- Измерять малые фотоиндуцированные изменения состояния поляризации пробного пучка (поворот поляризации, изменение эллиптичности и деполяризации), индуцированные в образце пучком возбуждения, с чувствительностью к углу поворота поляризации 0.01–1 мкрад с временным разрешением в пикосекундном и миллисекундном диапазоне для ряда длин волн видимого и ближнего ИК диапазона;
- С помощью фотодефлекционного метода регистрировать малые смещения отражающей поверхности твердого тела на уровне единиц пикометров с пикосекундным разрешением во времени на длинах волн 532 и 1064 нм;
- Реализовать предельную чувствительность к малым изменениям мощности, состояния поляризации и диаграммы направленности лазерного излучения на уровне, задаваемом квантовыми шумами фотодетектирования на длинах волн 532 и 1064 нм;
- 4. Измерять относительные изменения спектра пропускания образцов в видимом и ближнем ИК диапазоне с чувствительностью до 10⁻⁶ и спектральным разрешением на уровне 1 нм, вызванных фотовозбуждением образца или приложением к нему постоянного электрического поля.

Глава 3 ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ПИКОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛА АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

Введение

Разработанный нами метод высокочувствительной поляриметрии с временным разрешением (см. § 1.1) обладает чувствительностью к фотоиндуцированному повороту азимута поляризации пробного пучка на уровне ~0.01-1 мкрад (см. § 2.4). Достигнутый уровень чувствительности в сочетании с пикосекундным разрешением во времени позволил нам в конце 80-х годов приступить к исследованию нестационарных отражательных поляризационных эффектов. Геометрия «на отражение» существенно расширяет круг возможных объектов, прежде всего, появляется возможность работать с сильно поглощающими средами. Вместе с тем, основная экспериментальная трудность состоит в том, что длина взаимодействия света с образцом в геометрии «на отражение» значительно меньше, чем «на просвет», требуя соответствующего уровня чувствительности измерений. Так, по-видимому, первый отражательный эксперимент в поляризационной нелинейной оптике был выполнен в 1987 г. Куватой [62], где исследовался оптический обратный эффект Фарадея «на отражение» вблизи экситонных резонансов кристаллов CuCl и HgI2. Отметим, что поворот поляризации при отражении может возникать за счет линейного двулучепреломления и/или циркулярного дихроизма.

Необходимо отметить, что даже в линейной оптике вопрос о возможности наблюдения оптической активности при отражении остается предметом дискуссий как в эксперименте, так и в теории (см. обзор [63]). Проиллюстрируем эту проблему на простейшем примере нормального отражения линейно поляризованного света от прозрачной оптически активной (киральной) среды. Будет ли наблюдаться изменение поляризационного состояния отраженной волны? С одной стороны, можно ожидать появления эллиптичности при отражении за счет разности коэффициентов отражения нормальных волн с циркулярной поляризацией. С другой стороны, оптическая актив-

ность — взаимный эффект, то есть компенсируется при двойном проходе через среду, поэтому результат такого эксперимента заранее не очевиден. На первый взгляд экспериментальная задача тривиальна, однако это не так. Прежде всего, малая величина отражательного эффекта требует высокой чувствительности — необходимы измерения циркулярного двулучепреломления $\delta n \sim 10^{-5}$, кроме того, нужны специальные меры по снижению фона небольшой оптической анизотропии (линейное двулучепреломление), всегда присутствующей в элементах поляриметра и в образце. По-видимому, для прозрачных сред наиболее корректные измерения проведены Лукьяновым и Новиковым в работе [64], где проявления оптической активности при отражении от изотропной киральной среды обнаружено не было с запасом на два порядка от величины ожидаемого эффекта. Вместе с тем, по вопросу оптической активности «на отражение» имеются и положительные сообщения, так, например в работе [65] сообщается о наблюдении оптической активности при нормальном отражении от поглощающей среды (кристалла киновари), где круговой дихроизм может давать основной вклад в сигнал поворота поляризации. Таким образом, в линейной оптике для сред с пространственной дисперсией остается ряд дискуссионных вопросов, а нелинейная отражательная оптика для сред с пространственной дисперсией — в экспериментальном плане — открытая область, где к концу 80-х годов нам был известен единственный эксперимент [66].

В данной главе представлены результаты исследований поляризационного эффекта при отражении от полупроводникового монокристалла GaAs (рис. 3.1) методом «возбуждение—зондирование» с пикосекундным временным разрешением. Существенно, что GaAs принадлежит к высокой группе симметрии 43m, являясь в линейной оптике изотропным и негиротропным кристаллом. Отметим, что нелокальный вклад в объемном нелинейном оптическом отклике GaAs третьего порядка был подробно исследован в [4, 67].

§ 3.1 Экспериментальные условия и параметры исследуемых образцов

В используемой поляриметрической установке (см. раздел 2.4.2) импульсное излучение пикосекундного YAG:Nd³⁺ лазера, работающего в сдвоенном режиме (см. раздел 2.1.1), в пробном канале и в 15 раз более мощном канале возбуждения имело следующие параметры: длина волны 532 нм, длительность импульсов τ_L =50±5 пс, частота повторения пачек 1 кГц, средняя мощность пучка возбуждения $\simeq 1-50$ мВт, интенсивность на поверхности GaAs менялась в диапазоне $I_p \simeq 3-200$ МВт/см². Пучки возбуждения и зондирования имели одинаковые поляризации и нормально падали на поверхность (001) GaAs.

Исследовались плоскопараллельные пластины недопированного монокристаллического GaAs, вырезанные перпендикулярно оси [001], оптически полированные с двух сторон и в ряде случаев обработанные бром-метаноловыми травителями по методике, описанной в [68]. Измерения проводились при комнатной температуре в области сильного межзонного поглощения, где коэффициент поглощения $\alpha \simeq 8 \ 10^4 \text{ см}^{-1}$ [39].

§ 3.2 Экспериментальные результаты: симметрийные, интенсивностные и временные закономерности

Экспериментально было установлено следующее [A 45]: а) угол поворота плоскости поляризации β отраженного пробного пучка монотонно возрастает с увеличением интенсивности накачки I_p (рис. 3.2); б) поворот кристалла вокруг оси [001] на 90° приводит к изменению знака β (рис. 3.3); в) смена возбуждаемой поверхности образца, то есть поворот кристалла вокруг направления поляризации падающих волн на угол 180° не меняет знак эффекта; г) β спадает за время порядка 300 пс, что определялось при изменении оптической задержки между импульсами возбуждения и зондирования (рис. 3.4); д) характер ориентационной зависимости индуцированного поворота сохраняется во всем исследованном диапазоне интенсивностей и при изменении задержки между пробным и возбуждающим импульсами в пределах времени жизни наблюдаемого эффекта (рис. 3.5). Проведенный фурье-анализ ориентационных зависимостей угла поворота поляризации показал [A 42], что вторая угловая гармоника поворота поляризации превышает амплитуды других гармоник по крайней мере на порядок величины. Характерный угол β составлял величину ~10 мкрад.

Отметим, что аналогичные эксперименты были проведены при близких экспериментальных условиях, но с пикосекундным лазером, работающим только в режиме



Рис. 3.1. Схема поляризационного эксперимента типа «возбуждение—зондирование», В — поляризация пучка возбуждения, З — поляризация пучка зондирования до (сплошная линия) и после (штрихи) отражения от образца.



Рис. 3.2. Зависимость угла индуцированного поворота плоскости поляризации пробного пучка β от интенсивности импульса возбуждения.



Рис. 3.3. Зависимость угла β от ориентации азимута поляризации пробного и возбуждающего пучков относительно осей симметрии кристалла, $I_p=50 \text{ MBt/cm}^2$. Измерения проведены при повороте образца в его плоскости; \Box и \triangle отвечают возбуждению противоположных граней кристалла — после его поворота на угол 180° вокруг направления поляризаций пучков возбуждения и зондирования (см. рис. 3.1).



Рис. 3.4. Зависимость угла β от задержки пробного импульса относительно возбуждающего Θ , I_p =80 MBt/cm².



Рис. 3.5. Ориентационная зависимость угла β при задержке Θ =270 пс, см. подпись к рис. 3.4.

синхронизации мод [А 34, 36]. При этом пиковые мощности были примерно на порядок величины меньше ≤5 МВт/см². Все наблюдаемые особенности отражательного поляризационного эффекта были почти такими же. Кроме того, аналогичные данные были получены для кристалла InSb, также принадлежащего группе симметрии 43m.

Эксперимент с различными длинами волн возбуждения и зондирования

В данном эксперименте проводилось исследование нестационарного поляризационного эффекта при отражении от GaAs при различных длинах волн зондирующего и возбуждающего пучков в условиях, приведенных в § 3.1. В качестве зондирующего использовалось излучение RAC-n-UP лазера (см. раздел 2.1.2) на длине волны 550 нм, длительность импульсов ≃30 пс, в пачках по 13–15 импульсов. Средняя мощность пучка возбуждения на образце менялась диапазоне ≃50–1000 мкВт, а интенсивность — 3–200MBt/см², соответственно. Основная экспериментальная особенность измерений с разными длинами волн накачки и зондирования состоит в возможности дополнительного спектрального выделения сигнала в канале пробного луча дифракционной решеткой, что повышает динамический диапазон измерений угла поворота за счет возможности подавления деполяризованной компоненты диффузно-рассеянного пучка возбуждения с поверхности образца. Экспериментально установлено, что интенсив-



Рис. 3.6. Зависимость угла поворота плоскости поляризации пробного пучка от времени экспонирования излучением интенсивностью *I_p* ≃200 MBт/см² при интенсивности пробного луча ≃21 MBт/см². Пунктир — уровень шума.

ностные, ориентационные и временные характеристики аналогичны полученным в эксперименте с одной длиной волны. Величина угла поворота поляризации также существенно не менялась при переходе от длины волны зондирования 532 к 550 нм, что указывает на малое отличие резонансных условий для этих длин волн.

Впервые было обнаружено [A 39, 42], что если область возбуждения образца GaAs подвергнуть длительному (несколько десятков минут) облучению импульсами накачки с интенсивностью $\simeq 200 \text{ MBt/cm}^2$, близкой к пробойной, то в процессе облучения наблюдается изменение знака угла поворота поляризации и возрастание его величины в 7–10 раз (рис. 3.6). За время экспозиции визуально наблюдается увеличение доли рассеянного света с пятна возбуждения поверхности. Такой эффект может быть связан с необратимыми изменениями в структуре приповерхностного слоя кристалла в результате дефектообразования под действием интенсивного лазерного излучения [69, 70, 71, 72, 73] (см. ниже). В результате экспериментов было установлено: а) после экспонирования угол поворота азимута поляризации отраженного пробного пучка растет с увеличением интенсивности возбуждения (рис. 3.7); б) за время экспонирования происходит изменение величины и знака индуцированного угла поворота



Рис. 3.7. Зависимость угла поворота плоскости поляризации пробного пучка от интенсивности пучка возбуждения. Нижняя зависимость — неэкспонированный кристалл, верхняя — после длительного облучения излучением с $I_p \simeq 250 \text{ MBt/cm}^2$.

(рис. 3.7), причем процесс необратим — возросший угол не уменьшается при прекращении экспонирования; в) с увеличением времени экспонирования первоначально наблюдается рост величины угла поворота, а затем его стабилизация (рис. 3.6); г) временная динамика поляризационного эффекта в экспонированных образцах не обнаруживает заметных отличий от случая неэкспонированных образцов [A 42]. Повторение экспериментов с экспонированными образцами через период времени до нескольких суток выявляет те же закономерности, что и непосредственно после облучения.

В работах [69, 70, 71, 72] установлено, что облучение полупроводниковых кристаллов лазерными импульсами с предпробойными интенсивностями и энергиями меньшими порога плавления вызывает, вообще говоря, структурную перестройку кристаллической решетки в приповерхностной области полупроводника, приводящую к образованию новых структур на поверхности. Такие процессы могут быть связаны с генерацией плотного поля вакансий, деформирующего кристаллическую решетку [73]. В наших экспериментах заметное изменение поляризационного эффекта и светорассеяния с пятна возбуждения происходит после многократного воздействия импульсами (~10⁷) с плотностью энергии ~10 мДж/см². Следовательно, наблюдаемые особенности поляризационного эффекта разумно связать с возникающими и накапливающимися в процессе облучения дефектами, которые неким образом изменяют свойства области возбуждения. Причем это изменение возможно происходит с изменением симметрии, поскольку поляризационный эффект меняет знак. Более детального экспериментального и теоретического исследования поляризационного эффекта в облученных образцах не проводилось. Таким образом, наблюдаемые поляризационные явления в экспонированных образцах потенциально могут служить источником информации о свойствах кристалла, меняющимися под действием мощных лазерных импульсов в процессе дефектообразования.

§ 3.3 Интерпретация отражательного поляризационного эффекта в GaAs

3.3.1 Параметры фотоиндуцированной ЭДП

Наблюдаемые особенности отражательных свойств возбужденного GaAs связаны с генерируемой в приповерхностной области электронно-дырочной плазмы (ЭДП) свободных носителей, поскольку время жизни эффекта почти на порядок величины превосходит длительность применяемых оптических импульсов (рис. 3.4) и вряд ли может быть приписано носителям, находящимся в связанном состоянии. Оценка плотности оптически индуцированной плазмы электронов и дырок требует совместного учета процессов генерации свободных носителей, диффузии и рекомбинации (бичастичной, Оже, поверхностной и линейной). Временной масштаб задается длительностью лазерного импульса $\tau_L \simeq 50$ пс, пространственный — глубиной проникновения света $\alpha^{-1} \simeq 1250$ Å и длиной диффузии за время возбуждения $L_D \simeq \sqrt{D\tau_L} \simeq 3200$ Å, где D=17 см²/с — коэффициент амбиполярной диффузии в GaAs для невырожденной плазмы при комнатной температуре (см. Приложение). Так как $L_D \ll d$ — диаметра пучка на поверхности, достаточно рассмотреть одномерную геометрию. Плотность фотовозбужденной ЭДП N при I=50 MBT/см² может быть оценена по формуле (см. раздел 4.2.3):

$$N \simeq \frac{(1-R)I_p\tau^*}{h\nu L_D},\tag{3.1}$$

где τ^* — меньшее из характерных времен рекомбинации и длительности импульса, $h\nu = 2.33 \ \text{эB}$ — энергия кванта возбуждающего излучения, $R \simeq 0.38$ — коэффициент отражения кристалла. Времена бичастичной τ_B и Оже τ_A [74] рекомбинаций зависят от концентрации свободных носителей $\tau_B = (\gamma_2 N)^{-1}, \ \gamma_2 = (3.4 \pm 1.7) \, 10^{-11} \, \mathrm{cm}^3/\mathrm{c};$ $au_A = (\gamma_3 N^2)^{-1}, \ \gamma_3 = (7 \pm 4) \ 10^{-31} \, \mathrm{cm}^6/\mathrm{c}$ [75]. Для характерных скоростей поверхностной рекомбинации $S \sim 10^6$ см/с в GaAs [76] ей можно пренебречь, так как $S \ll \alpha D$. На временах более $\tau_L \simeq 50$ пс можно считать, что за счет электрон-фононного взаимодействия фотовозбужденная ЭДП плазма приходит в термодинамическое равновесие с решеткой GaAs. Нагрев приповерхностной области кристалла при поглощении одного импульса возбуждения оценивается как $\delta T \simeq 30 \,\mathrm{K}$ (см. формулу (4.26)). При указанных параметрах ЭДП оказывается вырожденной, что должно приводить к некоторому увеличению коэффициента диффузии ЭДП с концентрацией [77, 78]. Таким образом можно получить самосогласованную оценку концентрации фотоиндуцированных носителей $N \simeq 1 \times 10^{20}$ см⁻³. Оценим положение квазиуровня Ферми электронов E_F^e , используя параметры зонной структуры GaAs из [79]. Число состояний в прямой Г-долине до дна вышележащих на 0.29 эВ *L*-долин ~1×10¹⁹ см⁻³. Число состояний в L-долинах до дна вышележащих на 0.11 эВ X-долин в 8 раз выше. Поэтому квазиуровень Ферми должен лежать вблизи дна X-долин, то есть $E_F^e \simeq 0.4$ эВ.

3.3.2 Модель нелокального оптического отклика

Симметрийные закономерности наблюдаемого поляризационного эффекта дают возможность связать его с пространственной дисперсией первого порядка в фотоиндуцированном отклике [A 44, 45]. Рассмотрим случай возбужденного образца, то есть отклик на временах бо́льших длительности импульса возбуждения, так как характерное время наблюдаемого поляризационного эффекта ~300 пс (см. рис. 3.4).

Материальное уравнение для возбужденного образца, удовлетворяющее наблюдаемым симметрийным закономерностям, имеет вид:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + i k_l \gamma_{ijl} E_j, \tag{3.2}$$

где **k**, **D**, **E** — волновой вектор, индукция и напряженность пробной волны, соответственно, ε_{ij} — диэлектрический тензор, γ_{ijl} — тензор гирации.

Как известно [80], согласно принципу симметрии кинетических коэффициентов Онсагера, диэлектрический тензор должен быть симметричен $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ввиду наличия симметрии относительно обращения времени при отсутствии магнитного поля. Аналогично, тензор γ_{ijl} должен быть антисимметричен, то есть $\gamma_{ijl} = -\gamma_{jil}$ [81]. Кристалл GaAs принадлежит точечной группе симметрии 43m, следовательно он не обладает линейным двулучепреломлением $\varepsilon_{ij} = \delta_{ij} \varepsilon$ и оптической активностью γ =0. Вместе с тем, можно предположить [А 36], что при сильном оптическом возбуждении принцип симметрии кинетических коэффициентов может быть не применим, поскольку он формулируется для слабых отклонений от положения термодинамического равновесия рассматриваемой системы. В нашем случае такой системой является фотовозбужденный кристалл GaAs, релаксация которого наблюдается в течении сотен пикосекунд после возбуждения и, следовательно, симметрия относительно обращения времени в такой системе, вообще говоря, нарушена. В группе симметрии 43m тензор γ при снятии симметрии относительно обращения времени может иметь единственную отличную от нуля симметричную по перестановке индексов компоненту $\gamma^s_{xyz}=\gamma^s_{yzx}=\gamma^s_{zxy}=\gamma^s_{xzy}=\gamma^s_{yxz}=\gamma^s_{zyx}$. Эта компонента отвечает линейному двулучепреломлению и дихроизму. При нормальном отражении от поверхности (001) GaAs вклад в поворот поляризации определяется дихроизмом:

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda} \operatorname{Im}\left(\frac{\gamma_{xyz}^s}{\varepsilon - 1}\right) \cos 2\varphi, \qquad (3.3)$$

где φ — угол между плоскостью поляризации падающей пробной волны и осью [100] (см. рис. 3.1). Для $\varepsilon \simeq 17$ [39] получаем оценку на $\gamma_{xyz}^s \sim 10^{-9}$ см для $I_p = 50$ MBT/см². Указанной величине γ^s можно сопоставить величину оптической активности «на просвет» $\simeq 40$ град/см.

Симметрия кристалла GaAs ($\overline{4}3$ m) предписывает изменение знака поворота поляризации при инверсии пространства (эффект пропорционален волновому вектору) и сохранение знака при одновременном повороте кристалла на 90° вокруг оси [001] и изменении направления распространения света. Следовательно, при простом повороте образца на 90° в его плоскости угол индуцированного поворота должен изменить знак, как это и имеет место в эксперименте (рис. 3.3). Аналогично, в согласии с симметрией тензора γ , смена возбуждаемой поверхности образца ($\mathbf{k} \rightarrow -\mathbf{k}$) не меняет знак угла поворота поляризации (см. формулу (3.2)), что и наблюдается экспериментально. Таким образом, наблюдаемый эффект проявляет свойство взаимности, что позволяет связать его с проявлением пространственной дисперсией первого порядка в фотовозбужденном образце.

Изложенная выше нелокальная модель стимулировала поиски микроскопического механизма нелокального отклика в полупроводниках симметрии типа 43m (см. § 3.4). В качестве первого шага, нами была развита модель нелокального отклика фотовозбужденной ЭДП в рамках подхода Друде [А 39, 42] — модель сателлитных долин. Предпосылками к разработке такой модели были следующие два обстоятельства. Во-первых, пространственная дисперсия играет важную роль в оптике плазмы, в частности пространственная дисперсия второго порядка ответственна за недиагональность тензора диэлектрической проницаемости изотропной плазмы [80]. Во-вторых, хорошо известно [82] анизотропное поведение ЭДП в сильных электрических полях в кубических полупроводниках, где вектор вектор тока свободных носителей неколлинеарен вектору поля. Это давало основание рассчитывать на заметные анизотропные и нелокальные эффекты в фотовозбужденной ЭДП кубических полупроводников.

Суть модели сателлитных долин состоит в следующем. За счет высокой плотности фотоиндуцированной ЭДП, заметная часть фотовозбужденных носителей в течение времени рекомбинации ЭДП может находится в непрямых долинах зоны проводимости GaAs, а именно в долинах типа X и L [A 39]. В этих долинах эффективная масса анизотропна и описывается тензором второго ранга. Нелокальность ЭДП учитывается в рамках тензора эффективных масс, при этом разложение дисперсионной зависимости электрона $E(\mathbf{q}+\mathbf{k})$, обладающего волновым вектором \mathbf{q} , с учетом волнового вектора фотона \mathbf{k} дает дополнительные недиагональные компоненты. Параметр пространственной дисперсии задается отношением $k/q_F \sim v_F/c \sim 10^{-2}$, где q_F и v_F фермиевские волновой вектор и скорость, соответственно. В рамках указанной модели были получены наблюдаемые закономерности поляризационного эффекта в GaAs [A 39]. Зависимость величины угла поворота от энергии возбуждения в данной модели получается сублинейная, причем не быстрее чем $\propto N^{2/3}$ [A 39]. Последнее вполне соответствует эксперименту (см. рис. 3.2) в диапазоне интенсивностей возбуждения
<70 МВт/см².

3.3.3 Электрооптические эффекты в приповерхностном поле GaAs

«Встроенное» приповерхностное поле

Известно, что у поверхности полупроводников типа GaAs имеется встроенное электрическое поле E_S , направленное нормально к поверхности образца и обусловленное заряженными дефектами в приповерхностном слое. Значение E_S может достигать 100 кВ/см, а характерная глубина проникновения — сотни ангстрем (см., например, [83, 84]). За счет линейного электрооптического эффекта встроенное поле E_S может приводить к изменению состояния поляризации отраженного от поверхности света. Далее, фотовозбужденная ЭДП может экранировать E_S на время своей жизни, тем самым, приводя к модуляции отражательного поляризационного эффекта. Симметрийные закономерности электрооптического эффекта в поле E_S полностью соответствуют наблюдаемым в эксперименте. Действительно, нелинейная восприимчивость $\chi^{(2)}$ в GaAs имеет единственную отличную от нуля компоненту $\chi^{(2)}_{xyz}$, что дает ориентационную зависимость соs2 φ , наблюдаемую в эксперименте (рис. 3.3). Наблюдаемая «взаимность» эффекта, то есть сохранение знака угла поворота поляризации β при смене поверхности образца связана с изменением знака встроенного поля в образце при переходе к другой поверхности.

Величина электрооптического двулучепреломления оценивается как $\delta n = n^3 r_{14} E_S$, где $r_{14} \simeq 1 \times 10^{-10}$ см/В [36] и $n \simeq 4.1$ — показатель преломления GaAs в области длин волн 530–550 нм [39]. При отражении линейно поляризованного света от двулучепреломляющего кристалла происходит поворот плоскости поляризации за счет разности коэффициентов отражения нормальных волн. Малый угол поворота поляризации $\beta \ll 1$ рад легко получить из формулы Френеля при нормальном отражении: $\beta = 2\delta n/(n^2 - 1)$ для угла $\pi/4$ между направлением поляризации и осями двулучепреломления. Пренебрегая Im $\{n\}$, так как Im $\{n\} \ll Re\{n\}$ [39], получаем, что наблюдаемые значения $\beta \simeq 20$ кВ/см. Дебаевский радиус в фотовозбужденной ЭДП при концентрации $\sim 10^{20}$ см⁻³ сравним с постоянной решетки, поэтому можно полагать, что ЭДП

полностью экранирует E_S , приводя к его «выключению» на время жизни ЭДП в приповерхностном слое.

Поле Дембера

Источником отражательного электрооптического эффекта с симметрийными закономерностями, наблюдаемыми в эксперименте, может служить поле Дембера [85]. Оно возникает в направлении нормальном к поверхности полупроводника при возбуждении ЭДП за счет разности коэффициентов диффузии электронов и дырок, то есть в электрическом поле амбиполярной диффузии Е_D. Учитывая то, что концентрация ЭДП заметно меняется на глубине α^{-1} , а также принимая во внимание сильное отличие подвижностей μ и коэффициентов диффузии D электронов и дырок в GaAs, можно получить оценку на значение $E_D \sim \alpha D_e / \mu_e$ [85], что в пренебрежении вырождением ЭДП дает $E_D \sim \alpha kT/e \simeq 2 \kappa B/cm$. Учет сильного вырождения ЭДП $E_F^e/kT \simeq 15$ может увеличить эту оценку на порядок величины [86]. Следовательно, величина поля Дембера вполне достаточна, чтобы обеспечить наблюдаемые значения величины отражательного поляризационного эффекта. Однако время существования поля E_D в области поглощения пучка зондирования глубиной α^{-1} =1250 Å должно быть порядка времени амбиполярной диффузии в этой области $1/(D\alpha^2) \sim 10$ пс. Вместе с тем, в эксперименте поляризационный эффект имеет время жизни в сотни пикосекунд. Таким образом, поле Дембера вряд ли отвечает за наблюдаемый в эксперименте поляризационный сигнал.

3.3.4 Акустоиндуцированные эффекты

Как показано в разделе 4.2.1, межзонное поглощение в полупроводнике сопровождается возбуждением продольной акустической волны посредством термоупругого и электронно-деформационного механизмов. В последнем случае ЭДП с концентрацией ~10²⁰ см⁻³ соответствует импульс давления ~10 кБар. Поэтому были рассмотрены возможные акустоиндуцированные эффекты, способные дать эффект поворота поляризации пробного пучка при отражении от области фотовозбуждения [А 39, 42]. Импульс давления может менять оптические свойства области зондирования за счет фотоупругого эффекта. Однако в нашей экспериментальной геометрии обратный фотоупругий эффект при одноосном сжатии вдоль [001] и волновом векторе пробного пучка **k** [[001] симметрийно запрещен в кристалле симметрии $\bar{4}$ 3m [87]. Тем не менее, одноосное сжатие вдоль [001] в принципе может индуцировать гиротропию в кристалле симметрии $\bar{4}$ 3m [87, 88]. При этом время жизни гиротропии такого типа будет определятся характерным временем пробега звука по области поглощения света $\alpha/c_a \simeq 40$ пс (см. данные в Приложении), что сравнимо с длительностью лазерного импульса. Однако наши эксперименты дают существенно более длительное время жизни гиротропии $\simeq 300$ пс, отвечающее времени релаксации ЭДП в области фотовозбуждения. Таким образом, гипотеза акустоиндуцированной гиротропии навряд ли отвечает нашим экспериментальным данным.

§ 3.4 Обсуждение

Здесь мы обсудим рассмотренные выше интерпретации исследованного отражательного поляризационного эффекта, из которых наиболее адекватные эксперименту можно объединить в рамках двух — модель нелокального отклика (раздел 3.3.2) и электрооптический эффект (раздел 3.3.3).

3.4.1 Модель нелокального отклика

Модель нелокального отклика получила дальнейшее развитие в 90-х годах в работах группы Н.И. Желудева (Саутгемптонский университет, Англия). С точки зрения феноменологии она требует наличия запрещенной по симметрии компоненты тензора гирации, которая может появиться при снятии симметрии относительно обращения времени ($T \Rightarrow -T$) за счет того, что принцип симметрии кинетических коэффициентов Онсагера при $T \Rightarrow -T$ может, вообще говоря, не выполняться [80]. Такое нарушение симметрии для немагнитных сред в принципе может иметь место для сильно возбужденного полупроводника [A 36], находящегося далеко от состояния термодинамического равновесия, то есть на временном масштабе в сотни пикосекунд, соответствующем времени релаксации фотовозбужденной ЭДП. Вместе с тем, отражательные поляризационные измерения *без предварительного фотовозбуждения* в области сильного межзонного поглощения GaAs (длины волн 543 и 633 нм) в такой же геометрии, что и в настоящей работе (см. рис. 3.1), также выявили эффект поворота плоскости поляризации [89]. При этом угол поворота был в диапазоне 1–10 мрад и обладал характерной угловой зависимостью $\cos 2\varphi$ как и в наших нестационарных экспериментах на субнаносекундной временной шкале (рис. 3.3). Следовательно, гипотеза о нарушении симметрии при $T \Rightarrow -T$ за счет сильного фотовозбуждения не подтвердилась. Тем не менее, был предложен другой механизм нарушения симметрии при $T \Rightarrow -T$ [A 34], связанный с наличием спин-орбитального взаимодействия. Последнее приводит к макроскопическому свойству в кристаллах симметрии 43m — расщеплению дырочной зоны на подзоны легких и тяжелых дырок. Поэтому было выдвинуто предположение, что принцип Онсагера не выполняется, поскольку нет обратимости на микроуровне при $T \Rightarrow -T$, а значит ее может не быть и в наблюдаемом макроскопическом эффекте⁶. При этом наблюдаемый эффект поворота поляризации при отражении в GaAs, как при фотовозбуждении, так и без него, связывался с влиянием пространственной дисперсии первого порядка при межзонных переходах с участием подзон тяжелых и легких дырок [А 34]. С точки зрения феноменологии, наблюдаемый поляризационный эффект следует отнести к гиротропному линейному дихроизму. Данная модель нелокального отклика вызвала острую дискуссию (см. [90, 91]). Оппоненты утверждали, что GaAs не может проявлять гиротропный линейный дихроизм [90] в почти равновесных условиях, то есть в экспериментах без фотовозбуждения, и связывали наблюдаемые эффекты с влиянием поверхности образца. В свою очередь, в [91] был высказан ряд весомых аргументы в пользу модели нелокального отклика.

Точка зрения автора настоящей работы состоит в следующем.

 Во-первых, наблюдаемый поляризационный эффект имеет время жизни до 300 пс и, при этом, он должен быть связан с межзонными переходами, то есть со связанными носителями. Долгое время жизни можно связать с эффектом перенормировки зонной структуры на время жизни фотовозбужденной ЭДП [А 34]. По нашему мнению, такое объяснение требует дополнительного обоснования. В самом деле, в экспериментах для зондирования использовались кван-

⁶Напомним, что принцип Онсагера предполагает обратимость по времени для движения микроскопических частиц [80].

ты с энергией 2.25 и 2.33 эВ значительно большей оптической щели в GaAs (1.43 эВ), а эффекты перенормировки существенны именно вблизи экстремумов зон (см., например, [92]). Приведем оценки характерных параметров перенормировки — квазиуровней Ферми E_F^e , E_F^h и плазменной частоты фотовозбужденной ЭДП в GaAs: E_F^e в прямой долине зоны проводимости при концентрации ЭДП $N{\sim}10^{20}\,{
m cm}^{-3}$ не превышает $0.4\,{
m sB}$ с учетом высокой плотности состояний в Lи X-долинах (см. раздел 3.3.1), а E_F^h в дырочных зонах — примерно на порядок величины меньше за счет большой эффективной массы тяжелых дырок. Энергия плазмонов как минимум на порядок величины меньше соответствующих E_F^e , E_F^h за счет высокой диэлектрической проницаемости GaAs. Тем более, в экспериментах [А 34] плотность ЭДП существенно ниже — 10^{18} – 10^{19} см⁻³ и, следовательно, эффекты перенормировки должны быть менее выражены. Таким образом, эффекты перенормировки зон для зондирующего кванта с энергией на ≃0.9 эВ выше прямой оптической щели в GaAs должны быть существенно слабее, чем для энергий вблизи оптической щели. Последние при указанных концентрациях лежат в пределах нескольких процентов [92]. Следовательно, в рамках модели нелокального отклика, наблюдаемая динамика поляризационного эффекта должна быть быстрой и следовать за временной огибающей лазерных импульсов. Вместе с тем, в приведенных выше экспериментах характерное время релаксации поляризационного эффекта превышает длительность лазерных импульсов примерно в 6 раз (см. рис. 3.4).

• Во-вторых, весьма уязвимое место в модели нелокального отклика, как не без оснований отмечено в [90], — пренебрежение поверхностными эффектами. Рассомотрим эксперименты без предварительного фотовозбуждения образца. В модели нелокального отклика полагается, что наблюдаемый отклик — объемный эффект и, следовательно, он должен расти с толщиной образца. Тем не менее, нет убедительных экспериментов, указывающих на это. Действительно, проведенные в [93] измерения угла поворота поляризации при двойном проходе пучка через 20-микронную пластинку GaAs показали, что углы поворота плоскости поляризации «на отражение» и «на просвет» если и отличаются, то не более чем

в два раза. Отметим, что в [90] анизотропию GaAs связывают с механическими напряжениями и эффектами поверхности, отмечая, что анизотропные эффекты не «чувствуют» толщины образца и сильно меняются от образца к образцу.

• В-третьих, в [А 34], [91, 93] утверждается, что наблюдаемый поляризационный эффект, как при фотовозбуждении образца, так и без него, обусловлен невзаимным линейным двулучепреломлением. Вместе с тем, проведенные в настоящей работе измерения при фотовозбуждении GaAs (см. § 3.2) указывают на взаимность отражательного поляризационного эффекта⁷. Хотя измерения в GaAs без предварительного фотовозбуждения образца [93] показали, что поляризационный эффект при двойном проходе («вперед-назад») в два раза больше, чем при одном проходе («вперед»), по нашему мнению, эту особенность естественнее связать с отличием эффекта поверхности на двух гранях образца, чем с невзаимностью двулучепреломления.

Таким образом, по-нашему мнению, нет убедительных указаний на то, что наблюдаемый эффект — невзаимный и объемный. Кроме того, в рамках нелокальной модели поляризационный эффект при фотовозбуждении вряд ли может иметь время жизни, существенно превышающее длительность используемых лазерных импульсов.

3.4.2 Электрооптический эффект

Как показано в разделе 3.3.3, все наблюдаемые в эксперименте особенности эффекта поворота плоскости поляризации света при нормальном отражении от поверхности GaAs могут быть обусловлены приповерхностными эффектами, а именно — «встроенным» электрическим полем E_S величиной в десятки киловольт на сантиметр. Более того, «отражательная оптическая активность» GaAs [89], наблюдаемая без предварительного фотовозбуждения, также может быть объяснена электрооптическим эффектом во «встроенном» поле.

Электрооптический эффект лежит в основе техники электроптического стробирования (sampling), предложенной в [94] для измерения электрических напряжений

⁷Как отмечено в разделе 3.3.3, электрооптический эффект в приповерхностном поле может имитировать наблюдаемую взаимность.

в нецентросимметричных кристаллах с временным разрешением на уровне длительности используемых лазерных импульсов. К концу 80-х годов эта техника широко использовалась для бесконтактных измерений напряжений в чипах на основе GaAs с чувствительностью ~0.1 мВ/ $\sqrt{\Gamma \mu}$ [95]. Первые отражательные эксперименты с помощью техники электрооптического стробирования были выполнены в [83, 96]⁸ практически одновременно с нашей работой [A 45]. Обнаруженный сигнал в GaAs, который наблюдался как в схеме «на просвет» на субнаносекундной временной шкале, так и в схеме «на отражение» на субпикосекундных временах, авторы [83, 96] связывали со «встроенным» приповерхностным полем E_S . Отметим, что электрохимические измерения указывали на поверхностный потенциал 0.8 эВ [83], что, предполагая глубину проникновения в сотни ангстрем, должно давать значения E_S в сотни киловольт на сантиметр. Субпикосекундная динамика отражательного поляризационного сигнала была отнесена к быстрому транспорту носителей в области пространственно-разделенного заряда, в которую инжектировалась фотовозбужденная ЭДП [83, 84].

Следует отметить, что применение фемтосекундной лазерной техники в 90-х годах выявило очень интересные возможности приповерхностных «встроенных» полей. Оказалось, что фотоинжекция ЭДП в область поля E_S в полупроводниках группы A_3B_5 (GaAs, InAs, InP и др.) выступает:

- во-первых, простым методом генерации электромагнитных терагерцовых волн [97, 98]. В процессе фемтосекундного возбуждения, фотоиндуцированные электроны и дырки быстро разделяются «встроенным» полем, которое затем ими же эффективно экранируется [99], что приводит к излучению короткого электромагнитного видеоимпульса.
- Во-вторых, эффективным способом возбуждения когерентных осцилляций продольных фононов [100, 101], что перспективно для эффективной генерации гиперзвуковых и, возможно, терагерцовых звуковых волн.

⁸При этом на образец падал циркулярно поляризованный пучок зондирования, который после отражения разделялся поляризационным кубиком и преобразовывался в разностный сигнал пары сбалансированных фотодетекторов [96]. Отметим, что данная техника чувствительна к той же величине, что и используемая в настоящей работе техника поляриметрии (§ 1.1) — разности коэффициентов отражения пары линейно поляризованных нормальных волн.

Заключение к Главе 3

Таким образом, исследованный в настоящей работе поляризационный эффект на отражение в GaAs, на наш взгляд, более естественно связать с эффектом поверхности, а именно — со «встроенным» полем. Заметим, что этот эффект имитирует свойство взаимности (см. раздел 3.3.3), присущее эффектам пространственной дисперсии первого порядка. Модель нелокального отклика требует весьма сильных предположений, которые, на наш взгляд, требуют отдельного обоснования (см. раздел 3.4.1).

Отметим, что с появлением фемтосекундных лазеров разработанная в настоящей работе техника высокочувствительной поляриметрии «на отражение» с временным разрешением получила дальнейшее развитие во второй половине 90-х годов для нелинейной отражательной спектроскопии полупроводников [102] и металлов [103, 104], в том числе на основе обратного эффекта Фарадея и оптического эффекта Керра [105].

Основные результаты Главы 3 состоят в следующем:

- Экспериментально исследован эффект поворота плоскости поляризации света при нормальном отражении от оптически возбужденного полупроводника симметрии 43m; измерения выполнены для плоскопараллельных пластин GaAs, ориентированных по оси [001], методом «возбуждение—зондирование» с пикосекундным временным разрешением н длинах волн 532 и 550 нм. Показано, что эффект чувствителен к ориентации образца в его плоскости с характерной угловой зависимостью соs2*φ*, где *φ*=∠[100], **E** — вектор поля падающего света, и его знак не меняется при переходе к другой поверхности образца. Типичный угол поворота плоскости поляризации составил ~10 мкрад, время жизни поляризационного эффекта — ~300 пс.
- Установлено, что наблюдаемый поляризационный эффект связан с фотовозбужденной ЭДП плотностью 10¹⁹-10²⁰ см⁻³.
- 3. Показано, что при многократном (~10⁷) воздействии на образец пикосекундными импульсами с плотностью энергии ~10 мДж/см² отражательный поляризационный эффект меняет знак и возрастает на порядок величины. Все остальные наблюдаемые особенности данного эффекта сохраняются.

 Предложена интерпретация наблюдаемого отражательного поляризационного эффекта как электрооптического эффекта во «встроенном» приповерхностном поле GaAs, которое глубоко модулируется фотовозбужденной ЭДП.

Таким образом, отражательная поляризационная спектроскопия с высоким временным разрешением по методу «возбуждение—зондирование» может служить эффективным инструментом для исследования анизотропных свойств приповерхностных слоев полупроводников и металлов.

Глава 4 ПИКОСЕКУНДНАЯ ОПТОАКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Введение

Привлекательными выглядят перспективы применения сверхкоротких акустических импульсов, то есть гиперзвуковых импульсов, в различных областях науки и техники. Под гиперзвуком понимают упругие волны самого верхнего диапазона частот: от $\sim 1 \Gamma \Gamma$ ц и вплоть до максимальных частот акустических фононов $1-10 T \Gamma$ ц. Так, пространственная протяженность акустического импульса длительностью $\tau_a \approx 10^{-12}$ с составляет $L_a \approx c_a \tau_a \approx 5 \times 10^{-7}$ см = 50 Å, где c_a — скорость звука, и в твердом теле всего лишь на порядок величины превышает характерный размер ячейки кристаллической решетки, что представляет принципиальный интерес для акустической спектроскопии и диагностики. Следовательно, с фундаментальной точки зрения взаимодействие сверхкоротких акустических импульсов с конденсированными средами позволяет исследовать процессы в предельно широкой полосе частот как в фононной подсистеме среды, так и разнообразные явления, где существенна роль взаимодействия фононной и электронной подсистем. Действительно, в последнее время большое внимание уделяется исследованию возможностей сверхкоротких упругих импульсов для диагностики как традиционных объектов исследования — металлов и полупроводников, так и разнообразных новых материалов — наноструктур, сверхпроводников, проводящих полимеров и т.д. Более того, продвижение вверх по частотам звука приближает нас к «рабочей» области частот таких зарекомендовавших себя методов, как спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света и спектроскопия рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, а также развиваемых в последнее время методам терагерцовой спектроскопии.

В пикосекундной оптоакустике одной из ключевых проблем оказывается разработка адекватных методов измерения длительности и формы гиперзвуковых импульсов. Использование пикосекундных и фемтосекундных лазерных импульсов для возбуждения и регистрации импульсов гиперзвука позволяет разработать уникальные по временному разрешению и чувствительности системы, что, очевидно, служит основой методов лазерной гиперзвуковой спектроскопии. В то же время отметим, что число экспериментальных работ, опубликованных по лазерной пикосекундной оптоакустике за 90-е годы, более чем скромно — порядка десяти и все они выполнены в нескольких известных лабораториях США, Японии и Западной Европы. По-видимому, это свидетельствует о том, что пикосекундная оптоакустика — весьма трудоемкая и сложная область с точки зрения эксперимента.

Оптическое возбуждение звуковых импульсов в твердом теле было экспериментально реализовано практически сразу после создания лазеров. С помощью рубинового лазера Уайту [106] удалось осуществить термоупругое возбуждение акустических импульсов с длительностью порядка десятков микросекунд. В 80-е годы лазерная оптоакустика сформировалась в мощный спектроскопический инструмент, позволяющий регистрировать слабое оптическое поглощение среды на уровне до 10⁻¹⁰ см⁻¹ [107] с помощью детектирования акустического импульса. Возможность оптического детектирования сверхкоротких акустических импульсов впервые была продемонстрирована в 1984 г. [108], где импульсы звука длительностью ~100 пс регистрировались по изменению коэффициента отражения тонких пленок за счет фотоупругого эффекта, давая последовательность затухающих эхо-сигналов, скоррелированных со временем прохождения звука по толщине пленок. Основное преимущество оптического метода регистрации сверхкоротких акустических импульсов, основанного на корреляционном методе «возбуждение—зондирование», перед другими, например электрическими [109], состоит в том, что он не требует широкополосного приемного тракта и его временное разрешение принципиально ограничено только длительностью лазерных импульсов. Впоследствии данный метод регистрации акустических импульсов, основанный на измерении коэффициента отражения образца, стал широко использоваться для измерения толщин пленок, скорости звука и его затухания, а также параметров различных интерфейсов. В лучших экспериментах данным методом удается регистрировать звуковые волны в твердых телах со спектром шириной в сотни гигагерц [110, 111].

Более прямой метод оптической регистрации акустических импульсов предполагает измерение смещения поверхности образца, что может быть сделано с помощью дефлекционных или интерференционных методов. Остановимся подробнее на дефлекционном методе, основанном на измерении отклонения пробного пучка, отраженного от деформированной поверхности образца (см. § 1.2). Первая дефлекционная схема была использована Боккара с соавторами для диагностики термоупругой деформации приповерхностных слоев образца [33]. Для оптического возбуждения использовалось излучение непрерывного гелий-неонового лазера. Было исследовано распределение деформации по поверхности для различных типов поглощающих материалов. Отметим, что чувствительность дефлекционной схемы ограничивалась флуктуациями диаграммы направленности излучения лазера и составила 0.4 пм/Гц √Гц.

По-видимому, первые эксперименты, сочетающие дефлекционный метод и пикосекундные импульсы, были выполнены в 1988 г. Розенбергом [38], где исследовался динамический отклик поверхности кристалла Si. В дефлекционной схеме «возбуждение—зондирование» применялся синхронно-накачиваемый лазер на красителе с длиной волны 600 нм и длительностью импульса 1 пс. При плотности энергии возбуждения на поверхности кристалла ~ $0.5 \,\mathrm{M}\,\mathrm{J}\,\mathrm{ж}/\mathrm{cM}^2$ с помощью корреляционной методики была получена зависимость деформации поверхности Si от времени с разрешением в единицы пикосекунд. Максимальное смещение поверхности было на уровне ~ $0.5 \,\mathrm{\AA}$, а чувствительность к нему составила 1.5 пм/ $\sqrt{\Gamma}$ ц.

Исследование пикосекундных акустических колебаний в тонких пленках Cr и Mo проведено Райтом и Кавашимой [112]. Эксперименты проведены с использованием дефлекционной схемы, аналогичной вышеуказанной, но с более высокими частотами детектирования. Увеличение частоты детектирования до 5 МГц позволило поднять чувствительность к смещению поверхности до $0.15 \text{ пм}/\sqrt{\Gamma \mu}$ при временном разрешении несколько пикосекунд. Чувствительность дефлекционной схемы определялась минимальной регистрируемой величиной изменения относительной интенсивности света и была близка к пределу дробовых шумов фототока. Максимальное смещение поверхности составило 3 пм.

Последние две работы в представленном выше кратком обзоре послужили нам отправной точкой для разработки в 1995 г. нашего метода дефлекционных измерений (см. § 1.2 и 2.3), использованного для регистрации гиперзвуковых импульсов. Важ-

ной отличительной чертой разработанного метода измерений от цитированных выше работ является то, что зондирование и возбуждение поверхности исследуемого образца — в нашем случае пластинки полупроводника — проводиться с противоположных сторон как, например, в [59] для измерения наносекундных акустических импульсов в Si с помощью широкополосной системы фоторегистрации. При этом акустический импульс, возбуждаемый у передней грани образца, распространяется по исследуемой пластинке и по достижении задней грани деформирует ее, что и регистрируется в пробном канале. Такой метод позволяет избавиться от оптического взаимодействия пучка возбуждения и зондирования на поверхности образца, возникающего, например, через возмущение коэффициента отражения при возбуждении и зондировании одной и той же поверхности образца. Такое оптическое взаимодействие пучков возбуждения и зондирования на поверхности образца способно дать дефлекционный сигнал, который не связан собственно со смещением поверхности образца [38]. Этот дефлекционный сигнал сильно затрудняет или делает вообще невозможным корректные акустические измерения при возбуждении и зондировании одной поверхности образца. Причины появления такого сигнала обсуждаются в разделе 1.2.1.

Разработанная нами система фоторегистрации (§ 2.2) позволяет измерять малые лазерно-наведенные смещения поверхности твердого тела с чувствительностью ~ 0.1 пм/ $\sqrt{\Gamma_{\rm U}}$ и с пикосекундным временным разрешением (§ 2.3). Мы применили эту систему фоторегистрации для исследования механизмов генерации и распространения гиперзвука в полупроводниках. Существенно, что нам удалось научиться измерять *форму* гиперзвуковых импульсов с высоким соотношением сигнал—шум при том, что смещения поверхности весьма малы — не более 10 пм. Такой методический результат значительно превосходит достигнутые соотношения сигнал—шум в лучших известных нам дефлекционных динамических измерениях, что открывает возможность выполнять спектроскопический анализ *по форме* импульсов гиперзвука. Последнее включает в себя определение механизма и деталей лазерного возбуждения импульса гиперзвука и выяснение особенностей его распространения. В данной главе проведено моделирование профилей импульсов гиперзвука в рамках известной теории В.Э. Гусева и выполнено их сопоставление с экспериментально измеренными. Таким

образом в настоящей работе реализован метод лазерной гиперзвуковой спектроскопии.

Отметим, что в последние годы в пикосекундной оптоакустике стали применяться фемтосекундные лазеры, что фактически снимает ограничение на временное разрешение, задаваемое длительностью лазерного импульса, и обеспечивает «мгновенное» фотовозбуждение на временной шкале движений решетки. Наряду с дефлекционным методом зондирования поверхности твердого тела, движущейся за счет возбуждения звуковых волн, применяются интерференционные методы, позволяющие регистрировать амплитуду и фазу смещения поверхности образца. Так, с применением интерферометрии с высоким временным разрешением [113], удалось оценить коэффициент амбиполярной диффузии фотовозбужденной ЭДП в GaAs [114], в том числе и на основе подходов, развитых в настоящей работе. Заметим, что отношение сигнал—шум при измерении формы импульса гиперзвука в [114] существенно ниже, реализованного в настоящей работе.

Отдельное место в настоящей главе занимает вопрос о сверхзвуковом движении неравновесной электронно-дырочной плазмы (ЭДП). Этот классический вопрос физики твердого тела может быть сформулирован так: может ли коллектив электронов в твердом теле быть ускоренным до скоростей выше звуковых? Эта проблема так называемого «звукового барьера» активно обсуждалась в 80-е годы, обзору работ в этой области посвящен следующий раздел. В настоящей работе дан положительный ответ на вопрос о возможности сверхзвукового движения ЭДП в полупроводнике при комнатной температуре.

Таким образом, исследования, которым посвящена настоящая глава, имели следующие цели:

1. Экспериментально исследовать форму акустических импульсов, возбуждаемых пикосекундными оптическими импульсами в монокристаллах Ge, Si и GaAs и особенности их распространения.

2. Путем сопоставления теории с экспериментом определить механизмы генерации гиперзвуковых акустических импульсов в полупроводниках и факторы, влияющие на длительность и форму регистрируемых оптоакустических импульсов.

3. Исследовать вопрос о возможности сверхзвукового расширения полупроводниковой ЭДП, возбужденной пикосекундным оптическим импульсом, при комнатной температуре.

§ 4.1 посвящен литературному обзору по вопросам о сверхзвуковом движении свободных носителей заряда в полупроводниках.

В § 4.2 рассмотрены механизмы генерации акустических импульсов, возбуждаемых короткими лазерными импульсами (~100 пс). Учтены эффекты дифракции и поглощения гиперзвука. Проведен анализ возможности наблюдения сверхзвукового расширения фотовозбужденной электронно-дырочной плазмы в монокристаллах Si, Ge и GaAs.

§ 4.3 содержит результаты экспериментов по регистрации оптоакустического и отражательного отклика поверхности в пластинах Ge, Si и GaAs. Исследованы эффекты, связанные как с возбуждением акустического импульса, так и с его распространением (дифракция, затухание). Показано, что механизм оптоакустического отклика в кристалле Ge имеет нетепловую природу. Представлен метод измерения профиля импульсов гиперзвука в области возбуждения.

В § 4.4 приведены результаты компьютерного моделирования профилей гиперзвуковых импульсов со спектром в диапазоне 0.1–10 ГГц с учетом теплового и электронно-деформационного механизмов возбуждения гиперзвука, а также его дифракции и поглощения. Сопоставление модельных расчетов с экспериментальными результатами позволило сделать вывод о механизме возбуждения импульсов гиперзвука в Si и Ge и выяснить особенности их распространения. Из результатов анализа измеренных профилей гиперзвука следует, что ЭДП в монокристалле Ge, возбужденная оптическим импульсом длительностью ~100 пс, расширяется со сверхзвуковой скоростью.

В данной главе представлены результаты, опубликованные в основном в [A 4, 5, 9, 15, 18, 19].

§ 4.1 Диагностика динамики фотовозбужденной электронно-дырочной плазмы (обзор)

Взаимодействие носителей заряда и акустических волн — классическая задача физики конденсированных состояний. Ряд существенных вопросов связан с направленным движением носителей заряда с дозвуковой или сверхзвуковой скоростями. В обоих случаях ожидается сильное обратное влияние возбуждаемых носителями акустических волн, например за счет электронно-деформационного взаимодействия, на движение носителей. Возникает вопрос: можно ли ускорить коллектив свободных носителей в твердом теле до сверхзвуковой скорости, то есть может ли он преодолеть звуковой барьер? С начала 80-х годов этот вопрос активно обсуждался в основном в связи с динамикой электронно-дырочных капель в Ge и Si при температуре жидкого гелия (подробно эти работы обсуждаются ниже). Электронно-дырочные капли представляют собой уникальный объект для исследования самых разнообразных эффектов взаимодействия электронной и фононной подсистем твердого тела. Отметим, что все попытки ускорить электронно-дырочные капли до сверхзвуковой скорости не удались. Также в 80-е годы был выполнен ряд гелиевых экспериментов в целом ряде полупроводников и структурах на их основе, из которых следовали противоречивые выводы относительно наличия «звукового барьера» для движения неравновесной ЭДП. Таким образом оставалось неясным — возможно ли направленное движение носителей в твердом теле со скоростью выше звуковой. Ниже приведен обзор основных работ по данному вопросу. Отметим, что первой работой, стимулирующей тщательные экспериментальные измерения, была, по-видимому, публикация [115]. В этой работе, посвященной критическому анализу опубликованных ранее различными авторами спектров люминесценции и поглощения фотовозбужденной ЭДП в ряде кристаллов, давался новый взгляд на проведенные измерения и их интерпретацию. Подчеркивалась существенная роль дрейфового движения носителей и отмечалась возможность дрейфовых скоростей вплоть до фермиевских ($\sim 10^7 \, {\rm cm/c}$).

Прежде всего коснемся экспериментальных методов, использованных для определения скорости движения ЭДП. Отметим, что все эксперименты проводились при низких температурах — не более 10 К, чтобы подавить процессы рассеяния носителей на тепловых фононах. Фотоиндуцированная ЭДП при таких температурах вырождалась в электронно-дырочную ферми-жидкость, дробясь при этом на капли размером порядка 1 мкм, что приводило к гидродинамическому режиму движения. Возбуждение неравновесной ЭДП всегда проводилось оптически, при котором поглощенный фотон возбуждения порождал электронно-дырочную пару у поверхности образца. Затем фотовозбужденная ЭДП двигалась вглубь образца, характеристики ее движения зондировались рядом методов. Наиболее удачные методы основаны на регистрации спонтанного комбинационного рассеяния неравновесных носителей с высоким временным разрешением [116, 117] или на детектировании рекомбинационного излучения ЭДП [118].

Начнем с классических работ группы Вольфа, выполнившей в начале 80-х годов несколько блестящих экспериментов по диагностике дрейфового движения электронно-дырочных капель в чистых монокристаллах Ge и Si [119, 120]. Для достижения дрейфового режима электронейтральных капель авторы прикладывали к образцу неоднородное механическое напряжение, создавая «уклон» ширины запрещенной зоны вдоль траектории движения капель. За счет градиента ширины запрещенной зоны dE_g/dx капли «скатывались» в место минимума $E_g(x)$ в толще образца, достигаемого на расстоянии в десятки микрон от поверхности возбуждения. Таким образом, к ЭДП в виде капель прикладывалась сила, обеспечивающая дрейфовое движение, которая соответствовала эквивалентному электрическому полю $edE_q/dx \sim l B/cm$. Такой относительно небольшой дрейфовой силы было вполне достаточно, чтобы ускорить капли до скоростей порядка звуковых, поскольку время рассеяния носителей при гелиевых температурах очень велико — до 10 нс, а, следовательно, подвижность очень высока ~10⁶ см²/В с. Для визуализации пространственного распределения ЭДП измерялось очень низкоинтенсивное рекомбинационное излучение ЭДП с пространственным разрешением, что давало изображение трека движения ЭДП. Временное разрешение достигалось за счет применения импульсной модуляции пучка возбуждения (пучок аргонового лазера прерывался акустооптическим модулятором с большой скважностью) и измерения времени задержки появления люминесценции электроннодырочных пар на заданном расстоянии от поверхности образца. После тщательных измерений подвижности и различных калибровок авторы пришли к выводу, что они не могут ускорить электронно-дырочные капли до скорости выше скорости звука, но, однако, могут вплотную подойти к ней. Таким образом, было экспериментально установлено наличие «звукового барьера» для движения сильно охлажденной ЭДП.

К аналогичному выводу о невозможности ускорения электронно-дырочных капель выше скорости звука пришли Кукушкин и Кулаковский в независимых экспериментах, выполненных в монокристалле Ge [121]. Эти авторы выполнили фотогальваномагнитные и спектральные измерения в образце Ge при температурах ниже 2.2 K в условиях неоднородного сжатия образца. Неоднородное сжатие образца давало движущую силу порядка 1-10 мэВ/мм, в поле которой дрейфовали электронно-дырочные капли. При увеличении движущей силы до 10 мэВ/мм капли разрушались на свободные экситоны, что регистрировалось по спектрам люминесценции ЭДП, и, в свою очередь, экситоны распадались на свободные электроны и дырки, что регистрировалось по импульсу тока в цепи с образцом. Авторы пришли к выводу, что величина указанной силы соответствует ускорению капель до околозвуковых скоростей. Наличие звукового барьера для электронно-дырочных капель авторы связывают с возможным разогревом капель и их испарением (капли испаряются при T~20 K) и со сплющиванием капель при приближении их скорости к звуковой.

Обсудим вопрос — с чем может быть связан так называемый «звуковой барьер». Имеется значительное число теоретических работ, в которых приводятся весьма обоснованные аргументы как в пользу наличия «звукового барьера», так и против него. Все предложенные модели учитывают различные эффекты взаимодействия электронов и фононов. По-видимому, первый систематический расчет сил трения электроннодырочных капель о решетку был сделан Дьяконовым и Субашиевым [122]. Кратко обсудим эффекты, приводящие к торможению ЭДП. Прежде всего отметим, что электрон, движущийся со скоростью звука и выше, согласно закону сохранения энергии и импульса, должен испустить акустический фонон и, тем самым, потерять свою скорость. Заметим, что такой эффект должен охлаждать ЭДП за счет энергии, уносимой излученными фононами. Однако, испускаемый фонон равновероятно излучается с любым направлением волнового вектора, то есть он тепловой, следовательно, как полагают авторы [118], торможение капель за счет испускания тепловых фононов не эффективно и не может объяснить звуковой барьер. Разогрев капли и падение за счет этого ее подвижности (время рассеяния импульса падает на порядок величины при увеличении температуры выше 4 К) маловероятны, поскольку контроль температуры капель велся по спектру люминесценции, да и согласно указанному выше замечанию капля должна остывать при фононной эмиссии. Как далее рассуждают авторы [118], наиболее вероятная причина торможения капель — направленное черенковское излучение акустических фононов [122]. Действительно, электронно-дырочная капля деформирует решетку в месте своей локализации за счет электронно-деформационного взаимодействия. При этом эффективная масса капли возрастает аналогично тому, как это имеет место при поляронном эффекте. При движении капли со сверхзвуковой скоростью движущаяся деформация может оторваться от капли в виде импульса звука, тем самым, затормаживая каплю за счет импульса отдачи. Причем черенковское излучение такого типа предсказывалось и при дозвуковом, но ускоренном движении коллектива носителей [122]. Отметим, что речь идет об излучении фононов каплей как целого.

Перейдем к обзору экспериментов, связанных с вопросом о звуковом барьере, выполненных с использованием методов спонтанного комбинационного рассеяния света. В работе [116] измерялись спектры спонтанного комбинационного рассеяния кристалла GaAs при возбуждении ~ 20 пс лазерными импульсами при температуре образца около 20 К. Измерялись резонансные спектры рассеяния в области до 400 см⁻¹ при концентрации ЭДП $10^{17}-10^{18}$ см⁻³, индуцированные пучком возбуждения. Для этого использовалась техника «возбуждение—зондирование» при нулевой задержке импульсов возбуждения и зондирования. Авторы провели калибровочные эксперименты, в которых по положению линии коллективных возбуждений плазмы, а точнее по частоте дублета плазмон-LO-фононной моды, определялась концентрация носителей. Затем измерялись одночастичные спектры рассеяния, связанные с переходами носителей заряда из связанных состояний в свободные. Одночастичные спектры представляли собой широкие линии (~ 300 см⁻¹) с нулевой центральной частотой, обладающие заметной асимметрией. Из асимметричной относительно нулевой частоть формы линии выделялась компонента, отвечающая допплеровскому сдвигу частоты, связанному с движением ЭДП. Таким образом была получена весьма высокая оценка скорости движения ЭДП — порядка фермиевской (~10⁷ см/с). Поскольку форма линии и при учете допплеровского сдвига осталась асимметричной, авторы пришли к выводу, что в их экспериментальных условиях ЭДП — неравновесная. Воздержимся от дальнейшего анализа этих результатов с точки зрения вопроса о звуковом барьере, поскольку выполненный эксперимент и его интерпретация не позволяют сделать определенные выводы ни о режиме движения ЭДП (диффузионный или гидродинамический, также, например, не ясно, насколько вырождена ЭДП и пр.), ни о величине скорости расширения ЭДП.

В продолжение исследований динамики ЭДП в прямозонных полупроводниках методом спонтанного комбинационного рассеяния света, в 1986 г. вышла работа [123], посвященная пикосекундным измерениям спектров рассеяния в многослойных структурах на основе тройного соединения AlGaAs. Основной результат данной работы: скорость дрейфа фотоиндуцированной ЭДП сравнима с фермиевской скоростью, а режим движения ЭДП — термодиффузионный. Этот вывод в первой своей части повторяет вывод предыдущей рассмотренной нами работы [116], в которой использовалась та же методика измерений. Основное отличие в методике эксперимента — измерялись спектры рассеяния в зависимости от времени задержки между пробным и возбуждающим импульсом. Таким образом, надежные эксперименты группы Вольфа в Si и Ge [119, 120], в которых измеряемый сигнал непосредственно был связан с движением ЭДП, указывали на наличие звукового барьера, а эксперименты в прямозонных полупроводниках типа GaAs, основанные на методе спонтанного комбинационного рассеяния, указывали, что ЭДП может двигаться со скоростями порядка фермиевских. Чтобы разрешить данное противоречие, авторы [123] выдвинули гипотезу: «Транспортные свойства в прямозонных полупроводниках имеют тенденцию к термодиффузионным, тогда как в непрямозонных - соответствуют модели фононного ветра... Почему это так — не известно, требуется дальнейшая теоретическая и экспериментальная работа». Заметим, что модель фононного ветра [119] подразумевает дрейфовое движение ЭДП за счет ее увлечения потоком фононов, скорость которого, очевидно, не может

превосходить скорость звука. В порядке дискуссии относительно приведенной цитаты отметим работу [124], в которой показано, что в прямозонных полупроводниках возможен транспорт энергии возбуждения без вовлечения движения свободных носителей. Речь идет о процессах переизлучения и перепоглощения энергии малоподвижными или неподвижными электронно-дырочными парами. Таким образом, движение возбуждения вглубь образца может быть не связано с макроскопическим перемещением носителей в пространстве. Это указывает на то, что корректный эксперимент по исследованию динамики движения ЭДП должен быть выполнен в непрямозонном полупроводнике, где излучательная рекомбинация пренебрежимо мала.

Наконец, Цен с соавтором предпринял еще одну попытку оценки скорости движения ЭДП в Si, по-видимому, чтобы отвергнуть или обосновать выдвинутую им же гипотезу [117]. Описанным в предыдущем абзаце методом измерялись спектры комбинационного рассеяния фотовозбужденной ЭДП от поверхности Si при 20-40 К. Полученный динамический сигнал моделировался в рамках диффузионной модели с учетом поверхностной рекомбинации. Заметим, что в кинетическое уравнение ЭДП добавлялся дрейфовый член, что, на наш взгляд, требует отдельного обоснования⁹. К сожалению, как признают сами авторы, их модель содержала избыточное число параметров при неизвестной скорости поверхностной рекомбинации, что не дало возможности сделать определенные выводы относительно скорости движения ЭДП. Их оценка дрейфовой скорости лежит в интервале $4 \times 10^5 - 1.5 \times 10^6$ см/с, накрывающем скорость звука в Si. Насколько мы знаем, это последняя по времени работа (1988 г.), в которой была сделана попытка получить экспериментальный ответ на вопрос о звуковом барьере. Касательно теоретических работ, стимулированных рассмотренными выше экспериментами, Гусевым анализировался ряд эффектов, связанных с испусканием движущимся фронтом ЭДП звуковых волн и их обратному влиянию на движение фронта ЭДП. Рассматривались случаи синхронного излучения звука (скорость фронта ЭДП равна скорости звука) [125], вынужденного испускания акустических фононов [126], а также эффекты рассогласования скоростей фронта ЭДП и звука. Было предсказано, что звуковой барьер для движения фронта ЭДП, возникающий

⁹Поскольку есть диффузионная и гидродинамическая модель движения ЭДП, а как модель может быть одновременно диффузионной и гидродинамической остается неясным.

за счет черенковского излучения фононов, может быть преодолим при учете акустической нелинейности [127]. В то же время отмечалось, что вынужденное излучение фононов может сильно тормозить сверхзвуковое движение фронта ЭДП [126].

Таким образом, вопрос о наличии звукового барьера для направленного движения неравновесной ЭДП оставался открытым, поскольку одни данные указывали на его наличие, а другие — на его отсутствие. Для прояснения этого вопроса необходим метод оценки скорости ЭДП, который был бы чувствителен к отличию скорости ее движения от звуковой. Следовательно, речь не идет о повышении точности измерений, а о методе, в который была бы заложена скорость звука как параметр. Такую возможность дает оптоакустический метод — ниже мы покажем это подробно. Идея применения оптоакустического метода для оценки динамических свойств ЭДП принадлежит Гусеву, см., например, работу [128]. Оптоакустический метод будет весьма чувствителен к динамике фотовозбужденной ЭДП при условии, что реализуется электронно-деформационный механизм возбуждения звука, то есть когда короткий оптический импульс возбуждает ЭДП у поверхности образца, которая, в свою очередь, порождает звуковые волны. Действительно, любое динамическое неоднородное распределение свободных носителей в пространстве является источником акустических волн, возбужденных вследствие взаимодействия носителей и фононов. Измеряя время прихода акустических волн вдали от области возбуждения, можно получить информацию о движении источника этих звуковых волн, то есть о динамике фотовозбужденной ЭДП. Выше отмечалось, что корректный эксперимент по диагностике скорости расширения ЭДП должен быть выполнен в непрямозонном полупроводнике. Мы выбрали монокристаллы Ge и Si как детально исследованные полупроводники, в которых было убедительно продемонстрировано, что при температуре ниже 5 К ЭДП, существующая в виде капель электронно-дырочной жидкости, не ускоряется до сверхзвуковой скорости.

§ 4.2 Модель лазерного возбуждения и распространения гиперзвуковых акустических импульсов в полупроводниках

В этой части работы рассмотрены механизмы генерации акустических импульсов, возбуждаемых короткими лазерными импульсами (~100 пс) в рамках теории, разработанной В.Э. Гусевым в конце 80-х и начале 90-х годов. Данная теория конкретизирована для наших экспериментальных условий, в частности рассмотрена линейная одномерная задача возбуждения звука, поскольку в наших экспериментах глубина поглощения возбуждающего лазерного импульса света всегда много меньше размера пятна возбуждения, а плотность энергии сфокусированного импульса возбуждения невелика $\leq 0.1 \text{ мДж/см}^2$. Получены спектры импульсов механического смещения в гиперзвуковом импульсе. Учтены эффекты дифракции и поглощения гиперзвука. Проведен анализ возможности наблюдения сверхзвукового расширения фотовозбужденной ЭДП в монокристаллах Si и Ge. Результаты этой части работы использованы впоследствии для анализа профилей импульсов гиперзвука (§ 4.4), измеряемых в эксперименте.

4.2.1 Механизмы лазерного возбуждения сверхкоротких акустических импульсов

В неполярных полупроводниках, где нет пьезоэффекта, наиболее эффективны два механизма оптического возбуждения акустических импульсов. Это термоупругий и электронно-деформационный механизмы.

Термоупругий механизм проявляет себя следующим образом: нагрев приповерхностного слоя толщиной $\sim \alpha^{-1}$, где α — оптический коэффициент поглощения, приводит к нестационарным термоупругим напряжениям и возбуждению импульса деформации [129]. Сравнительная медленность процессов рассасывания тепла является причиной инерционности этого механизма.

Электронно-деформационный механизм возбуждения акустических импульсов тесно связан с понятием деформационного потенциала. Деформационный потенциал можно трактовать как изменение энергии свободного носителя заряда при единичной деформации (dV/V = 1). В свою очередь, свободный заряд деформирует вокруг себя кристаллическую решетку. Деформационный потенциал, отвечающий сумме деформационных потенциалов электрона и дырки, измеряют по изменению ширины запрещенной зоны при приложении давления. Типичная величина потенциала деформации *d* лежит в пределах 1–10 эВ, то есть порядка энергии химической связи. Электроннодеформационный или концентрационно-деформационный механизм возбуждения звука в ковалентном кристалле можно трактовать следующим образом. При межзонном поглощении света упругая энергия кристаллической решетки, вообще говоря, изменяется. Допустим, что часть связанных носителей переходит из связывающего состояния (валентный электрон) в анитсвязываеющее (свободный электрон), «разрыхляя» тем самым кристаллическую решетку. Этому случаю будет отвечать расширение кристалла (d > 0), что, например, реализуется в Ge. В Si ситуация обратная (d < 0), что означает сжатие кристалла при возбуждении электронно-дырочных пар. Таким образом, деформационный механизм включается мгновенно, то есть синхронно с фотовозбуждением электронно-дырочной пары, тогда как тепловой механизм характеризуется временной задержкой порядка 1 пс, необходимой для передачи кристаллической решетке избыточной энергии фотовозбужденной электронно-дырочной пары над энергетической щелью $h\nu-E_g$ и ее термализации. Первые указания на возможность электронно-деформационного механизма возбуждения звука при импульсном лазерном воздействии приведены в экспериментальных работах [108, 130]. При электронно-

деформационном механизме возбуждения соответствующая внешняя сила в волновом акустическом уравнении для смещений решетки в изотропном полупроводнике имеет вид [129]:

$$F_n \approx -\frac{d}{\rho} \frac{\partial n}{\partial z},$$
 (4.1)

где *n* — концентрация ЭДП, *ρ* — равновесная плотность вещества, *z* — пространственная координата вдоль нормали к поверхности образца.

Будем использовать одномерную модель возбуждения звука, поскольку в наших экспериментах (см. § 4.3) характерные глубины поглощения света, диффузии тепла и ЭДП меньше 1 мкм, а диаметр пучка возбуждения больше 20 мкм. Волновое уравнение, описывающее возбуждение плоских продольных акустических волн в полубесконечной однородной среде, имеет вид [129]:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - c_a^2 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial G}{\partial z}, \qquad (4.2)$$

где u — механическое смещение решетки кристалла в направление оси z, t — время, c_a — скорость продольного звука в направлении z. Функция G(z,t) имеет физический смысл компоненты σ_{zz} тензора напряжений σ_{ij} , из которой исключена чисто упругая часть, линейная по деформации. Другими словами, $\partial G/\partial z$ — плотность объемных сил, не связанных непосредственно с линейной упругостью материала. Условие отсутствия напряжений на механически свободной равномерно облучаемой поверхности z = 0 имеет вид:

$$-c_a^2 \frac{\partial u}{\partial z}\Big|_{z=0} = -\frac{1}{\rho}G.$$
(4.3)

Если воспользоваться преобразованиями Лапласа по координате и Фурье по времени:

$$\tilde{F}(\omega, z) = \int_{-\infty}^{\infty} F(t, z) \exp(i\omega t) dt , \qquad (4.4)$$

$$\hat{F}(\omega, p) = \int_0^\infty \tilde{F}(\omega, z) \exp(-pz) dz , \qquad (4.5)$$

а также условием излучения в полупространство $z \ge 0$, то смещение u, удовлетворяющее задаче (4.2), (4.3), вне области генерации звука можно записать в виде:

$$u = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{u}(\omega) \exp(-i\omega\tau) d\omega , \qquad (4.6)$$

здесь $\tau = t - (z/c_a)$ — время в сопровождающей системе координат. Частотный спектр смещения $\tilde{u}(\omega)$ в плоской акустической волне, распространяющейся от границы, можно представить в виде суммы волн, бегущих вглубь образца и к его поверхности с последующим отражением от нее [129]:

$$\tilde{u}(\omega) = -\frac{1}{2\rho c_a{}^2} \left[\hat{G}\left(\omega, i\frac{\omega}{c_a}\right) - \hat{G}\left(\omega, -i\frac{\omega}{c_a}\right) \right].$$
(4.7)

Согласно решению (4.6), (4.7) проблема определения спектрального состава $\tilde{u}(\omega)$, а затем и профиля $u(\tau)$ импульса смещения, сводится к нахождению пространственновременного спектра $\hat{G}(\omega, p)$ источников акустических волн. Следовательно, необходимо конкретизировать механизм акустического возбуждения. В случае, когда возбуждение звука инициируется термоупругими напряжениями, акустические источники могут быть описаны соотношением [129]:

$$G = G_T = K\beta T \tag{4.8}$$

где K — модуль всестороннего сжатия, β — коэффициент объемного расширения, T — приращение температуры среды.

Простейшее описание диффузионной теплопроводности, инициированной поглощением лазерного импульса интенсивностью I длительностью τ_L с огибающей $f(t/\tau_L)$, в однородной изотропной полубесконечной среде имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{(1-R)I\alpha}{\rho C} \exp(-\alpha z) f(t/\tau_L), \qquad (4.9)$$
$$\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0} = 0, \quad T|_{z\to\infty} = 0,$$

где χ — коэффициент температуропроводности, C — удельная теплоемкость при постоянном давлении, R — коэффициент отражения импульса возбуждения поверхностью образца, α — коэффициент поглощения света в образце.

С помощью формулы (4.7) решение задачи (4.9) дает спектр смещения в случае термоупругой генерации звука в виде [129]:

$$\hat{u}_T(\omega) = u_{0T} \frac{m_\chi \omega_\chi}{\omega_\chi + i\omega} \Big[\frac{\omega_\chi}{\omega^2 + m_\chi^2 \omega_\chi^2} + \frac{1}{\sqrt{-i\omega} (m_\chi \sqrt{\omega_\chi} + \sqrt{-i\omega})} \Big] \tilde{f}(\omega) , \qquad (4.10)$$

где $u_{0T} = -(1-R)K\beta I\tau_L/(C\rho^2 c_a^2)$ — характерное смещение, $\omega_{\chi} = c_a^2/\chi$ — характерная частота, на которой сравниваются волновые вектора звуковой и тепловой волн, $\tilde{f}(\omega)$ — спектр лазерного импульса, $m_{\chi} = \alpha \chi/c_a$ — отношение характерных времен ухода звука $1/(\alpha c_a)$ и тепла $1/(\alpha^2 \chi)$ из области поглощения света α^{-1} .

Если $m_{\chi} \ll 1$, что справедливо, например, для Ge при возбуждении на λ =1064 нм ($\chi = 0.35 \text{ см}^2/\text{c}$, $\alpha = 1.6 \times 10^4 \text{ см}^{-1}$, $c_a = 5.6 \times 10^5 \text{ см/c}$, $m_{\chi} \approx 0.01$), то спектр акустического импульса можно представить в виде:

$$\tilde{u}_T(\omega) = u_{0T} \frac{\omega_\alpha}{\omega^2 + \omega_\alpha^2} \tilde{f}(\omega), \qquad (4.11)$$

где частота $\omega_{\alpha} = \alpha c_a$ равна обратному времени пробега звуком области поглощения света. Очевидно, что при достаточно коротком лазерном импульсе $1/\tau_L \gg \omega_{\alpha}$ лоренцевый спектр (4.11) будет отвечать звуковому импульсу с экспоненциальным фронтом.

Теперь перейдем к рассмотрению возбуждения гиперзвука за счет электроннодеформационного механизма. Возбуждение звука в кристаллах может быть вызвано модуляцией концентрации свободных носителей заряда. Глубокая модуляция концентрации носителей может быть достигнута с помощью межзонного поглощения света, так как в этом случае одновременное рождение в данной точке пространства электрона и дырки не нарушает электронейтральности среды. Если при поглощении оптических квантов рождаются свободные носители с конечным временем жизни и, следовательно, термализация *всей* поглощенной световой энергии не является мгновенной, то наряду с термоупругим действует электронно-деформационный механизм возбуждения звука (см. формулы (4.1) и (4.2)):

$$G = G_T + G_n = K\beta T - dn, \qquad (4.12)$$

здесь d используется для суммарной константы деформационного потенциала электронов и дырок ($d = d^e + d^h$). Будем считать d скалярной величиной.

При характерных временах $\gtrsim 100$ пс можно считать, что возбуждающий фотон с энергией $h\nu_L$, превышающей ширину запрещенной зоны E_g рождает электроннодырочную пару с энергией E_g при мгновенным выделении энергии ($h\nu_L - E_g$) в нагрев кристаллической решетки на интересующей нас временной шкале. При этом ЭДП за счет процессов испускания оптических фононов и междолинного рассеяния локализуется вблизи экстремумов зон, разделенных оптической щелью E_g . Пространственновременная динамика концентрации неравновесной ЭДП n и температуры T описывается диффузионными уравнениями с соответствующими коэффициентами диффузии D и χ [129]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - \frac{n}{\tau_R} + \frac{(1-R)\alpha I \exp(-\alpha z) f(t/\tau_L)}{h\nu_L},\tag{4.13}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \left(1 - \frac{E_g}{h\nu_L}\right) \frac{(1 - R)\alpha I \exp(-\alpha z) f(t/\tau_L)}{\rho C},\tag{4.14}$$

$$D\frac{\partial n}{\partial z}\Big|_{z=0} = Sn\Big|_{z=0}, \quad \frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0} = 0; \quad n, T\Big|_{z\to\infty} = 0.$$
(4.15)

В уравнении для $n \tau_R$ обозначает время объемной рекомбинация ЭДП, а в граничном условии на фотовозбуждаемой поверхности для n учтена скорость поверхностной рекомбинации ЭДП S [129, 131]. В действительности на интересующей нас временной шкале 0.1–1 нс объемной рекомбинацией фотовозбужденной ЭДП можно пренебречь, поскольку для нелегированных монокристаллов Ge, Si и GaAs характерные времена линейной [86] и нелинейной рекомбинации при экспериментальных $n \sim 10^{18}$ см⁻³ значительно больше 1 нс. Оценим характерные времена нелинейной рекомбинации. Поскольку Ge и Si — непрямозонные полупроводники, бичастичная рекомбинация в них несущественна, поэтому основным каналом нелинейной рекомбинации является безызлучательная Оже-рекомбинация с характерным временем $\tau_A = (\gamma_A n^2)^{-1}$, здесь $\gamma = 2 \times 10^{-31}$ см⁶/с для Ge [132]. Для $n \sim 10^{18}$ см⁻³ имеем $\tau_A \approx 5$ мкс. В свою очередь, характерное время бичастичной рекомбинации в GaAs равно $\tau_B = (\gamma_B n)^{-1} \sim 30$ нс при $\gamma_B \approx 3 \times 10^{-11}$ см³/с, а τ_A еще больше [75]. Отметим, что квазиуровень Ферми фотовозбужденной ЭДП в Ge при $n = 10^{18}$ см⁻³ составляет 10 мэВ, что позволяет считать ЭДП невырожденной при комнатной температуре.

Уравнения (4.13) и (4.14) с граничными условиями (4.15) имеют решение в спектральной форме [129, 131], откуда следует алгебраические выражения для спектров акустического источника *G* (4.12) и механического смещения (4.7) вне области возбуждения звука, задаваемой максимальной из длин (α^{-1} , $\sqrt{D\tau_L}$). В случае электронно-деформационного механизма возбуждения звука из решения уравнения (4.13) для $\tau_R \to \infty^{10}$ имеем [129]:

$$\tilde{u}_n(\omega) = u_0 \frac{m_D \omega_D}{\omega_D + i\omega} \Big[\frac{\omega_D}{\omega^2 + m_D^2 \omega_D^2} + \frac{1}{(\sqrt{-i\omega} + \sqrt{\omega_s})(m_D \sqrt{\omega_D} + \sqrt{-i\omega})} \Big] \tilde{f}(\omega) , \quad (4.16)$$

здесь $u_0 = (1 - R)dI\tau_L/(h\nu_L\rho c_a^2)$ — характерное смещение, безразмерный параметр $m_D = \alpha D/c_a$ равен отношению времен ухода звука $1/(\alpha c_a)$ и свободно диффундирующих носителей $1/(\alpha^2 D)$ из области поглощения света α^{-1} , $\omega_D = c_a^2/D$ — характерная частота, на которой сравниваются волновые числа акустической и концентрационной волн, $\omega_s = S^2/D$. Если пренебречь поверхностной рекомбинацией ЭДП ($S \ll \alpha D$), то из выражения (4.16) видно, что спектр и, следовательно, временной профиль импульса определяются одним параметром образца — коэффициентом амбинолярной диффузии возбужденных носителей D, если считать, что α и c_a заранее известны. Для термоупругого механизма, действующего совместно с электронно-деформационным (уравнение (4.14)), решение приведено выше (см. формулу (4.10)) при $u_{0T} = -(1 - E_g/h\tau_L)(1 - R)K\beta I\tau_L/(C\rho^2 c_a^2)$. Заметим, что в используемых приближениях и при S=0 уравнения для динамики n (4.13) и T (4.14) и, соответственно, их решения (4.10), (4.16) идентичны, отличаясь только обозначениями.

 $^{^{10}}$ Для произвольного времени τ_R решение для механической деформации дается формулой (3.24) в [129].

Из формулы (4.12) следует, что отношение эффективности электронно-деформационного механизма к эффективности термоупругого по амплитуде равно $B = dn/K\beta T$. Если пренебречь диффузией n и T за время оптического воздействия τ_L , то есть полагая, что на временах порядка τ_L пространственные профили n и T задаются только глубиной поглощения света $n(z), T(z) \propto \exp(-\alpha z)$, то из уравнений для n (4.13) и T (4.14) следует:

$$B = \frac{d\rho C}{K\beta(h\nu_L - E_q)}.$$
(4.17)

Видно, что эффективность термоупругого механизма резко падает при уменьшении энергии возбуждения $h\nu_L$ к краю зоны E_g . При $h\nu_L=1.17$ эВ ($\lambda=1064$ нм), используя параметры Ge (см. Приложение), имеем $B \simeq 10$, то есть электронно-деформационный механизм лазерного возбуждения звука эффективнее термоупругого по энергии на два порядка величины (B^2). Ниже мы покажем, что наши эксперименты согласуются с этой оценкой (см. разделы 4.3.3 и 4.4.3).

Решение волнового уравнения (4.2) с граничным условием (4.3), где акустический источник дается (4.1) и (4.13), может быть найдено аналитически для предельно короткого импульса возбуждения $\tau_L \rightarrow 0$ [114]:

$$U(\theta) \propto \begin{cases} \frac{1}{m_D - 1} \left\{ \frac{m_D^2}{m_D + 1} e^{\theta/m_D} - \frac{1}{2} e^{\theta} \right\}, \ \theta < 0 \\ \frac{1}{m_D + 1} \left\{ \frac{m_D}{m_D - 1} [m_D e^{\theta/m_D} erfc(\sqrt{\theta/m_D}) - e^{m_D \theta} erfc(\sqrt{m_D \theta})] + \frac{1}{2} e^{-\theta} \right\}, \ \theta > 0, \end{cases}$$
(4.18)

где $\theta = \alpha c_a (t - \frac{z}{c_a})$ — нормированное время, а erfc — функция ошибок. Профиль акустического импульса в случае термоупругого механизма (формула (4.8) и уравнение (4.9)) дается точно такой же формулой, но с заменой $m_D \to m_{\chi}$. Это аналитическое решение мы использовали для проверки компьютерного моделирования профилей гиперзвуковых импульсов (см. раздел 4.4.1) при $\tau_L \to 0$, проводимого путем преобразования Фурье найденных спектров смещения.

Аналогично выражению (4.16), используя (4.12) и решение задачи (4.13), (4.15), несложно получить спектр смещения фотовозбужденной поверхности (*z*=0), который дается вторым слагаемым в (4.7), отвечающим бегущей к поверхности образца волне:

$$\tilde{u}_{n}(\omega) = \frac{u_{0}m_{D}\omega_{D}(i\omega)}{2(\omega_{D}(\omega_{R}-i\omega)+\omega^{2})} \Big[\frac{\omega_{D}}{i\omega(m_{D}\omega_{D}-i\omega)} + \frac{1}{\sqrt{\omega_{R}-i\omega}(m_{D}\sqrt{\omega_{D}}+\sqrt{-i\omega})}\Big]\tilde{f}(\omega), (4.19)$$

где мы учли объемную рекомбинацию $\omega_R = 1/\tau_R$ и пренебрегли поверхностной рекомбинацией ЭДП. Это выражение понадобиться нам для анализа экспериментов по измерению акустического сигнала на фотовозбужденной поверхности Ge (см. раздел 4.4.4). Аналогично, для предельно короткого импульса возбуждения $\tau_L \rightarrow 0$ имеется аналитическое решение, соответствующее (4.19) [114]:

$$U(\theta) \propto \frac{M}{M-1} (e^{-\theta/M} - e^{-\theta}), \qquad M = \tau_R \alpha c_a.$$
(4.20)

В экспериментах, описанных ниже (§ 4.3), с помощью фотодефлекционной техники измеряется временной профиль смещения поверхности образца, вызванного акустическими импульсами. Используя обратное преобразование Фурье спектров акустического импульса (формулы (4.10), (4.16)), мы получали его временной профиль для сопоставления результатов теории с экспериментом (§ 4.4).

Отметим, что описание процессов диффузии свободных носителей и тепла уравнениями (4.13) и (4.14) не учитывает зависимость параметров образца (коэффициенты диффузии, теплоемкость и пр.) от изменения температуры и концентрации свободных носителей, обратное влияние фотоиндуцированных нагрева и ЭДП на коэффициент оптического поглощения, который становится функцией координаты, термоиндуцированный дрейф носителей, а также воздействие генерируемых акустических волн на движение носителей. В то же время, в наших экспериментах зависимость от интенсивности возбуждения была линейной (см. раздел 4.3.2), нагрев поверхности образца лазерным импульсом не превышал нескольких градусов, а концентрация фотовозбужденной ЭДП была весьма умеренной $n \sim 10^{18}$ см⁻³ (см. таблицу 2 в разделе 4.2.3). При такой n коэффициент поглощения на свободных носителях в Ge пренебрежимо мал ~6 см⁻¹ [133]. Таким образом, перечисленные выше нелинейные эффекты в наших экспериментальных условиях несущественны.

4.2.2 Особенности распространения гиперзвука в кристаллах

В этом разделе мы остановимся на особенностях распространения гиперзвуковых импульсов в полупроводниках, имея в виду процессы дифракции и поглощения. Это нам понадобиться в дальнейшем при анализе экспериментальных результатов. Спектр гиперзвукового импульса весьма широк (0.1–5 ГГц) и в процессе распространения мы учтем дифракцию и затухание каждой компоненты спектра акустического импульса. Решение задачи дифракции для гауссового пучка в параболическом приближении дает [134]:

$$\tilde{U}_{3D}(\omega, r, z) = \tilde{U}_{1D} \frac{1}{1 + iz/L_{dif}} \exp\left(-\frac{r^2}{a^2(1 + iz/L_{dif})}\right),$$
(4.21)

здесь r — расстояние точки измерения от оси, a — радиус акустического пучка при z=0 на уровне 1/e, $L_{dif}=\omega a^2/2c_a$ — дифракционная длина. Очевидно, что при оптическом возбуждении звука поперечные профили мощности пучка возбуждения и акустического смещения совпадают, то есть $a=d_p/2\sqrt{\ln 2}$, где d_p — диаметр пучка возбуждения на полувысоте.

Нужно отметить, что формула (4.21), строго говоря, применима только в квазиоптическом приближении [134], то есть при $\lambda \ll 2a$, где $\lambda = c_a/f$ — длина акустической волны. В наших экспериментальных условиях спектр гиперзвука имеет максимум на частоте $f \approx 1$ ГГц, что соответствует $\lambda \approx 5$ мкм, и $2a \approx 50$ мкм. Поэтому условие для квазиоптического приближения хорошо выполняется для частот $f \ge 1$ ГГц. Для частот ниже 1 ГГц квазиоптическое приближение может быть не вполне адекватно.

Для проверки адекватности квазиоптического приближения использовался также расчет дифракции гауссового акустического пучка $U(\rho)$ с помощью интеграла Кирх-гофа [134, 135]:

$$U(r,z) = \frac{k}{2i} \int U(\rho) \frac{\exp(ikr')}{r'} \left(1 + \cos\alpha(1 - \frac{1}{ikr'})\right) \cos\alpha \, d\rho d\varphi, \tag{4.22}$$

где $r'^2 = (r - \rho)^2 + z^2$ и соз $\alpha = z/r'$. В интеграл Кирхгофа добавлен множитель соз α для учета векторного характера продольных акустических волн. Забегая вперед, отметим, что для модельных акустических импульсов с характерным спектром в диапазоне 0.1–5 ГГц (см. раздел 4.4.2) мы не нашли заметных отклонений решения задачи дифракции в квазиоптическом приближении от решения на основе интеграла Кирхгофа во всем возможном диапазоне экспериментальных параметров $d_p, z \ge 10$ мкм.

Спектральные компоненты акустического импульса при распространении в среде поглощаются по закону [129] $U(\omega, z) = U(\omega, 0) \exp(-\gamma \omega^2 z/4\pi^2)$, где $\gamma \omega^2/4\pi^2 -$ коэф-фициент поглощения звука с частотой ω . Для Ge γ =2.76 см⁻¹ГГц⁻² [136], для Si γ =0.75 см⁻¹ГГц⁻² [136]. При z=100 мкм и ω =2 π ГГц имеем $\exp(-\gamma \omega^2 z/4\pi^2)$ =0.97, то есть поглощение гиперзвука на расстояниях ~100 мкм незначительно.

4.2.3 Анализ процессов поверхностного фотовозбуждения

Как было показано выше, на возбуждение звука в полупроводниках оказывают влияние процессы диффузии и рекомбинации ЭДП, а также термодиффузии в области фотовозбуждения. Для получения дополнительной информации об этих процессах нами измерялась динамика изменения коэффициента отражения фотовозбужденной поверхности образца δR (см. раздел 4.3.4). В сигнал δR могут давать вклад фотовозбужденные носители (см. уравнение (4.13)), нагрев поверхности (см. уравнение (4.14)), а также эффект фотоупругости. Рассмотрим эти вклады по отдельности.

Решение диффузионной задачи для концентрации ЭДП n(t, 0), даваемой формулами (4.13) и (4.15), в спектральном представлении имеет вид (см., например, [131]):

$$\tilde{n}(\omega,0) = \frac{W\tilde{f}(\omega)(1-R)\alpha}{h\nu_L} \frac{1}{(m_D\sqrt{\omega_D} + \sqrt{-i\omega + \omega_R})(\sqrt{-i\omega + \omega_R} + \sqrt{\omega_S})}, \qquad (4.23)$$

где $W = I\tau_L$ — поверхностная плотность энергии импульса возбуждения, $\omega_R = 1/\tau_R$. В случае импульсов предельно малой длительности $\tau_L \to 0$ и $\omega_R = 0$ для n(0,t)может быть получено аналитическое выражение [137]. Характерная плотность ЭДП при пренебрежении рекомбинацией ($\omega_R = \omega_S = 0$) задается глубиной проникновения лазерного импульса α^{-1} и характерной длиной диффузии за его длительность $\sqrt{D\tau_L}$:

$$n \simeq \frac{(1-R)W}{h\nu_L(\alpha^{-1} + \sqrt{D\tau_L})}.$$
 (4.24)

Увеличение температуры поверхности T(t, 0) имеет сходное с (4.23) выражение, в котором $\omega_R = \omega_S = 0$:

$$\tilde{T}(\omega,0) = \frac{W\tilde{f}(\omega)(1-R)\alpha}{\rho C} \frac{h\nu_L - E_g}{E_g} \frac{1}{(m\sqrt{\omega_\chi} + \sqrt{-i\omega})\sqrt{-i\omega}},$$
(4.25)

где $\omega_{\chi} = c_a^2/\chi$ — характерная частота, при которой сравниваются волновые вектора акустической и тепловой волн, $m = \alpha \chi/c_a$ — отношение времени распространения звука ко времени термодиффузии через область поглощения света. Аналогично, для характерной величины нагрева поверхности имеем:

$$T \simeq \frac{(1-R)W}{\rho C(\alpha^{-1} + \sqrt{\chi\tau_L})} \frac{(h\nu_L - E_g)}{h\nu_L}.$$
(4.26)

Рассчитанные по формулам (4.24) и (4.26) *n*, *T*, а также характерные длины поглощения, диффузии ЭДП и тепла для используемых полупроводников и условий фотовозбуждения приведены в таблице 2. Видно, что максимальный нагрев поверхности

	$h\nu_L$, эВ	1/lpha, мкм	$\sqrt{\chi au_L}$, mkm	<i>Т</i> , К	$\sqrt{D au_L}$, мкм	$n, 10^{17} \mathrm{cm}^{-3}$	αD , 10 ⁵ см/с
Ge	1.17	0.7	0.06	0.06	0.8	6	9
	2.33	0.018	0.06	0.8	0.8	5	400
Si	2.33	1	0.09	0.03	0.6	2	4
GaAs	2.33	0.13	0.06	0.1	0.5	5	20

Таблица 2. Условия фотовозбуждения образцов при $W=30 \text{ мкДж/см}^3$ и $\tau_L=100 \text{ пс.}$ Параметры полупроводников взяты из Приложения.

образца лазерным импульсом не превышает 1 К, а концентрация ЭДП — 10^{18} см⁻³. Как отмечалось выше (см. абзац после формулы (4.13)), пренебрежение объемной рекомбинацией при таких умеренных уровнях возбуждения вполне оправдано. Как следует из выражения (4.23), поверхностная рекомбинация несущественна пока она меньше скорости ухода носителей из области поглощения за счет диффузии αD . Последняя приведена в последнем столбце таблицы 2. Отметим, что ЭДП можно считать невырожденной при комнатной температуре, поскольку ее квазиуровень Ферми не превышает 10 мэВ.

Увеличение температуры T(t, 0) и концентрации свободных носителей n(t, 0) приводит к изменению диэлектрической проницаемости в приповерхностном слое образца:

$$\delta \varepsilon = \delta \varepsilon_n + \delta \varepsilon_T, \tag{4.27}$$

где мы пренебрегли изменением ε за счет фотоупругого эффекта. Это справедливо при зондировании механически свободной поверхности и если глубина проникновения пробного пучка много меньше характерной длины волны звука. Последняя составляла величину ~5 мкм (см. § 4.3), что существенно меньше глубины поглощения пробного пучка с λ =532 нм (см. таблицу 2).

Согласно модели Друде, плазменный вклад $\delta \varepsilon_n$ имеет вид:

$$\delta \varepsilon_n = -\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu)},\tag{4.28}$$

где $\omega_p^2 = 4\pi n e^2 (1/m_e + 1/m_h)$ — плазменная частота, e — заряд электрона, $m_e = 0.12m_0$ и $m_h = 0.3m_0$ — оптические массы электронов и дырок в Ge, соответственно, m_0 — масса электрона, а ω — частота зондирующего излучения. В видимом спектральном диапазоне частота столкновений свободных носителей с решеткой $\nu <<\omega$ и $\delta \varepsilon_n = -\omega_p^2/\omega^2$. Для Ge при $n=10^{18}$ см⁻³ имеем $\delta \varepsilon_n \simeq -3 \times 10^{-3}$.

Оценка для термооптического вклада $\delta \varepsilon_T$ имеет вид:

$$\delta \varepsilon_T \sim \frac{\partial \varepsilon}{\partial (h\nu)} \frac{\partial E_g}{\partial T} \delta T.$$
 (4.29)

Например, в Ge при возбуждении на λ =1064 нм получаем $\delta \varepsilon_T \simeq -(1 + i0.1)10^{-3}$, используя $\partial \varepsilon / \partial h \nu \simeq -(50 + i8) \Im B^{-1}$ [39] и $E_g / \partial T = 3.7 \times 10^{-4} \Im B / K$ [138].

Изменение $\delta \varepsilon$ возмущает коэффициент отражения поверхности образца r = (1 - n)/(1 + n), так что измеряемый сигнал изменения коэффициента отражения равен:

$$\frac{\delta R}{R} = \frac{\delta r}{r} + \frac{\delta r^*}{r^*}, \qquad \frac{\delta r}{r} = \frac{\delta \varepsilon}{n(n^2 - 1)}.$$
(4.30)

Например для Ge, плазменный и термооптический вклады в $\delta R/R$ для указанных выше $\delta \varepsilon_n$ и $\delta \varepsilon_T$ составляют величины $\simeq 8 \times 10^{-6}$ и $\simeq 4 \times 10^{-6}$, соответственно, при зондировании на $\lambda = 532$ нм для которой n = 4.9 + i2.4 [39]. Видно, что плазменный и термооптический вклады могут быть одного порядка, поэтому преобладание одного из них в эксперименте может быть установлено по временной зависимости $\delta R(t)/R$ (см. раздел 4.4.3), поскольку диффузия от поверхности ЭДП идет существенно быстрее термодиффузии.

4.2.4 Диагностика расширения электронно-дырочной плазмы оптоакустическим методом

При гидродинамическом расширении фотовозбужденной плазмы в полупроводниковом кристалле от облучаемой поверхности движется резкий фронт концентрации плазмы. Рассмотрим образец толщина которого много больше глубины проникновения возбуждающего излучения и будем измерять время прихода акустического импульса к задней грани образца. Предположим, что длительность возбуждающего лазерного импульса много меньше характерного времени возбуждения акустического импульса через электронно-деформационный механизм. В таком случае источником звука будет движущийся фронт ЭДП, поскольку эффективность возбуждения звука пропорциональна градиенту концентрации ЭДП (формулы (4.2) и (4.3)). Следовательно, если фронт ЭДП движется со сверхзвуковой скоростью, то время появления акустического импульса на задней грани кристалла, отсчитываемое от момента лазерного возбуждения, будет меньше времени пробега звука по толщине образца. Таким образом, акустический импульс, сформированный в области движущегося фронта ЭДП, придет к задней поверхности раньше, чем акустические импульс, возбужденный непосредственно в области поглощения лазерного импульса. Из разницы указанных времен можно оценить скорость гидродинамического расширения ЭДП. Данный оптоакустический метод определения скорости движения ЭДП дает возможность непосредственно сравнить скорость ЭДП со скоростью продольного звука в образце, что не позволяют сделать другие методы (см. обзор в § 4.1).

Условия для гидродинамического движения ЭДП требуют низких температур порядка температуры жидкого гелия. При более высоких температурах режим движения ЭДП — диффузионный. Однако и в этом случае можно провести рассуждения, аналогичные проведенным выше для гидродинамического движения ЭДП. Только в случае диффузионного расширения разным скоростям расширения ЭДП будет отвечать разная длительность фронта акустического импульса. А вместо измерений времени задержки на задней грани образца необходимо измерять длительность фронта акустического импульса. Действительно, размытие фронта ЭДП в процессе диффузии будет уширять фронт акустического импульса, формируемого на этом фронте, так как электронно-деформационное возбуждение звука происходит в области продольного градиента ЭДП. Вместе с тем, понятие «скорости» диффузионного расширения ЭДП необходимо уточнить, что мы сейчас и сделаем.

Диффузионному потоку свободных носителей можно сопоставить некоторый эквивалентный гидродинамический поток:

$$-Dn_z = nV_D. (4.31)$$

Будем использовать эту формулу как определение «скорости диффузии» ЭДП V_D [7].

Предположим, что фотовозбуждение происходит мгновенно, то есть можно пренебречь диффузией ЭДП за время лазерного импульса. Тогда $n \propto \exp(-\alpha z)$ и из формулы (4.31) получаем $V_D = \alpha D$. Определение режима сверхзвукового расширения ЭДП $V_D > c_a$ можно переписать для характерных времен $D/c_a^2 > (\alpha c_a)^{-1}$. Время $\tau_{\alpha} \equiv (\alpha c_a)^{-1}$ соответствует времени пробега звука по области поглощения света α^{-1} . - 143 -



Рис. 4.1. Зависимость эффективной скорости диффузии от времени и эволюция концентрации ЭДП (схема).

Время $\tau_D \equiv D/c_a^2$ можно интерпретировать как характерное время уменьшения скорости диффузии плазмы до скорости звука (рис. 4.1).

Исходя из уравнений (4.2), (4.1) и (4.13), уравнение для механического смещения в результате генерации акустических волн диффундирующей ЭДП можно записать в виде:

$$u_{tt} - c_a^2 u_{zz} = (d/\rho_0) n_z,$$

$$n_t - Dn_{zz} = (\alpha (1 - R)I/h\nu_L) \exp(-\alpha z) f(t/\tau_L),$$

$$-c_a^2 u_z|_{z=0} = (d/\rho_0) n|_{z=0}, Dn_z|_{z=0} = 0,$$

(4.32)

Аналитическое решение уравнений (4.32) при $\tau_L \rightarrow 0$ (см. формулу (4.18)) за счет медленной дозвуковой диффузии плазмы ($\tau_D \ll \tau_{\alpha}$) дает экспоненциальный фронт акустического импульса с временем τ_{α} . При быстрой сверхзвуковой диффузии плазмы ($\tau_D \gg \tau_{\alpha}$) фронт акустического импульса тоже является экспоненциальным, но с временем нарастания τ_D . Для конечной длительности лазерного импульса наблюдение эффекта сверхзвукового расширения ЭДП по фронту возбуждаемого ей акустического импульса возможно при $\tau_D > \tau_{\alpha}, \tau_L$ [129]. При комнатной температуре и невырожденной ЭДП в Ge: $D=65 \text{ см}^2/\text{с}$ и $c_a=5.6\times10^5 \text{ см/с}$ в направлении [111], имеем $\tau_D \simeq 200 \text{ пс.}$ Следовательно, для используемых нами импульсов длительностью $\tau_L \approx 100 \text{ пс}$ возможно наблюдение уширения фронта гиперзвукового импульса в результате сверхзвуковой диффузии ЭДП. Для монокристаллов Si и GaAs $\tau_D < \tau_L$ (см. таблицу 3 в разделе 4.4.3) режим диффузии ЭДП должен быть дозвуковой.

Таким образом, оптоакустический метод позволяет оценить скорость расширения
ЭДП в диффузионном режиме по сравнению со скоростью продольного звука. Заметим, что измерения возможны при комнатной температуре.

§ 4.3 Экспериментальные результаты

Все эксперименты, изложенные в данном параграфе, выполнены на пикосекундной установке, описанной в § 2.3, реализующей фотодефлекционный метод измерений (см. § 1.2).

4.3.1 Образцы и условия эксперимента

На рис. 4.2 показан вид образца, выполненного в виде клинообразной пластины из нелегированных монокристаллов Ge, Si или GaAs. Образцы имели угол клина $\theta = 3^{\circ}$ для Ge и 1.5° для Si и GaAs с двумя поверхностями оптического качества. В наиболее тонкой части образец имел толщину ~100 мкм. Образцы устанавливались на столик с микровинтом, позволяющим вдвигать клин в область пучков возбуждения и зондирования и тем самым изменять длину пути, проходимого импульсом гиперзвука в образце, с высокой точностью. Заметим, что наши первые эксперименты были выполнены с плоскопараллельными пластинами Ge толщиной 60-90 мкм, в которых нам не удавалось надежно измерить профиль дефлекционного сигнала из-за эффектов интерференции гиперзвуковых импульсов [43]. Чтобы подавить интерференционные эффекты мы перешли к клиновидным образцам с таким углом клина θ , чтобы области выхода гиперзвукового импульса на поверхность (см. рис. 4.2) были разнесены на расстояние порядка диаметра акустического пучка. С другой стороны увеличение θ ведет к уменьшению временного разрешения, поскольку акустический пучок выходит на поверхность за некоторое конечное время, что приводит к временному уширению дефлекционного сигнала. Для образца Ge с $\theta = 3^{\circ}$ временное уширение оценивается как $\theta d_0/c_a \approx 140$ пс, где $d_0=15$ мкм — характерный размер пятна зондирования на поверхности образца, и оказывается порядка длительности лазерных импульсов ~120 пс на длине волны 1064 нм. Этот эффект подробно анализируется в разделе 4.4.1.

Пучки возбуждения и зондирования фокусировались на противоположные поверхности образца в перетяжки размером в диапазоне 20–70 и 15–20 мкм, соответственно.



Рис. 4.2. Геометрия эксперимента с клиновидным образцом. Угол клина сильно увеличен, 1 — пучок зондирования, 2 — пучок возбуждения, ПЧД — позиционно-чувствительный детектор.

Возбуждение проводилось на двух длинах волн (1064 и 532 нм) при максимальной поверхностной плотности энергии порядка 50 мкДж/см². Зондирование проводилось всегда на длине волны 532 нм. Перетяжки пучков сводились в пространстве с помощью 15-микронной диафрагмы. Затем проводилась оптимизация сведения пучков по дефлекционному сигналу на выходе синхронного детектора. В экспериментах измерялся сигнал синхронного детектора (дефлекционный сигнал) в зависимости от времени задержки между импульсами возбуждения и зондирования. Все оптоакустические эксперименты были выполнены при комнатной температуре.

Отдельной задачей оказалось выделение дефлекционного сигнала, соответствующему определенному числу проходов N импульса гиперзвука через образец. Для этого измерялись временные профили дефлекционных сигналов для разных положений клиновидного образца вдоль оси x (рис. 4.2), отличающихся на $\Delta x \sim 10$ –40 мкм. При этом за счет эффекта клина длина пути, пройденного импульсом гиперзвука, изменялась, что давало задержку времени распространения гиперзвука $\Delta t = N\Delta x\theta/c_a \sim 1$ –3 нс (рис. 4.3 и 4.4). Далее для известных θ и c_a мы строили расчетные зависимости Δt от Δx (пунктирные линии на рис. 4.36 и 4.46) и из них определяли число проходов N. В клиновидном образце с минимальной толщиной $z\gtrsim100$ мкм дефлекционный сигнал должен появляться через $Nz/c_a \gtrsim 20N$ нс относительно момента совпадения импульсов возбуждения и зондирования. Поскольку лазерные импульсы следуют через 10 нс, измеряя момент появления дефлекционного

сигнала с помощью оптической линии задержки, мы определяли длину пути, пройденного импульсом гиперзвука в образце с точностью до десятков микрон. Здесь мы пренебрегали небольшим увеличением длины пути за счет отклонения звукового луча от нормали к поверхности, что дает относительную ошибку $\sim 1/\cos(N\theta/2)$ на проход с номером N, не превышающую 2%. Заметим, что при учете последнего эффекта можно определить длину пути распространения звука с точностью до $c_a \tau_L \sim 0.5$ мкм.

Дефлекционный сигнал, измеряемый на задней грани образца, был связан со смещением поверхности. Это проверялось в ряде контрольных экспериментов [43] с образцами Ge, в частности, сигнал изменения коэффициента отражения задней поверхности образца, наведенный импульсом гиперзвука, обнаружен не был. Это указывает на то, что возможный вклад фотоупругого эффекта в дефлекционный сигнал [139] пренебрежимо мал. Действительно, глубина проникновения зондирующего излучения (λ =532 нм) в Ge $\alpha^{-1} \sim 20$ нм [39]. Поскольку поверхность образца свободная, а характерная длина волны звука $\lambda_s \simeq$ 5 мкм намного больше α^{-1} , то механическая деформация в области проникновения зондирующего света несущественна. Аналогичные выводы справедливы для Si и GaAs.

Лазерные импульсы могут возбуждать в твердом теле не только объемные, но и поверхностные акустические волны (ПАВ). Время пробега звуком области поглощения света $(\alpha c_a)^{-1} \approx 0.2$ нс, а время пробега ПАВ диаметра пучка возбуждения $d_p/c_r \approx 15$ нс, где c_r — типичная скорость ПАВ, которая для Ge составляет 2.9×10^5 см/с в направлении [100]. Характерная длительность акустического импульса в нашем эксперименте $\tau_a \leq 1$ нс. Следовательно, ПАВ связаны с относительно медленными процессами на нашей временной шкале и их можно не учитывать.

4.3.2 Эксперименты с монокристаллом Ge

В данном разделе представлены результаты, опубликованные в основном в [A 4, 15]. Эксперименты были проведены с нелегированными клиновидными образцами Ge, ориентированными вдоль направления [111], для которого $c_a=5.56\times10^5$ см/с. Для возбуждения образца применялись длины волн $\lambda_1=1064$ и $\lambda_2=532$ нм. Здесь представлены результаты для λ_1 при $d_p \simeq 50$ мкм, данные для λ_2 приведены в конце этого раздела. На рис. 4.3а представлены измеренные дефлекционные сигналы для 4 различных положений клиновидного образца поперек пучка возбуждения, отличающихся на 10 мкм. На рис. 4.3а видно, что дефлекционные сигналы сдвигаются при малом смещении вдоль оси x как целое, что позволяет однозначно связать временной ход дефлекционного сигнала с профилем импульса гиперзвука. При этом небольшие изменения амплитуды импульсов, по-видимому, связаны с небольшим пространственным рассогласованием пятен возбуждения и зондирования на образце, вызванные перемещением клиновидного образца. Из рис. 4.36 следует, что полученные импульсы гиперзвука отвечают N=5 проходам через образец, что соответствует длине пути распространения звука z=550 мкм от области фотовозбуждения. На рис. 4.4а представлены аналогичные профили, соответствующие N=1 проходу звука через образец толщиной 110 мкм. Заметим, что экспериментальные точки на рис. 4.46 ложатся несколько выше расчетной прямой для N=1. По-видимому, это связано с тем, что угол клина в области выхода импульса гиперзвука на поверхность несколько больше чем $\theta = 3^{\circ}$, то есть клин «закруглен» в самой тонкой части в процессе оптико-механической обработки образца. При этом увеличение θ даст увеличение наклона расчетных прямых на рис. 4.36 и 4.46 (см. предыдущий раздел).

Отметим, что наилучшее соотношение сигнал—шум и воспроизводимость профилей импульсов были получены для длины пути z = 550 мкм. Профили импульсов на рис. 4.3а совпадают при их наложении друг на друга с точностью в 2–3 ширины линии. Для профилей с рис. 4.4а совпадение несколько хуже, поскольку на временном окне измерений, соответствующем одному проходу импульса гиперзвука по толщине образца, не удается полностью подавить интерференцию импульсов гиперзвука за счет многократных отражений в образце, что приводит к небольшим осцилляциям дефлекционного сигнала на хвостах импульсов (см. рис. 4.4а).

Видно, что при z=110 мкм акустический импульс имеет две выраженные фазы (положительную и отрицательную) и характерную длительность $\simeq 0.7$ нс, а при z=550 мкм у профиля появляется еще одна положительная фаза и импульс несколько длиннее $\simeq 1$ нс (рис. 4.46). При этом длительность фронта импульсов была $\simeq 250$ пс (по уровню 1/e) и почти не зависела от длины пути распространения. Характерные



Рис. 4.3. Экспериментальные результаты для 5 проходов импульса гиперзвука через образец (N=5). (а) Профили импульсов для разных смещений образца Δx . (б) Временное положение максимума импульса гиперзвука как функция Δx ; пунктирные линии — расчет, цифры указывают число проходов импульсов через образец.



Рис. 4.4. Экспериментальные результаты для одного прохода импульса гиперзвука через образец (*N*=1), см. подпись к предыдущему рисунку.

смещения поверхности, рассчитанные из величин дефлекционных сигналов из данных на рис. 4.3а и 4.4а по формуле (1.18), составили 5–10 пм.

На рис. 4.5а показаны нормированные на амплитуду первого максимума акустические импульсы, прошедшие z=110, 550 и \simeq 1800 мкм. Последний профиль получался при толщине клина в области пучков 260 мкм и соответствовал N=7 проходам импульса гиперзвука через образец. Соответствующие спектры, полученные с помощью быстрого преобразования Фурье, приведены на рис. 4.56. Из спектров акустических импульсов видно, что они сосредоточены вблизи частоты 1 ГГц. На больших расстояниях (z >1 мм) акустический импульс существенным образом изменялся: его амплитуда заметно уменьшалась, длительность увеличивалась (рис. 4.5а), а спектр сужался (рис. 4.5б). При этом двухфазный импульс по мере распространения приобретал еще одну дополнительную положительную фазу. Форма импульса при распространении определялась дифракцией и поглощением, возрастающим с частотой гиперзвука, что иллюстрирует рис. 4.56: поглощение ослабляло высокочастотные компоненты спектра, а дифракция — низкочастотные.

Из спектров, представленных на рис. 4.56, был рассчитан коэффициент поглощения звука. Действительно, каждая спектральная компонента с частотой ω претерпевает ослабление с множителем $\exp(-\gamma \omega^2 z/4\pi^2)$ (раздел 4.2.2). Предполагая, что только поглощение определяет изменение амплитуды высокочастотных спектральных компонент ($f > 1 \Gamma \Gamma \mu$) при распространении, γ можно найти, поделив спектр для z=550 мкм на спектр, соответствующий z=110 мкм. На рис. 4.6 приведен результат этой операции, откуда был получен коэффициент поглощения звука $\gamma \simeq 4.5$ см⁻¹ $\Gamma \Gamma \mu^{-2}$. Это значение несколько больше справочного $\gamma = 2.76$ см⁻¹ $\Gamma \Gamma \mu^{-2}$ для продольной волны, распространяющейся вдоль направления [111] в кристалле Ge [136]. Заметим, что экспериментальные точки на рис. 4.6 хорошо лежат на расчетной линии, указывая на корректность процедуры расчета коэффициента поглощения звука.

Было установлено, что форма измеряемых импульсов не зависит от интенсивности лазерного возбуждения. Зависимость характерного пика акустического импульса от мощности пучка возбуждения, регулируемой амплитудой модулирующего напряжения на электрооптическом модуляторе (рис. 2.9), была линейной (рис. 4.7). Средняя



Рис. 4.5. Акустические импульсы (а) и их спектры (б) при z=110, 550 и ~1800 мкм, длина волны возбуждения 1064 нм. Линии на спектрах (б) приведены для удобства представления.

Частота (ГГц)

1

2

3

0,1

0,0 0



Рис. 4.6. Отношение спектров $S(f, z + \Delta z)$ и S(f, z), где Δz =440 мкм. Результирующий спектр $ln[S(z + \Delta z)/S(z)] = -\Delta z \gamma f^2$ аппроксимирован параболой. Коэффициент поглощения $\gamma \simeq 4.5$ см⁻¹ГГц⁻².



Рис. 4.7. Зависимость амплитуды сигнала от средней мощности пучка возбуждения. мощность 40 мВт соответствует поверхностной плотности энергии 50 мкДж/см². Из линейной зависимости на рис. 4.7 следует, что в нашем оптоакустическом эксперименте нет заметных нелинейных эффектов. Этот результат согласуется с данными теории для используемых энергий возбуждения (см. формулу (4.16)).

Таким образом, разработанный фотодефлекционный метод позволяет получать профили сверхкоротких акустических импульсов с высоким соотношением сигнал—шум, достаточным для спектроскопического анализа.

Сравнительный эксперимент для различных длин волн возбуждения

Поскольку профили лазерно-возбуждаемых гиперзвуковых импульсов весьма чувствительны к глубине поглощения света (см. формулу (4.16)), был проведен сравнительный эксперимент по регистрации импульсов гиперзвука на двух длинах волн возбуждения λ_1 =1064 и λ_2 =532 нм. Диаметры пучков возбуждения на полувысоте для λ_1 и λ_2 составляли $d_p \simeq 50$ и 20 мкм, а длины распространения — $z \simeq 770$ и 150 мкм, соответственно. При этом эффект дифракции в рамках квазиоптического приближения, учитываемый через параметр $\propto z/d_p^2$ (см. раздел 4.2.2), должен оказывать примерно одинаковое влияние на профиль импульсов, если их исходные спектры ($z \rightarrow 0$)



Рис. 4.8. Профили импульсов гиперзвука для длин волн возбуждения λ_1 и λ_2 .

не сильно отличаются. Полученные профили представлены на рис. 4.8. Они весьма близки, что указывает на почти одинаковую пространственно-временную локализацию акустических источников несмотря на то, что длины оптического поглощения в Ge отличаются более чем на порядок величины $\alpha^{-1}(\lambda_1) \gg \alpha^{-1}(\lambda_2)$. Действительно, глубина термодиффузии за время возбуждения $L_T = (\chi \tau_L)^{1/2} \simeq 0.1$ мкм, при этом глубина диффузии ЭДП на порядок величины выше $L_N = (D\tau_L)^{1/2} \simeq 1$ мкм, причем $L_N \simeq \alpha^{-1}(\lambda_1)$. Следовательно, области локализации индуцированной ЭДП для возбуждения на λ_1 и λ_2 на временах $\sim \tau_L$ примерно одинаковы, а области нагрева, задаваемые максимальной из длин (L_T, α^{-1}) , сильно отличаются. Таким образом, мы заключаем, что основной вклад в формирование импульсов гиперзвука на λ_1 и λ_2 *дает электронно-деформационный механизм*.

4.3.3 Сравнение эффективностей механизмов возбуждения звука в Ge: эксперименты с образцом Al-Ge

Поскольку в неполярных полупроводниках (Si, Ge) возможны как термоупругий, так и деформационный механизмы лазерного возбуждения звука, мы провели отдельный эксперимент с пленкой Al, напыленной на поверхность Ge. Цель данного эксперимента — сравнить эффективности термоупругого и электронно-деформационного

механизмов возбуждения звука в Ge при пикосекундном лазерном возбуждении. В образце, покрытом оптически толстой пленкой Al, последняя служит источником нагрева образца (см. ниже), формируя акустический импульс в образце по термоупругому механизму (см. раздел 4.2.1). Такой способ возбуждения широко применяется в пикосекундной оптоакустике (см., например, [110, 111]). Заметим, что возбуждение звука в самой пленке Al несущественно, поскольку для характерных частот ~1 ГГц пленка Al — акустически тонкая.

Толщина пленки A1 (\gtrsim 30 нм), термически напыленной на поверхность Ge, оценивалась из величины пропускания контрольной стеклянной подложки с напыленным на ней слоем A1. Дефлекционные измерения велись по схеме с возбуждением и зондированием звука на различных сторонах пластины Ge. Пучок возбуждения на λ = 1064 нм фокусировался на поверхность образца и имел диаметр $d_p \simeq 20$ мкм. Пучок зондирования (λ = 532 нм, $d_0 \simeq 15$ мкм) падал на противоположную грань образца и отражался от поверхности Ge. Мощности импульсов возбуждения и зондирования были такие же как в дефлекционном эксперименте по исследованию гиперзвука в пластине Ge (см. раздел 4.3.2).

Для сравнения *величин* сигналов при возбуждении пленки Al и Ge образец перемещался в плоскости, ортогональной пучку возбуждения, так, чтобы пятно возбуждения находилось либо на поверхности Ge, либо на пленке Al. Профили измеренных акустических сигналов приведены на рис. 4.9, где сплошная линия соответствует Al, а пунктирная линия Ge. Измеренная таким образом пиковая величина дефлекционного сигнала при возбуждении Al была в ~ 30 раз меньше, чем при возбуждении Ge. Энергии акустического сигнала соответствует величина $\propto \int U^2(t) dt$, где U(t) — профиль импульса. Соотношение энергий акустических импульсов, возбуждаемых в Ge и в Al-Ge, рассчитанное из рис. 4.9, составило \simeq 600. Отсюда, учитывая коэффициенты отражения Ge ($R \simeq 0.4$) и Al ($R \simeq 0.9$) на λ =1064 нм [136], получаем отношение эффективностей оптоакустического возбуждения в Ge и в Al-Ge, составляющее $B \simeq 4$ по амплитуде. Сравним эту цифру с данными используемой модели. В разделе 4.2.1 была сделана оценка соотношения эффективностей электронно-деформационного и термоупругого механизмов *B* в Ge на λ =1064 нм (формула (4.17)). В этой формуле на-



Рис. 4.9. Профили импульсов гиперзвука при возбуждении образца Al-Ge: сплошная линия — пятно возбуждения на Al, пунктир — на Ge. На вставке: схема возбуждения образца, пунктирная линия отмечает глубину проникновения импульса возбуждения.

до взять $E_g = 0$, так как вся падающая энергия на образец Al-Ge переходит в тепло, что дает B=5. Следовательно, имеем хорошее соответствие предсказания модели с экспериментом. Таким образом, при возбуждении поверхности Ge квантами с энергией $h\nu_L=1.17$ эВ ($\lambda=1064$ нм) на субнаносекундной временной шкале в тепло переходит $(h\nu_L - E_g)/h\nu_L=44\%$ энергии импульса возбуждения, следовательно, эффективность электронно-деформационного механизма по амплитуде будет в B/0.44=9 раз выше термоупругого.

Проанализируем параметры образца пленка Al-Ge, существенные для нашего эксперимента. Расчетная глубина проникновения света в Al, то есть толщина скин-слоя, на λ =1064 нм составляет \simeq 5 нм [136]. Характерная длина термодиффузии в Ge за время оптического возбуждения ($\tau_L \simeq$ 120 пс) существенно выше $L_T = \sqrt{\chi \tau_L} \simeq$ 65 нм, где $\chi = 0.35 \text{ см}^2/\text{с} -$ коэффициент температуропроводности Ge [136]. Соответствующая длина термодиффузии в Al составляет \simeq 100 нм ($\chi = 0.98 \text{ см}^2/\text{с}$ [136]). Следовательно, за время лазерного воздействия пленка Ge должна прогреваться на длину L_T , превышающую толщину пленки Al (\gtrsim 30 нм). Поэтому, пленку Al можно считать в первом приближении термически тонкой и считать, что звук возбуждается в Ge по термоупругому механизму, то есть оптически непрозрачная термически тонкая пленка Al служит источником нагрева приповерхностной области Ge.

Поскольку время пробега звука по области нагрева мало $L_T/c_a \sim 20$ пс, фронт акустического импульса должен следовать временной свертке кросс-корреляционной функции импульсов возбуждения и зондирования (см. раздел 4.2.1) и составлять величину не более 150 пс. Однако, как видно из рис. 4.9, характерная длительность фронта акустического импульса в образце Al-Ge существенно больше $\tau_f \simeq 0.4$ нс. Мы связываем такое отличие со следующими обстоятельствами. Во-первых, отношение теплового импеданса Al к таковому для Ge составляет 2.4 [136], а значит примерно половина энергии тепловой волны, возбужденной в Al, отражается от интерфейса Al-Ge. Во-вторых, в интерфейсе Al-Ge следует ожидать весьма плохой тепловой контакт из-за низкой адгезии пленок, получаемых термическим распылением (см., например, [140]). Плохой тепловой контакт приведет к еще большему отражению тепловой волны на интерфейсе Al-Ge. Таким образом, следует ожидать эффективного замедления проникновения тепла в Ge и, следовательно, к уширению акустического импульса. Оценим эффективную тепловую длину из эксперимента как $L_T^{eff} = \sqrt{\chi_{Al} au_f} \simeq 200$ нм. Эта длина отвечает характерной длине пробега тепловой волны в пленке Al, что соответствует $\lesssim 7$ проходам тепловой волны через нее.

Итак, мы связываем наблюдаемое уширение фронта экспериментального импульса по сравнению с ожидаемым из простой модели термоупругого возбуждения звука (раздел 4.2.1) с плохим тепловым контактом в интерфейсе Al-Ge. Такой эффект должен затягивать динамику температурного поля, формирующегося в Ge на характерной длине пробега звука. Анализ такой задачи выходит за рамки настоящей работы, поскольку цель данного эксперимента — сравнить эффективности электронно-деформационного и термоупругого механизмов возбуждения звука в Ge на субнаносекундной временной шкале. Таким образом, в данном разделе мы показали, что электронно-деформационный механизм в Ge при возбуждении на длине волны 1064 нм на порядок величины эффективнее термоупругого по амплитиде.

4.3.4 Измерение дефлекционных сигналов от фотовозбужденной поверхности Ge и вблизи нее

Эффекты распространения заметно влияют на форму измеряемых импульсов гиперзвука (см. рис. 4.5). Для исключения эффектов распространения были проведены эксперименты по измерению дефлекционных сигналов вблизи области фотовозбуждения при возбуждении и зондировании одной поверхности образца (см. § 2.3). Пучки возбуждения (λ =1064 нм) и зондирования (λ =532 нм) почти соосно фокусировались на исследуемую поверхность Ge в перетяжки с характерными размерами в пределах 20–30 и 15–20 мкм, соответственно. Излучение возбуждения, отраженное от поверхности Ge, отсекалось фильтром C3C-22, пропускавшим бо́льшую часть мощности зондирующего пучка на ПЧД.

В первой части данного раздела приведены результаты измерений дефлекционных сигналов на фотовозбужденной поверхности Ge, а во второй — результаты аналогичных измерений для образца Ge с напыленным на него дихроичным диэлектрическим зеркалом [A18].

Измерение дефлекционных сигналов от фотовозбужденной

поверхности Ge

Отражательные эксперименты проводилась с образцами Ge толщиной ~1 см. Грани образца были скошены под углом ~ 30°, чтобы исключить влияние отражений акустического пучка от противоположной грани образца.

В канале зондирования были зарегистрированы два сигнала: дефлекционный сигнал $\delta\theta(t)$ и сигнал фотоиндуцированного отражения поверхности $\delta R(t)$. В последнем случае пучок зондирования фокусировался на поверхность одной из секций ПЧД, который регистрировал только изменение мощности зондирующего пучка, а не его смещение. Профили измеренных сигналов $\delta\theta(t)$ и $\delta R(t)$ приведены на рис. 4.10. Пиковое значение относительного изменения коэффициента отражения составило $\delta R(t)/R \simeq -2 \times 10^{-4}$, дефлекционный сигнал $\delta\theta(t)$ был приблизительно в два раза меньше. При регистрации дефлекционного сигнала осуществлялась точная настройка центра зондирующего пучка на центр ПЧД, так как при неточной настройке на сигнал $\delta\theta(t)$ на-кладывается сигнал $\delta R(t)$. Характерной особенностью зарегистрированных сигналов



Рис. 4.10. Зависимость изменения коэффициента отражения δR и дефлекционного сигнала $\delta \theta$ от времени задержки при возбуждения Ge на λ =1064 нм. Сигналы нормированы на их максимальные значения.

является резкий фронт с длительностью ~100 пс вблизи точки временного совпадения импульсов возбуждения и зондирования. Из рис. 4.10 видно практически полное совпадение профилей как на фронте, так и на спаде, обусловленным процессами диффузии фотовозбужденной ЭДП и остыванием поверхности. С другой стороны, дефлекционный сигнал, связанный с акустическим импульсом и измеренный на задней грани образца имеет качественно иной вид (рис. 4.5). Следовательно, дефлекционный сигнал $\delta\theta(t)$ не связан со смещением поверхности образца. Причина появления такого сигнала проанализирована в разделе 1.2.1.

Эксперименты с образцом Ge с диэлектрическим зеркалом

Чтобы подавить эффект оптического взаимодействия пучков возбуждения и зондирования, мы использовали образец Ge с напыленным дихроичным диэлектрическим зеркалом (рис. 4.11), пропускавшим лазерный импульс возбуждения на поверхность образца Ge и не позволяющим достигать ее импульсу зондирования. Таким образом, дихроичное зеркало позволяло пространственно отделить область зондирования от области возбуждения на расстояние ~1 мкм. Результаты этого раздела опубликованы в основном в [A18].

Образец с покрытиями имел три площадки с числом чередующихся слоев TiO₂ и



Рис. 4.11. Образец Ge с диэлектрическим зеркалом. 1— пучок зондирования, 2— пучок возбуждения.

SiO₂ m=8, 18 и 36. Покрытие хорошо пропускало излучение возбуждения ($\lambda_1=1064$ нм) и имело коэффициент отражения излучения зондирования ($\lambda_2=532$ нм) $\simeq 90\%$ для покрытия с числом слоев m=8 и $\leq 99\%$ для покрытий, имеющих m=18 и 36. Толщины слоев покрытия составляли $l_1=0.18$ мкм для SiO₂ и $l_2=0.12$ мкм для TiO₂, что рассчитывалось из оптической толщины слоев $\lambda_2/2$, контролируемой в процессе напыления покрытий (см. раздел 4.4.4).

На рис. 4.12 представлены зависимости дефлекционного сигнала от времени для трех покрытий различной толщины. Покрытие с числом слоев m=8 (кривая 1) пропускало ~10% мощности излучения зондирования, что давало пик дефлекционного сигнала в области нулевой задержки, профиль которого соответствует дефлекционному сигналу, измеренному в области фотовозбуждения (рис. 4.10). Второй пик на кривой 1 имеет временную задержку $\simeq 0.3$ нс по отношению к первому и связан с деформацией диэлектрического покрытия фотовозбужденным акустическим импульсом. Положения максимумов акустических сигналов (второй пик на кривой 1, пики на кривых 2 и 3) соответствует временам задержки распространения звука по толщине покрытия $\tau = lm/c_a$, где $c_a \simeq 7 \times 10^5$ см/с — средняя скорость звука в покрытии (см. раздел 4.4.4), $l = (l_1 + l_2)/2$ — средняя толщина слоя покрытия. Третий пик на кривой 1, появляющийся через $\simeq 1.3$ нс после возбуждения, мы связываем с тройным проходом акустического импульса по толщине многослойного покрытия. На рис. 4.12 видно, что длительность фронта и спада акустического импульса увеличивается с ростом числа слоев диэлектрического покрытия.

Как обсуждается в разделе 4.4.4, многослойное покрытие может влиять на фор-



Рис. 4.12. Дефлекционные сигналы для образца Ge с разным числом напыленных диэлектрических слоев на поверхности: (1) *m*=8, (2) *m*=18, (3) *m*=36.

мирование акустического импульса в образце. Поэтому были выполнены сравнительные измерения профилей импульсов гиперзвука на задней поверхности образца (см. рис. 4.15 в [37]) — при возбуждении свободной поверхности Ge и через покрытие на Ge. Из этих измерений следует, что многослойное покрытие приводит к появлению осцилляций на фронте и спаде акустического импульса, возникающих при возбуждении акустического импульса и его отражении от поверхности образца с покрытием.

Таким образом, в эксперименте с зондированием и возбуждением на одной поверхности образца, на которую нанесено дихроичное зеркало, нам удалось зарегистрировать смещение слоев зеркала, вызванное воздействием акустического импульса, возбужденного вблизи поверхности Ge. Важным фактом является то, что измеренный импульс гиперзвука имеет однополярный профиль, тогда как импульсы гиперзвука, измеренные на задней грани образцов Ge, Si и GaAs *всегда* имеют фазу другого знака (см. рис. 4.5, а также рис. 4.13 и 4.14 из нижеследующего раздела). Этот существенный результат будет нами использован при последующем анализе в разделе 4.4.4.

4.3.5 Эксперименты с монокристаллами Si и GaAs

Основная часть экспериментальных результатов данной главы получена на образцах монокристаллического Ge. Прежде всего это связано с тем, что именно в Ge нам

удавалось реализовать максимальное соотношение сигнал—шум при возбуждении на λ =1064 нм. Это дало возможность получать детальные профили импульсов гиперзвука в широком диапазоне экспериментальных условий: различные размеры пятна возбуждения на образце, интенсивности и длины волн пучка возбуждения, длины распространения гиперзвука. В качестве других образцов были использованы хорошо изученные монокристаллы Si и GaAs. Эксперименты проведены на λ =532 нм, поскольку поглощение на λ =1064 нм в Si и GaAs слишком мало для эффективного возбуждения гиперзвука. В данном разделе изложены результаты, опубликованные в основном в [A 9].

Эксперименты с клиновидными пластинами (угол клина $\simeq 1.5^{\circ}$) монокристаллического Si и GaAs были выполнены по той же схеме, как и эксперимент с Ge (рис. 4.2). Для фотовозбуждения и зондирования импульсов гиперзвука в Si и GaAs использовалось излучение на λ =532 нм (мощность пучка возбуждения \simeq 15 мВт, мощность пучка зондирования \simeq 1 мВт). Диаметры пучков возбуждения и зондирования на поверхности образцов были в пределах 15–20 и 10–15 мкм, соответственно, плотность энергии возбуждения — \lesssim 30 мкДж/см². Характерное смещение поверхности, полученное из величин дефлекционных сигналов по формуле (1.18), составляло \sim 1 пм как для Si, так и для GaAs.

Зарегистрированный в пластине Si дефлекционный сигнал показан на рис. 4.13. Он соответствует одному проходу акустического импульса по пластине ($z \simeq 100$ мкм). Форма импульса близка к форме акустического сигнала, полученного в пластине Ge при аналогичных экспериментальных параметрах (рис. 4.8). Плотность фотовозбужденной ЭДП составляла $\simeq 2 \times 10^{17}$ см⁻³ для Si и $\simeq 5 \times 10^{17}$ см⁻³ для GaAs (см. таблицу 2 в разделе 4.2.3).

Амплитуда импульса гиперзвука, зарегистрированного в Si, примерно в 3 раза меньше амплитуды импульса в Ge при тех же экспериментальных условиях. Сделаем сравнительную оценку эффективностей фотовозбуждения звука в Si и Ge по амплитуде, исходя из теории электронно-деформационного механизма, представленной в разделе 4.2.1. Фигурирующий в теории деформационный потенциал d связан с чувствительностью ширины запрещенной зоны E_q полупроводника к гидростатическому



Рис. 4.13. Профили импульсов гиперзвука в монокристалле Si: точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет в рамках модели электронно-деформационного механизма для параметров из Приложения.

давлению Р как [130]:

$$d = -K \frac{\partial E_g}{\partial P}.$$
(4.33)

Поскольку глубины проникновения фотовозбужденных носителей примерно одинаковы, для смещения поверхности имеем согласно формуле (4.16):

$$\delta z \propto \frac{(1-R)Wd}{h\nu_L \rho c_a^2} = \frac{(1-R)K}{\rho c_a^2} \frac{\partial E_g}{\partial P} \frac{W}{h\nu_L}.$$
(4.34)

Таким образом, с учетом $(K/\rho c_a^2)_{Si} \simeq (K/\rho c_a^2)_{Ge}$ (см. Приложение) находим отношение эффективностей электронно-деформационного механизма фотовозбуждения звука в Si и Ge по амплитуде:

$$\frac{(\delta z)_{Ge}}{(\delta z)_{Si}} = \frac{(1-R)_{Ge}}{(1-R)_{Si}} \frac{(\partial E_g/\partial P)_{Ge}}{(\partial E_g/\partial P)_{Si}} \simeq -3,$$
(4.35)

где использованы известные коэффициенты $\partial E_g/\partial P$ [138]:

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_{Si} = -1.4 \cdot 10^{-6} \ \Im B/\delta ap, \qquad \left(\frac{\partial E_g}{\partial P}\right)_{Ge} = 5 \cdot 10^{-6} \ \Im B/\delta ap,$$

и коэффициенты отражения на λ =532 нм R_{Ge} =0.52, R_{Si} =0.37 [39].

Таким образом, предсказание электронно-деформационной модели касательно относительной эффективности фотовозбуждения звука в Si и Ge совпадает с



Рис. 4.14. Профили импульсов гиперзвука в монокристалле GaAs: точки — эксперимент, линия — расчет в рамках модели электронно-деформационного механизма для параметров GaAs из Приложения.

данными наших экспериментов. Отметим, что $\partial E_g/\partial P$ для Si и Ge имеют разные знаки, что должно приводить к разным знакам смещения поверхности. Однако, знак дефлекционного сигнала зависит от ряда факторов (установки фаз синхронного детектора и высокочастотного блока, положения пятна зондирования относительно пятна возбуждения), поэтому сравнение знаков смещения поверхности требовало специального эксперимента, который не проводился.

На рис. 4.14 приведены экспериментальный и расчетный (см. раздел 4.4.3) профили импульсов гиперзвука для образца GaAs. Видно, что импульс имеет двухполярный профиль и в целом похож на соответствующие профили для Ge и Si. Однако низкое соотношение сигнал—шум не позволяет провести адекватное сопоставление данных модели и эксперимента.

4.3.6 Эксперименты с монокристаллом Ge в постоянном электрическом поле

В этой части диссертационной работы изложены результаты оптоакустических экспериментов в Ge при приложении к образцу внешнего постоянного электрического поля [A 5]. Нас интересовал вопрос: как будет влиять электрическое поле на дви-



Рис. 4.15. Схема возбуждения и зондирования акустического импульса в пластине кристаллического Ge. 1 — электроды, 2 — пластина германия, 3 — пучок возбуждения, 4 — пучок зондирования, 5 — позиционно-чувствительный детектор.

жение фотовозбужденной ЭДП вблизи поверхности и, следовательно, на параметры возбуждаемого импульса гиперзвука?

В качестве образца применялась плоскопараллельная пластина монокристаллического Ge. Толщина пластины, ориентированной по направлению [111], составляла 60 мкм. Обе поверхности были отполированы с оптической точностью. Электроды, к которым прикладывалось постоянное электрическое поле, были нанесены контактной проводящей пастой на противоположные стороны пластины, согласно схеме на рис. 4.15, на расстоянии ~1 мм друг от друга. Постоянное электрическое поле $E_0 \sim 100$ B/см прикладывалось от стабилизированного регулируемого источника постоянного напряжения. Как следует из геометрии электродов, преобладала компонента поля E_0 , направленная параллельно граням образца. Через образец протекал постоянный электрический ток ~10 мА.

Эксперименты были выполнены в условиях, в которых нам удавалось достичь наилучшего соотношения сигнал—шум для измерений в отсутствии приложенного электрического поля. В частности, средняя мощность пучков возбуждения (λ =1064 нм) и зондирования (λ =532 нм), сфокусированных в пятна с характерным размером 20 и 10 мкм на поверхности образца, была 100 и 2 мВт, соответственно.

Акустический импульс возбуждался при поглощении лазерного импульса на поверхности пластины Ge. Далее импульс звука распространялся до противоположной грани. Время распространения звука до противоположной грани пластины τ_p определяется ее толщиной *l*=60 мкм и скоростью продольной звуковой волны в направлении [111] в кристалле Ge $c_a = 5.56 \times 10^5$ см/с [136]: $l/c_a \simeq 10.8$ нс. Акустический импульс отражался от границы пластина/воздух с коэффициентом отражения близким к 1, образуя ряд эхо-сигналов, детектируемый в канале зондирования. Регистрируемый по кросс-корреляционной методике профиль воспроизводит временную динамику акустического видеоимпульса в Ge пластине. Измеренные дефлекционные сигналы приведены на рис. 4.16, они отражает интерференцию звука в пластине. На рис. 4.16 (сплошная кривая) видны два эхо-сигнала, причем максимум первого по времени соответствует одному проходу через пластину. При приложении к образцу постоянного электрического поля E₀ ~140 B/см (штриховая кривая) наблюдался сдвиг интерференционной картины примерно на 200 пс в сторону увеличения временной задержки. При изменении знака поля интерференционная картина сдвигалась в ту же сторону примерно на ту же величину (пунктир). В пределах нашей точности измерений сдвиг сигнала зависел от величины приложенного поля линейно. Поскольку через пластину протекал электрический ток, на регистрируемый акустический профиль могли оказывать влияние эффекты, связанные с нагревом образца. Их влияние было оценено в отдельном эксперименте, когда образец нагревался до температуры ~ 80°С, что контролировалось с помощью термопары. При этом какие-либо видимые изменения формы или перемещения профиля акустического импульса отсутствовали.

Таким образом, в проведенном оптоакустическом эксперименте был зарегистрирован временной сдвиг акустического импульса на ≃200 пс при приложении к образцу относительно небольшого постоянного электрического поля напряженностью ~100 В/см. Механизмы обнаруженного эффекта обсуждаются в разделе 4.4.5.

4.3.7 Основные экспериментальные результаты

В заключение данного параграфа сформулируем основные экспериментальные результаты, полученные методом пикосекундной лазерной гиперзвуковой спектроскопии:

1. С помощью дефлекционного метода подробно измерены профили импульсов гиперзвука в монокристаллах Ge, Si и GaAs, возбуждаемых ~100 пс лазерными импульсами с длиной волны 1064 и 532 нм. Измерения проведены при длинах распростране-



Рис. 4.16. Профиль акустического импульса *А* в пластине Ge при различных *E*₀. Положение нуля на временной оси выбрано произвольно.

ния импульса гиперзвука 100–2000 мкм, размерах области возбуждения 20–50 мкм, плотностях энергии возбуждения 5–50 мкДж/см².

2. Показано, что при дефлекционных измерениях в области фотовозбуждения Ge паразитный дефлекционный сигнал маскирует интересующий вклад в измеряемый сигнал, связанный со смещением поверхности.

3. Проведены измерения профилей импульсов гиперзвука вблизи фотовозбуждаемой поверхности Ge, для чего использовались многослойные диэлектрические покрытия различной толщины, пространственно разделяющие области возбуждения и зондирования. Получено, что профиль импульса гиперзвука вблизи области фотовозбуждения имеет однополярную форму.

4. Проведены сравнительные эксперименты по возбуждению гиперзвука в Ge и в образце с пленкой Al на поверхности Ge. Экспериментально показано,что термоупругий механизм возбуждения звука в Ge как минимум на порядок величины менее эффективен, чем электронно-деформационный (по амплитуде).

5. При приложении к образцу Ge постоянного электрического поля напряженностью ~100 В/см был зарегистрирован временной сдвиг гиперзвукового импульса на ≃200 пс.

§ 4.4 Анализ результатов и их обсуждение

4.4.1 Методика компьютерного моделирования профилей и спектров импульсов гиперзвука

Используемая в данной работе модель лазерного возбуждения импульсов гиперзвука дает аналитические выражения для их спектров (см. формулы (4.10), (4.16)) при $z \rightarrow 0$. Дифракция гиперзвука и поглощение при распространении учитываются также в спектральном виде (см. раздел 4.2.2).

Экспериментальный дефлекционный сигнал отвечает малым смещениям поверхности образца, вызванным выходом акустического пучка на поверхность $U_{3D}(t, r, z)$ (см. формулу (4.21)), и пропорционален производной профиля пучка по поперечной координате r и спектру временной огибающей пробного импульса $f(\omega)$:

$$\tilde{S}(\omega) \propto \frac{\partial \tilde{U}_{3D}(\omega, r, z)}{\partial r} f(\omega) = -\frac{2r}{a^2 (1 + iz/L_{dif})^2} \exp\left\{-\frac{r^2}{a^2 (1 + iz/L_{dif})}\right\} \tilde{U}_{1D} f(\omega).$$
(4.36)

Для расчета профилей импульсов гиперзвука при наших экспериментальных условиях была разработана программа на языке Microsoft Fortran 5.0, использующая алгоритм БПФ (быстрое преобразование Фурье). Блок-схема программы приведена на рис. 4.17. Входными условиями фотовозбуждения при расчете выступали: заданные параметры возбуждающих лазерных импульсов $h\nu_L$, τ_L и I, длительность импульса импульса зондирования (τ_L или $\tau_L/\sqrt{2}$), известные диаметры перетяжек пучков возбуждения d_p и зондирования d_0 , а также расстояние между последними на поверхности образца r. Огибающие лазерных импульсов полагались гауссовыми $\tilde{f}(\omega) \propto \exp(-\omega^2 \tau_L^2)$, что хорошо соответствовало их кросс- и автокорреляционным функциям интенсивности.

Использовались следующие параметры образцов — полупроводниковых монокристаллов, определяющие профиль импульсов гиперзвука: α , c_a , D, χ (см. Приложение). Также анализировалось влияние скорости поверхностной рекомбинации S на профили импульсов по формуле (4.16). Эффекты распространения импульсов определялись параметрами d_p , γ (коэффициент поглощения звука) и длиной пути распространения z. На выходе программы получались спектры и профили импульсов гиперзвука, которые сравнивались с экспериментальными, отвечающими смещению поверхности



Рис. 4.17. Блок-схема программы расчета профилей импульсов гиперзвука.

образца. Меняя параметры образца, в частности коэффициент диффузии ЭДП *D*, мы добивались наилучшего согласования модели и эксперимента.

Учет геометрических эффектов: уширение дефлекционного сигнала, усреднение по апертуре пробного пучка и по его положению на поверхности

Модуль программы «Фотодетектирование» (рис. 4.17) позволял учесть реальные условия измерений профилей импульсов гиперзвука по фотодефлекционному методу (см. § 1.2). В клиновидном образце за счет конечного размера акустического пучка момент выхода импульса гиперзвука на заднюю грань образца различен в различных точках апертуры акустического пучка (рис. 4.18). Этот эффект приведет к временному уширению измеряемых сигналов, эффект уширения можно оценить как $\theta d_0/c_a \simeq 130$ пс, где угол клина $\theta = 3^\circ$ для Ge. Для корректного учета эффекта уширения мы применяли усреднение сигналов с разным временным сдвигом в пределах размера пробного пучка d_0 на поверхности образца [37]. Было получено, что профиль импульса с усреднением практически не отличается от профиля без усреднения. При этом учитывалось также



Рис. 4.18. Схема пучков возбуждения (1) и зондирования (2) на образце.

поперечное распределение интенсивности в перетяжке пробного пучка на поверхности образца (рис. 4.18).

В ходе экспериментов мы юстировали образец, пучки возбуждения и зондирования таким образом, чтобы получить максимальный сигнал на выходе синхронного детектора. При этом точное положение пучка зондирования на поверхности относительно центра пятна возбуждения r, которое определяет величину дефлекционного сигнала (см. § 1.2), было неизвестно. Поэтому при моделировании было сделано усреднение по r. Из проведенных расчетов следует следующий вывод [37]: для моделирования достаточно взять $r = d_p/2$, то есть считать, что центр пучка зондирования смещен относительно центра акустического пучка на величину радиуса последнего.

Сравнение аналитического решения и численного моделирования

Формула (4.16) дает спектр акустического импульса сразу после генерации ($z \rightarrow 0$). Для теста компьютерной модели полученный с помощью БПФ профиль акустического импульса сравнивался с аналитическим (формула (4.18)) для мгновенного фотовозбуждения ($\tau_L=0$). Аналогичным образом проводился сравнительный тест для смещения фотовозбужденной поверхности (z=0) согласно спектру (4.19) и профилю (4.20).

4.4.2 Дифракция и поглощение гиперзвуковых импульсов

В моделировании учитывалось влияние дифракции и поглощения на форму акустического импульса в процессе распространения. При наших условиях характерная дифракционная длина $L_{dif} = 2\pi f_{max} a^2/2c_a \approx 500$ мкм, где a=30 мкм — радиус пучка накачки, а характерная частота максимума энергии импульсов гиперзвука $f_{max}=1$ ГГц. Такая дифракционная длина намного больше, чем минимальная толщина образца 100 мкм, и поэтому дифракция, учитываемая в квазиоптическом приближении (см. формулу (4.21)), не должна заметно влиять на длительность и форму акустических импульсов.

Для длины пути $z \gtrsim L_{dif}$ дифракция может заметно менять форму акустических импульсов, что и наблюдалось в эксперименте с Ge (см. рис. 4.5). Согласно формуле (4.21) дифракция в первую очередь влияет на низкочастотные компоненты спектра оптоакустического сигнала. Дифракционное «обрезание» низкочастотной области спектра оптоакустического сигнала, как показывают расчеты [141], приводит к появлению второй фазы в исходно однополярном акустическом импульсе. Причем существенно, что фронт импульса остается практически неизменным [141]. Эффект дифракции в дальней зоне может трактоваться как дифференцирование исходного профиля видеоимпульса звука, поскольку его спектр в дальней зоне приближенно равен исходному спектру, умноженному на $i\omega$. Действительно, такое влияние дифракции качественно и наблюдается в эксперименте с Ge как на спектрах, так и на профиле дифрагирующих импульсов звука (см. рис. 4.5).

Спектры экспериментальных импульсов гиперзвука образованы из ряда частот $f=0.1, 0.2, 0.3 \Gamma \Gamma$ ц и т.д., отвечающих гармоникам частоты следования лазерных импульсов. Описание дифракции этих низких частот в квазиоптическом приближении, предполагающим $\lambda \ll a$, требует уточнения, поскольку для них $\lambda/a = c_a/fa \sim 2$, 1, 0.5 и т.д. Для проверки корректности квазиоптического приближения рассчитывалась дифракция акустического пучка на основе интеграла Кирхгофа (формула (4.22)). В качестве входного импульса брался модельный профиль в виде видеоимпульса с богатым спектром низких частот (пунктирная линия на рис. 4.21), предсказываемый электронно-деформационной моделью возбуждения звука. Расчет проводился на осно

пучка и вне его, также рассчитывались поперечные профили пучков для ряда спектральных компонент. Мы не обнаружили существенных отличий расчетов дифракции на основе интеграла Кирхгофа и в квазиоптическом приближении. Следовательно, последнее адекватно описывает дифракцию широкополосных лазерно-возбуждаемых акустических импульсов несмотря на то, что низкочастотная часть их спектра формально не отвечает условиям квазиоптического приближения.

Акустическое поглощение $\exp(-\gamma \omega^2 z/4\pi^2)$ в первую очередь влияет на высокочастотные компоненты спектра. Растущее квадратично с частотой поглощение должно приводить к сужению спектра широкополосных акустических сигналов при их распространении и, следовательно, к уширению фронтов и к увеличению длительности акустических импульсов. Этот эффект и наблюдается в эксперименте с Ge (см. рис. 4.5) при длине распространения $z \gtrsim 1$ мм.

4.4.3 Результаты моделирования профилей импульсов гиперзвука в Ge, Si и GaAs

В экспериментах с монокристаллом Ge было показано, что при возбуждении на λ =1064 и 532 нм в нем доминирует электронно-деформационный механизм возбуждения звука (см. раздел 4.3.2). В разделе 4.3.3 было получено совпадение результатов модели и эксперимента в части соотношения эффективностей термоупругого и электронно-деформационного механизмов в Ge при возбуждении на λ =1064 нм. В данном разделе мы детально сопоставим расчетные и экспериментальные профили импульсов гиперзвука, имея в виду вопрос — какую спектроскопическую информацию можно извлечь из анализа этих профилей?

Формула (4.16) описывает электронно-деформационный механизм генерации звука. Для сравнения данных эксперимента с результатами моделирования рассмотрим профили импульсов гиперзвука, соответствующие длинам пути распространения 110 и 550 мкм. На рис. 4.19 представлены профили и спектры расчетных акустических импульсов в Ge в сравнении с экспериментальным профилем (см. раздел 4.3.2). Из рис. 4.19а видно, что чем больше коэффициент диффузии D, тем шире фронт акустического сигнала, причем фронт для $D=60 \text{ см}^2/\text{с}$ (справочное значение) лучше всего отвечает эксперименту.

Экспериментальная длительность фронта акустического сигнала τ_f , рассчитанная по многим группам измерений, была 270±50 пс. Эта величина более чем в два раза превышает длительность лазерного импульса $\tau_L \leq 120$ пс. Следовательно, согласно используемой модели, уширение фронта акустического импульса вызвано диффузионным размыванием области генерации звука. Однако, как видно из рис. 4.19а, спад расчетного импульса получается значительно длиннее спада в эксперименте: экспериментальные профили содержат на спаде импульса быструю отрицательную фазу, тогда как эта фаза в рамках модели получается значительно длиннее. На спектральном языке (см. рис. 4.196) такое расхождение означает, что модель недооценивает вклад низкочастотных компонент или, что то же самое, переоценивает вклад низкочастотных компонент в спектр импульса.

Сопоставим теперь результаты модели и эксперимента для бо́льших длин распространения импульсов гиперзвука. На рис. 4.20 представлены профили и спектры модельных акустических импульсов при z=550 мкм в сравнении с данными эксперимента. Видно, что в целом расчетный профиль стал ближе к экспериментальному в сравнении со случаем z=110 мкм: у расчетного профиля появилась выраженная отрицательная фаза. Появление отрицательной фазы при распространении модельного импульса (см. прерывистые линии на рис. 4.19а и 4.20а) связано с дифракцией. Действительно, дифракция приводит к дифференцированию профиля импульса в дальней зоне (см. предыдущий раздел), что на спектрах отражается как «вымывание» низкочастотных компонент. Эволюция модельного профиля импульса гиперзвука в ходе распространения приведена на рис. 4.21. Видно, что фронт модельного импульса при распространении на z=550 мкм не меняется¹¹, а дифракция приводит к появлению выраженной отрицательной фазы.

Таким образом, мы приходим к выводу, что, хотя дифракция в принципе может отвечать за появление выраженной отрицательной фазы в расчетном импульсе при распространении, используемая модель не описывает адекватно данные эксперимента. Действительно, экспериментальный импульс на *z*=110 мкм уже имеет быструю

 $^{^{11}\}Pi$ оглощение высокочастотных компонент спектра при $z<\!1\,{\rm мм}$ еще не заметно.



Рис. 4.19. Профили импульсов гиперзвука (а) и их спектры (б) в Ge для z=110 мкм и возбуждения на $\lambda=1064$ нм: сплошная линия — эксперимент, прерывистые линии — расчет. Спектры нормированы по площади.



Рис. 4.20. Профили импульсов гиперзвука (а) и их спектры (б) в Ge для z=550 мкм и возбуждения на $\lambda=1064$ нм: сплошная линия — эксперимент, прерывистые линии — расчет. Спектры нормированы по площади.



Рис. 4.21. Эволюция импульсов гиперзвука при распространении в Ge: сплошная линия — эксперимент для z=110 мкм, прерывистые линии — расчет при D=60 см²/с и возбуждении на $\lambda=1064$ нм с учетом дифракции и поглощения звука.

вторую фазу, а модельный — близок к однополярному. Возникает вопрос: где модель некорректно описывает профили импульсов гиперзвука — при их возбуждении, распространении или детектировании?

Прежде всего отметим, что у нас нет оснований не доверять описанию дифракции гиперзвуковых импульсов, распространяющихся в виде гауссового пучка. Так, например, как отмечено в предыдущем разделе, расчеты в рамках квазиоптического приближения и на основе интеграла Кирхгофа дают совпадающие профили. Более того, был предпринят анализ [43] эффектов фононной фокусировки [142, 143, 144] в Ge, возникающей из-за анизотропии скоростей звука и заключающийся в том, что волновой фронт и поверхность постоянной энергии звуковой волны, вообще говоря, не совпадают. Такой эффект может изменять амплитудно-фазовые соотношения в спектре распространяющегося импульса и в результате дополнительно изменять профиль импульса при дифракции. Проведенные эксперименты с образцами Ge, ориентированными в фокусирующих и дефокусирующих направлениях, а также модельные расчеты показали, что эффекты фононной фокусировки в наших экспериментальных условиях несущественны [43]. Также подробно анализировался вопрос: не упущен ли какой-нибудь вклад и/или эффект при измерении профилей импульсов гиперзвука фотодефлекционным методом? Для этого были проведены тестовые эксперименты: например, на предмет возможного вклада в дефлекционный сигнал за счет фотоупругого эффекта (см. раздел 4.3.1), также дефлекционный сигнал измерялся при ортогональных поляризациях пучка зондирования и т.д. [43]. Далее, при моделировании учитывались реальные условия фотодетектирования: конечные апертуры пучков возбуждения и зондирования, эффект клиновидного образца, профили и длительности лазерных импульсов и пр. (см. раздел 4.4.1).

Таким образом, мы пришли к выводу, что несовпадение модельных и экспериментальных профилей импульсов гиперзвука в области их спадов связано с некорректным описанием процесса их фотовозбуждения. Поэтому нами были поставлены эксперименты по измерению профилей импульсов гиперзвука вблизи области фотовозбуждения (см. их обсуждение в следующем разделе), а также сигналов фотоиндуцированного отражения от нее (см. раздел 4.3.4). На рисунке 4.22 приведен сигнал изменения коэффициента отражения от возбужденной поверхности Ge и расчетный график, полученный согласно формуле (4.30). Видно идеальное совпадение результатов модели и эксперимента: фронт сигнала определяется сверткой динамики нарастания концентрации ЭДП и интенсивности импульса зондирования, а спад — коэффициентом диффузии ЭДП *D*. Последний хорошо согласуется со справочными данными. Следовательно, единственный существенный канал релаксации ЭДП у возбужденной поверхности Ge — одномерная диффузия, при этом рекомбинация как у поверхности, так и в объеме несущественна. Таким образом, измерения фотоиндуцированного отражения указывают, что динамика источника звука, то есть фотовозбужденной ЭДП, описывается нами корректно по крайней мере на глубине $\sqrt{D\tau} \simeq 2$ мкм от поверхности, где $\tau \sim 1$ нс — характерное время релаксации ЭДП.

Отметим, что профили, получаемые по термоупругому механизму (ТУ) возбуждения звука, который всегда сопровождает поглощение импульса света, в области спада аналогичны профилям, полученным в рамках электронно-деформационного механизма (ЭД). Поэтому учет термоупругого механизма не объяснил бы несоответствие модели



Рис. 4.22. Экспериментальный (сплошная линия) и расчетный (пунктир) профили сигнала изменения отражения фотовозбужденной поверхности Ge при возбуждении на λ =1064 нм. Расчет выполнен для D=70±10 см²/с, S=0 и τ_L =80 пс, ноль на оси времени выбран произвольно.

и эксперимента.

Теперь перейдем к результатам моделирования профилей импульсов в монокристаллах Si и GaAs. На рис. 4.13 и 4.14 в разделе 4.3.5 представлены расчетные и экспериментальные импульсы гиперзвука для монокристаллов Si и GaAs. Видно, что расчетные профили, соответствующие ЭД механизму возбуждения звука, хорошо соответствуют экспериментальным. Отметим, что в целом экспериментальные импульсы, полученные в Ge, Si и GaAs для близких условий распространения похожи (ср. рис. 4.8, 4.13 и 4.14), отличаясь длительностью фронтов (см. таблицу 3). Глубина характерной области пространственной локализации акустических источников задается наибольшей характерной длиной $max\{1/\alpha, \sqrt{D\tau_L}, \sqrt{X\tau_L} \simeq 0.5-0.8$ мкм (см. таблицу 2 в разделе 4.2.3). При этом характерная длительность фронта акустического импульса τ_f будет в основном определяться $max\{\tau_D, \tau_a, \tau_L\}$, что соответствует эксперименту (см. таблицу 3). Из таблицы 3 следует, что в Ge τ_f существенно больше, чем в других материалах, что позволяет сделать вывод о преобладании ЭД механизма, так как экспериментальное $\tau_f \simeq \tau_D > \tau_a$, τ_L . Для Si сделать вывод о механизме возбуждения

	$h u_L$, эВ	$ au_f$, ПС			$ au_a,$ пс	$ au_D$, пс	m_D	$ au_{\chi}$, пс	m_{χ}	В
		эксп.	ЭД	ТУ						
Ge	1.17	$270{\pm}50$	330	170	130	210	1.6	1.1	0.01	10
Ge	2.33	$220{\pm}20$	230	100	3	210	65	1.1	0.35	3
Si	2.33	130 ± 20	160	140	110	43	0.4	1	0.01	-2.5
GaAs	2.33	~ 150	140	100	25	80	3.2	1	0.05	15

Таблица 3. Характерные параметры оптоакустического возбуждения образцов. τ_f — длительность фронта акустического сигнала по уровню 1/e: в эксперименте с разбросом по сериям измерений, в электронно-деформационной (ЭД) и термоупругой (ТУ) моделях (расчет для z=100 мкм, d_p =20 мкм); $\tau_a = (\alpha c_a)^{-1}$ — время пробега звука по области поглощения импульса возбуждения; $\tau_D = D/c_a^2$ ($\tau_{\chi} = \chi/c_a^2$) — время уменьшения скорости диффузии ЭДП (тепла) до скорости звука (см. раздел 4.2.4) для $\tau_L \to 0$; $m_D = \alpha D/c_a$ и $m_{\chi} = \chi/c_a$ — аналоги чисел Маха для скорости диффузии ЭДП и тепла, соответственно; B — соотношение эффективностей ТУ и ЭД механизмов возбуждения звука по амплитуде (см.раздел 4.2.1).

звука только из экспериментальной величины τ_f нельзя, так как обе модели (ТУ и ЭД) дают одинаковые τ_f в пределах экспериментальной ошибки (см. таблицу 3). Однако в разделе 4.3.5 показано, что отношение величин акустических сигналов в Ge и Si совпадает с предсказанием ЭД модели. Если предположить, что в Si преобладает ТУ механизм, то это отношение, как следует из последней колонки таблицы 3, должно было быть в 2.5 раза больше. Поэтому в Si, скорее всего¹², также преобладает ЭД механизм, как и предсказывает используемая нами модель возбуждения звука. Для GaAs точность определения τ_f не позволяет различить ЭД и ТУ модели, которые дают не сильно отличающиеся τ_f (см. таблицу 3).

Таким образом, проведенный анализ профилей дефлекционных сигналов в Ge и Si указывает, что при пикосекундном возбуждении в них доминирует ЭД механизм воз-

¹²Сравнение по уровням сигналов для разных материалов не очень надежно, поскольку необходимы величины деформационных потенциалов, которые могут отличаться в зависимости от метода их измерения [145].

буждения звука. Основной параметр, извлекаемый из эксперимента — длительность фронта акустического импульса — изменялся в диапазоне $\simeq 100-300$ пс. Подробное сопоставление профилей расчетных и экспериментальных акустических импульсов, выполненное для возбуждения Ge на λ =1064 нм, показало, что используемая ЭД модель адекватно описывает фронты экспериментальных импульсов, но неверно описывает их спады (см. также следующий раздел). В эксперименте с Ge при малых длинах распространения $z\sim$ 100 мкм появлялась быстрая отрицательная фаза импульса, которая существенно короче расчетной (см. рис. 4.19). Мы пытались усложнить ЭД модель возбуждения звука, в частности, учли возможный изгиб энергетических зон вблизи поверхности [A19], что может давать дополнительную силу, действующую на движение фотовозбужденной ЭДП, однако это не привело к лучшему согласованию модели и эксперимента.

Мы предполагаем, что быстрая вторая фаза экспериментального импульса может быть связана с наличием у поверхности Ge переходного слоя, акустический импеданс которого отличается от объема образца. Рассмотрим подробнее это предположение. Бегущий от поверхности образца импульс звука можно представить как сумму двух импульсов, движущихся из области поглощения света $1/\alpha$ в противоположные стороны: первый уходит вглубь образца, а второй движется к поверхности (см. выражение (4.7)). Затем второй импульс отражается от поверхности и складывается с первым, при этом если временная задержка между двумя импульсами $\simeq 1/\alpha c_a$ сравнима с экспериментальным временным разрешением, то первый импульс в основном будет определять фронт наблюдаемого импульса, а второй — спад. В используемой модели полагалось, что второй импульс отражается от механически свободной поверхности (см. раздел 4.2.1). Следовательно, если модель адекватно описывает фронты экспериментальных импульсов, но некорректно — их спады, то, разумно предположить, что второй импульс отражается не просто от свободной поверхности, а от некоторого переходного слоя на ней, акустический импеданс которого отличается от объема образца. При этом переходной слой должен иметь субмикронную толщину l, отвечающую характерной длительности второй фазы ~ l/c_a ~200 пс, и слабо влиять на диффузию ЭДП, которая хорошо описывается одномерной моделью в однородной полубесконеч-
ной среде (см. рис. 4.22). В результате второй импульс при отражении от поверхности с переходным слоем, то есть по крайней мере от двух границ раздела, может заметно изменить свой временной профиль. Возможно такой переходной слой появляется в результате механической обработки поверхности образца Ge, приводящей к механическим напряжениям в приповерхностном слое, образованию высокой плотности дислокаций и т.д. Моделирование возбуждения гиперзвука в образце с переходным слоем такого типа не проводилось.

4.4.4 Анализ экспериментов с образцом Ge, покрытым диэлектрическим зеркалом

Для исключения воздействия эффектов дифракции на профиль импульсов гиперзвука мы выполнили эксперименты с многослойными диэлектрическими покрытиями на Ge, описанные в разделе 4.3.4. Покрытие представляло собой дихроичное зеркало, которое практически полностью пропускало лазерный импульс возбуждения с λ =1064 нм на поверхность Ge и отражало пробный лазерный импульс с λ =532 нм, не давая ему достигнуть поверхности Ge. Такая схема позволила избежать эффектов оптического взаимодействия пучков зондирования и возбуждения в приповерхностном слое Ge.

Как отмечалось в 4.3.4, отражение пробного импульса происходит на прозрачных слоях SiO₂ и TiO₂, образующих покрытие, которые возмущаются распространяющимся импульсом гиперзвука. Оптические и акустические параметры многослойных покрытий следующие: для SiO₂ показатель преломления n_S =1.46, скорость звука c_a =6.0× 10⁵ см/с; для TiO₂ n_T =2.3, c_a =9.0×10⁵ см/с. Оптическая толщина каждого слоя составляет $\lambda/4$, следовательно толщины слоев равны $d_1=\lambda/(2n_T)=0.115$ мкм для TiO₂, $d_2=\lambda/(2n_S)=0.182$ мкм для SiO₂. Вся толщина зеркала равна $d = N(d_1 + d_2)/2$, где N — полное число слоев. Акустические импедансы слоев TiO₂ и SiO₂ равны Z_T =3.4×10⁶ и Z_S =1.5×10⁶ г/см², соответственно [136]. Следовательно, заметная доля акустической волны отражается на интерфейсе TiO₂/SiO₂, коэффициент отражения по амплитуде равен $(Z_T - Z_S)/(Z_T + Z_S)$ =0.38. Оптический коэффициент отражения зондирующего излучения по амплитуде на интерфейсе TiO₂/SiO₂ равен $(n_T - n_S)/(n_T + n_S)$ =0.22.

Толщина покрытия, например L=2.7 мкм для N=18, сравнима с характерными длинами акустических волн ~5 мкм, образующих импульс гиперзвука, и поэтому диэлектрическое покрытие на Ge нельзя считать акустически тонким. Оно может влиять на форму возбуждаемых в образце акустических импульсов, так как, во-первых, поверхность Ge уже не будет механически свободной, а во-вторых, бегущие по покрытию акустические волны из Ge будут отражаться на слоях покрытия за счет разности импедансов TiO₂ и SiO₂, давая интерферирующие вклады в формируемый акустический импульс. Такой ситуации соответствует сравнительные эксперименты по измерению акустических импульсов на задней грани образца, возбуждаемых через и без покрытия на Ge (см. раздел 4.3.4), из которых следует, что при возбуждении через покрытие на импульсе появляются осцилляции.

Далее, из приведенных параметров слоев покрытия следует, что измерение дефлекционного сигнала на покрытии (рис. 4.12) имеет две существенные особенности. Во-первых, зондирующий пучок «встречает» импульс звука, приходящий из приповерхностного слоя Ge (см. второе слагаемое в (4.7)), на различных слоях диэлектрического зеркала, поскольку пучок зондирования проникает в покрытие на глубину порядка 10 слоев. Этот эффект, очевидно, должен приводить к временному уширению дефлекционного сигнала на характерную величину $\sim 10(d_1 + d_2)/2c_a \simeq 0.5$ нс. Во-вторых, акустический импульс, проходя через слои, будет отражаться на их границах, что в силу заметного коэффициента отражения звука приведет к некоторому изменению импульса гиперзвука, поскольку его пространственная протяженность ~ 5 мкм сравнима с толщиной покрытия.

Таким образом, детальное описание профилей дефлекционных сигналов, получаемых на образце с многослойным оптическим покрытием, требует существенной модификации моделей возбуждения и детектирования звука, что выходит за рамки данной работы. В настоящей работе мы ограничимся сравнением расчетного профиля смещения фотовозбужденной поверхности, полученной из модели электронно-деформационного возбуждения звука на свободной поверхности Ge (формула (4.19)), с экспериментальными данными для образца Ge с покрытием (рис. 4.23). Существенно, что расчетный и экспериментальный импульсы — однополярные, тогда как при измерени-



Рис. 4.23. Экспериментальный дефлекционный сигнал для образца Ge с покрытием при числе слоев m = 18 (1) и расчетный профиль смещения фотовозбужденной поверхности Ge (2).

ях на задней грани образца всегда получаются двухполярные импульсы. Заметим, что фронт экспериментального дефлекционного сигнала неплохо соответствует расчетному импульсу, следовательно эффект акустически толстого покрытия не очень существенен. Действительно, для низкочастотной части спектра экспериментального импульса (<0.5 ГГц) приближение акустически тонкого покрытия более или менее выполняется. Вместе с тем, спады расчетного и экспериментального импульсов качественно отличаются: если первый имеет вид ступеньки, то второй — колоколообразный. Последнее несоответствие не связано с тем, что в расчете мы пренебрегли наличием покрытия на поверхности Ge. В самом деле, при лазерном возбуждении Ge через покрытие профиль акустического импульса, измеряемый на задней грани образца, в целом сохранялся, но на нем появлялись осцилляции. Таким образом, качественное отличие расчетного и экспериментального импульсов в области их спадов мы относим на счет используемой модели электронно-деформационного механизма возбуждения звука. К аналогичному выводу мы пришли в предыдущем разделе, анализируя профили импульсов гиперзвука, измеряемых на задней грани образца.

4.4.5 Возбуждение и распространение импульсов гиперзвука в Ge в присутствии внешнего электрического поля

В разделе 4.3.6 были представлены экспериментальные результаты по исследованию субнаносекундного оптоакустического отклика тонкой пластины монокристаллического Ge в постоянном электрическом поле $E_0 \sim 100$ В/см. Было обнаружено временное смещение акустического видеоимпульса как целого на $\simeq 200$ пс при приложении к образцу электрического поля, причем сдвиг был нечувствителен к знаку поля. В этой части работы анализируются возможные механизмы обнаруженного эффекта: тривиальные тепловые, связанные с изменением свойств образца при его нагреве протекающим электрическим током и приводящие к задержке распространения звука в образце, и более тонкие механизмы, обусловленные воздействием приложенного поля на процесс возбуждения гиперзвуковых импульсов.

Прежде всего рассмотрим, к чему может привести тепловое расширение пластины образца за счет тепла, выделяющегося при протекании электрического тока через образец. Оценим тепловые эффекты, учитывая известные для Ge температурные зависимости скорости звука, подвижности и коэффициента диффузии носителей. Заметим, что сдвиг акустического импульса на $\tau = 100$ пс должен соответствовать изменению толщины пластины на $\Delta l = c_a \tau \simeq 0.5$ мкм, отвечающему относительному удлинению $\Delta l/l \simeq 10^{-2}$. Такое $\Delta l/l$ соответствует росту температуры образца Ge $\Delta T = \alpha^{-1} \Delta l / l \simeq 1800$ К, имеющего температурный коэффициент линейного расширения $\alpha = 6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [136]. В эксперименте нагрев образца электрическим током заведомо не превышал 100 К. Относительное изменение скорости звука в Ge с температурой [146] $\Delta c_a / (\Delta T c_a) \simeq 5 \times 10^{-5} \, {\rm K}^{-1}$, что в расчете на $\Delta T = 100 \, {\rm K}$ дает $\Delta c_a / c_a \simeq 5 \times 10^{-3}$. Временное смещение профиля за время распространения импульса $\tau_p \simeq 10$ нс по толщине пластины $\Delta \tau = \tau_p \Delta c_a / c_a \simeq 50$ пс, что в 4 раза меньше наблюдаемого в эксперименте смещения профиля. Более того, оба рассмотренных выше тепловых эффекта должны приводить к увеличению интервала $2l/c_a$ между соседними эхо-сигналами (см. рис. 4.16), что в нашем эксперименте не наблюдалось. Интерференционная картина акустического импульса двигалась как единое целое, без изменения своей формы.

Заметим, что квадратичный электрострикционный эффект, в принципе, также мо-

жет приводить к изменению толщины пластины. В образце Ge с диэлектрической проницаемостью ε =16 [136] приложенное поле E_0 =140 В/см индуцирует упругие напряжения с характерным давлением $P \sim \varepsilon E_0^2/4\pi \sim 0.03$ Па. Тогда порядок величины $\Delta l/l$ можно оценить как $\Delta l/l \sim P/K \sim 10^{-13}$, где $K \sim 100$ ГПа — модуль всестороннего сжатия. Видно, что электрострикционный эффект в наших экспериментальных условиях пренебрежимо мал.

На профиль гиперзвукового импульса влияет изменение коэффициента амбиполярной диффузии ЭДП с температурой: $D = k_B T \mu_a(T)/e$, где k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, μ_a — амбиполярная подвижность носителей. Проведенный расчет профиля акустического импульса в рамках модели электронно-деформационного механизма с учетом температурной зависимости D(T) по методике, изложенной в разделе 4.4.3, показал отсутствие заметных изменений профиля при росте температуры ~100 К. Кроме того, изменение D в первую очередь должно приводить к изменению длительностей фронтов акустических сигналов (см. раздел 4.4.3), что не наблюдалось в эксперименте (см. рис. 4.16). Таким образом мы приходим к выводу, что влиянием тепловых эффектов на наблюдаемый акустический профиль можно пренебречь. На это указывает также проведенный тестовый эксперимент с нагревом образца (см. раздел 4.3.6).

При электронно-деформационном механизме генерации звука на профиль акустического импульса оказывает влияние динамика движения свободных носителей заряда (см. раздел 4.2.1). При отсутствии внешнего электрического поля их движение определяется процессом диффузии. Вполне возможно, что наблюдаемый временной сдвиг акустического импульса связан с дрейфом фотовозбужденной ЭДП в электрическом поле. Отметим, что дрейф носителей заряда происходит главным образом вдоль поверхности образца, что определяется направлением силовых линий электрического поля E_0 . При температуре 300 К скорости дрейфа в кристалле Ge $V=\mu E_0$ составляют $\simeq 5.3 \times 10^5$ и $\simeq 2.7 \times 10^5$ см/с для электронов и дырок, соответственно [136]. Поскольку эти скорости сравнимы со скоростями продольной звуковой волны, дрейф может оказывать заметное влияние на динамику фотовозбужденной ЭДП в области возбуждения звука. Адекватное моделирование фотовозбуждения звука в условиях дрейфа

ЭДП выходит за рамки использованной нами одномерной модели электронно-деформационного возбуждения звука, изложенной в разделе 4.2.1.

Проведенное исследование является, по-видимому, первым экспериментом в пикосекундной оптоакустике, в котором при приложении внешнего электрического поля к образцу удается смещать во времени фотовозбуждаемый гиперзвуковой импульс. Подобные эксперименты позволяют расширить возможности пикосекундной оптоакустики, например, при исследовании тонких пленок различных материалов с высоким временным разрешением.

4.4.6 Сверхзвуковое расширение электронно-дырочной плазмы в Ge

Здесь мы обсудим интересный физический эффект — сверхзвуковое расширение фотовозбужденной ЭДП, проявляющийся в наших экспериментах [A 15]. На основании изложенных выше результатов теории, данных экспериментов и их сопоставления можно сделать вывод, что при умеренных уровнях возбуждения ($n \leq 10^{18}$ см⁻³) на пикосекундной временной шкале в монокристалле Ge доминирует электронно-деформационный механизм возбуждения звука (\$ 4.3). Причем длительность фронта импульса гиперзвука несет информацию о диффузии фотовозбужденной ЭДП. Как обсуждалось выше в литературном обзоре (§ 4.1), вопрос о возможности сверзвукового движения ЭДП в свое время так и не был решен однозначно. Примененная нами оптоакустическая методика оценки скорости диффузии ЭДП имеет преимущество по сравнению с другими (см. раздел 4.2.4), поскольку она чувствительна непосредственно к отличию характерной скорости диффузии ЭДП (в смысле определения по формуле (4.31)) от скорости продольного звука.

Сформулируем кратко основные результаты оптоакустических экспериментов, необходимые для обсуждения эффектов сверхзвуковой диффузии ЭДП. Итак, в экспериментах с Ge было установлено, что длительность фронта гиперзвуковых импульсов, полученная по многим сериям экспериментов с различными условиями (возбуждение на двух длинах волн, разные пути распространения и диаметры пучков возбуждения и зондирования), составляет величину 250 ± 50 пс на уровне 1/e (см. раздел 4.3.2). Анализ ряда эффектов, влияющих на длительность фронта импульса гиперзвука, связанных как с техникой измерений, так и с проявлением различных физических эффектов, подробно излагался выше в предыдущих разделах настоящей главы. Такой анализ приводит нас к следующему выводу: наблюдаемая длительность фронта импульса гиперзвука в Ge связана главным образом с быстрой диффузией фотовозбужденной ЭДП. Аналогичные выводы следуют из экспериментов с Ge, выполненных на длине возбуждения 532 нм. В других материалах (Si, GaAs) длительность фронта не превышает ~150 пс (см. таблицу 3), что не сильно отличается от экспериментального разрешения $\simeq 100$ пс. Вместе с тем, как следует из данных таблицы 3, для проявления эффектов сверхзвуковой диффузии в Si и GaAs требуется существенно более высокое временное разрешение.

Перейдем к рассмотрению связи длительности фронта импульса гиперзвука с быстрой амбиполярной диффузией фотовозбужденной ЭДП. В разделе 4.2.4 была введена характерная скорость диффузии ЭДП для мгновенного фотовозбуждения $V_D = \alpha D$ при t=0 и сформулированы условия наблюдения сверхзвуковой диффузии фотовозбужденной ЭДП. Результаты компьютерного моделирования (раздел 4.4.3) сопоставляют экспериментальной длительности фронта гиперзвукового импульса коэффициент диффузии ЭДП $D \simeq 60 \text{ см}^2/\text{с}$, что хорошо согласуется со справочными данными [136]. Следовательно, согласно разделу 4.2.4 фотовозбужденная ЭДП начинает диффундировать с характерной скоростью V_D , превышающей скорость продольного звука в $\simeq 1.5$ раза.

Разница между фронтами расчетных импульсов, соответствующим сверхзвуковой и дозвуковой диффузии ЭДП для длины волны возбуждения λ_1 =1064 нм, в сравнении с экспериментом видна на рис. 4.19а. Модельные фронты отвечают числам Маха $m_D = V_D/c_a$ =2.7, 1.6, 0.8 и 0.27. Физически случай диффузии ЭДП с числом Маха $m_D = 1$ означает, что характерная скорость в момент времени t=0 равна скорости продольного звука. Фронт импульса гиперзвука длительностью 250 пс указывает на то, что фотовозбужденная ЭДП замедляется до звуковой за характерное время $\tau_D \simeq 200$ пс (см. рис. 4.1). Сверхзвуковая диффузия ЭДП должна наиболее сильно проявляется в эксперименте для длины возбуждения λ_2 =532 нм, где $m_D \simeq 45$ (см. таблицу 3). Профили экспериментальных импульсов при возбуждении на λ_1 и λ_2 сов-

падают в пределах точности измерений (см. рис. 4.8), а области поглощения света отличаются в $\simeq 30$ раз. При этом режиму дозвуковой диффузии $m_D < 1$ при возбуждении на λ_2 соответствуют очень малые $D < 1 \text{ см}^2/\text{с}$, что в эксперименте соответствовало бы фронту импульса гиперзвука, задаваемому нашим временным разрешением $\simeq 100$ пс. Из анализа экспериментов при возбуждении гиперзвука на λ_2 (см. раздел 4.3.2) следует, что ЭДП, фотовозбужденная в области поглощения $\alpha^{-1} \simeq 0.02$ мкм, достигает глубины $L_D \sim 1$ мкм за $\tau_L \sim 100$ пс. Отсюда получаем оценку на среднюю скорость движения фотоиндуцированной ЭДП $L_D/\tau_L \gtrsim c_a$, что соответствует оценке снизу на V_D .

Таким образом, из результатов наших измерений мы получаем, что в Ge достигается режим сверхзвуковой диффузии длительностью около 200 пс, который можно наблюдать при комнатной температуре. Относительно характерной скорости диффузии, характеризуемой числом Maxa, мы можем утверждать, что в эксперименте с Ge при возбуждением на $\lambda_1 \ m_D \simeq 1.5$, а при возбуждении на $\lambda_2 \ m_D$ заведомо выше.

В заключение обсудим факторы, препятствующие режиму сверхзвуковой диффузии [A 4, 15], иными словами, почему скорость звука может выступать барьером для движения свободных носителей? Как показывается в курсах теории твердого тела, см., например, [147], если свободный носитель, то есть электрон или дырка, движется в кристалле со скоростью выше звуковой, то он может испускать акустические фононы, которые могут оказывать обратное тормозящее действие на носитель. В наших условиях режим сверхзвуковой диффузии возможен, поскольку обратное влияние возбуждаемых движущейся ЭДП акустических волн на расширение ЭДП относительно слабое. Действительно, давление акустических полей на плазму можно оценить как $P \sim |d|nu_z \sim |d|nu/(c_a \tau_D)$. Из справочных [136] и наших экспериментальных (§ 4.3) данных для Ge получаем $P \simeq 1.1 \times 10^{-4}$ бар. Это давление надо сравнить с внутренним давлением невырожденной ЭДП $P_{e-h} \sim nk_B \Theta \sim 0.16$ бар, где k_B — постоянная Больцмана и Θ =300 К. Таким образом, обратное влияние возбуждаемых ЭДП акустических воля на динамику ЭДП слишком мало, чтобы препятствовать режиму сверхзвуковой диффузии.

Второй фактор, способный тормозить движение ЭДП, - вынужденная эмиссия

движущейся ЭДП акустических фононов [126]. Режим вынужденной эмиссии фононов требует, очевидно, некоторого времени установления. Оценим это время, называемое временем развития фононной неустойчивости (аналог времени развития генерации в лазерах), определяемое как промежуток времени необходимый для достижения порога вынужденной эмиссии акустических фононов. Рассмотрим простую модель движущейся плазмы: пусть фотовозбужденная ЭДП представляет собой слой порядка толщины области поглощения возбуждающего света, движущийся с постоянной скоростью $V_D = \alpha_1 D$. Пренебрежем эмиссией фононов и рассеянием носителей на фононах. Тогда время развития фононной неустойчивости в Ge для невырожденной ЭДП согласно [126] составляет величину не менее $(m_D - 1)^{-1}(n[10^{18} \text{ см}^{-3}])^{-1} \text{ нс} 2 \text{ нс}$. Таким образом, время развития фононной неустойчивости намного превышает наше характерное время сверхзвукового движения ЭДП $\tau_D \simeq 200 \text{ пс}$. Заметим, что мы намеренно взяли гидродинамическую модель ЭДП, вообще говоря, не соответствующую нашему диффузионному движению ЭДП, что должно дать наиболее короткое время для развития неустойчивости на фронте движущейся ЭДП.

Таким образом, рассмотренные выше два эффекта, способные тормозить направленное движение фотовозбужденной ЭДП, не существенны для наших экспериментов.

Заключение к Главе 4

В данной главе представлены результаты разработки метода лазерной гиперзвуковой спектроскопии, основанной на фотодефлекционном методе с пикосекундным временным разрешением, и его применения для исследования монокристаллов Ge, Si, GaAs и более сложных образцов на их основе. Сформулируем основные результаты и выводы Главы 4:

- Разработан метод пикосекундной лазерной гиперзвуковой спектроскопии полупроводников, основанный на измерении форм субнаносекундных акустических импульсов и их анализе в рамках известных теоретических моделей возбуждения и распространения гиперзвука.
- 2. Исследованы профили импульсов гиперзвука в монокристаллах Ge, Si GaAs, в

структуре Al/Ge и в образце Ge с нанесенным на него многослойным диэлектрическим зеркалом, возбуждаемых ~100 пс лазерными импульсами с длиной волны 1064 и 532 нм. Измерения проведены при длинах распространения импульсов гиперзвука 0–2000 мкм, размерах области возбуждения 20–50 мкм, плотностях энергии возбуждения 5–50 мкДж/см².

- Показано, что при поглощении пикосекундного оптического импульса и концентрации возбуждаемой ЭДП ~10¹⁸ см⁻³ в монокристалле Ge электронно-деформационный механизм возбуждения звука на порядок величины более эффективен, чем термоупругий (по амплитуде).
- Разработанный метод лазерной гиперзвуковой спектроскопии позволяет получить оценку коэффициента диффузии фотовозбужденной ЭДП и коэффициент затухания гиперзвука из анализа профиля импульса гиперзвука.
- 5. Из результатов анализа измеренных профилей гиперзвука следует, что при комнатной температуре ЭДП в монокристалле Ge, возбужденная лазерным импульсом длительностью 100 пс, расширяется со сверхзвуковой скоростью, превышающей продольную скорость звука не менее чем в 1.5 раза.
- При приложении к образцу Ge постоянного электрического поля напряженностью ~100 В/см обнаружен временной сдвиг гиперзвукового импульса на ≃200 пс. Показано, что данный эффект может быть связан с дрейфом фотовозбужденной ЭДП в приложенном электрическом поле.

Глава 5 НЕЛИНЕЙНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НАНОПОЛИАЦЕТИЛЕНА

В данной главе представлены результаты исследований высокоупорядоченной формы химически простейшего полимера — полиацетилена (ПА), методами нелинейной спектроскопии. Первые два параграфа — вводные, в § 5.1 приведены наиболее важные свойства полиацетиленов и изучаемых образцов, а в § 5.2 содержится краткий обзор исследований ПА методами спектроскопии фотоиндуцированного поглощения и электропоглощения, использованных в настоящей работе. В остальных параграфах изложены оригинальные результаты, полученные методами спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (§ 5.3), поляриметрии (§ 5.4), спектроскопии электропоглощения (§ 5.5) и комбинационного рассеяния света (§ 5.6). В конце каждого параграфа приведена краткая сводка основных результатов.

§ 5.1 Структура и свойства полиацетилена

5.1.1 Полимерная цепь полиацетилена

Полиацетилен состоит из квазиодномерных полимерных цепей (—CH=CH—CH=), которые могут образовывать кристаллическую упаковку за счет ван-дер-ваальсовых связей. Расстояние между соседними цепями — около 4 Å. Структуру полимерной цепи ПА (рис. 5.1) составляют лежащие в одной плоскости атомы углерода и водорода. Три из четырех валентных электронов атома углерода находятся на sp^2 -гибридизованных орбиталях [148] и образуют сильные σ -связи, которыми атом соединен с двумя соседними атомами углерода и атомом водорода. Расстояние между соседними атомами углерода в цепи $a \approx 1.5$ Å. Существуют две возможные конфигурации атомов цепи в плоскости, соответствующие оптимальному расположению σ -связей под углом 120° друг относительно друга и представляющие собой два изомера ПА — транс и цис-ПА. Сильные локализованные σ -связи образуют скелет цепи ПА. Оставшийся валентный электрон атома углерода находится на $2p_z$ -орбитали, перпендикулярной плоскости цепи (π -электрон). Облака π -электронов соседних атомов углерода перекрываются, образуя систему сопряженных π -связей. Именно относительно слабые, в значительной

Рис. 5.1. Структура и схематическое изображение цепи полиацетилена.

степени делокализованные, *π*-связи определяют основные электронные и оптические свойства ПА.

В терминах теории твердого тела элементарная ячейка цепи транс-ПА имеет один π-электрон, следовательно π-связям должна соответствовать наполовину заполненная энергетическая зона. Однако согласно теореме Пайерлса [149], подобная одномерная система с электрон-фононным взаимодействием является неустойчивой по отношению к модуляции электронной плотности и расстояний между узлами решетки с периодом π/k_F , где k_F – волновой вектор Ферми, равный для транс-ПА $k_F = \pi/(2a)$. В результате элементарная ячейка становиться димером, включая в себя два атома углерода и, соответственно, два *π*-электрона, а *π*-электронная зона расщепляется на полностью заполненную валентную зону и пустую зону проводимости. ПА, который при отсутствии такой димеризации был бы металлом, в действительности представляет собой полупроводник с шириной запрещенной зоны 1.5-1.9 эВ для транс-ПА и 2-2.3 эВ для цис-ПА, величина которой, как и вид спектра поглощения, зависит от метода приготовления ПА (см. раздел 5.1.2). Схематически димеризация изображается чередованием одинарных (длинных) и двойных (коротких) связей между атомами углерода, что в значительной мере условно в силу малой величины деформации — ≲0.08 Å [11]. Чередование связей в ПА экспериментально наблюдалось по рассеянию рентгеновских лучей и по дипольному расщеплению в спектрах ядерного магнитного резонанса [150].

Относительно слабая модуляция электронной плотности в цепи транс-ПА при димеризации не нарушает сопряжения, поэтому делокализация π -электронов теоретически может простираться на всю длину полимерной цепи, если она достаточно прямая и плоская. Однако это не так, поскольку *π*-сопряжение, то есть степень перекрытия волновых функций *п*-электронов, прежде всего нарушают выходы цепи из компланарности при повороте вокруг оси С-С связи. Действительно, энергия такого типа торсионных колебаний порядка тепловой, при этом поворот двух соседних π-облаков на характерный угол ~10° сильно уменьшает степень их перекрытия. Поэтому относительно плоская и прямая конформация молекулы транс-ПА — выделенная из практически бесконечного набора других конформаций, ее статистический вес среди других пренебрежимо мал. Более того, в реальных образцах ПА область делокализации π-электронов ограничивается разного рода структурными дефектами, нарушающими сопряжение, такими как изломы и изгибы цепи, *sp*³-гибридизованные углеродные узлы и т.д. Фактически дефекты такого типа разбивают сопряженную цепь на фрагменты. Вместе с тем, именно делокализация *π*-электронов есть источник всех замечательных свойств сопряженных полимеров — высоких проводимости, поляризуемости, люминесценции в видимом диапазоне и др. Так, например, в рамках модели сильно связанных электронов (модели Хюккеля) [151] ширина оптической щели обратно пропорциональна длине сопряженной цепи, что хорошо соответствует ряду хорошо изученных полиеновых молекул (бутадиен, ретиналь, *β*-каротин).

Поскольку молекула ПА в идеальном случае представляет собой бесконечную цепь, для описания ПА и других сопряженных полимеров, наряду с молекулярным подходом, применяют методы теории твердого тела. В рамках последних просто объясняется ряд важнейших свойств: проводимость, зависимость оптической щели от длины цепи и т.д. Однако есть ряд свойств, которые естественнее интерпретируются в терминах молекулярной физики. Простейший пример — оптические спектры поглощения наиболее упорядоченных сопряженных полимеров, таких как MEH-PPV, нано-ПА (рис. 5.2), обладают тонкой структурой, которую обычно связывают с вибронными уровнями. Последние описывают переходы на уровни возбужденных колебательных состояний молекулы в соответствии с принципом Франка—Кондона [152]. Вместе с тем, вибронная структура — характерный признак относительно локализованных электронов — чем выше степень локализации электрона, тем сильнее изменение равновесной геометрии молекулы при ее электронном возбуждении¹³. Отметим, что виб-

¹³Хорошо известно, что в зонной модели оптического спектра поглощения вибронных состояний

ронную структуру сопряженного полимера обычно рассматривают как признак более однородного распределения длин сопряжения в образце, при этом оптические спектры поглощения наиболее упорядоченных сопряженных полимеров (нано-ПА, MEH-PPV) весьма похожи на колебательно-разрешенные спектры соответствующих коротких сопряженных молекул (олигомеров), но сильно сдвинуты в красную область за счет делокализации *π*-электронов. На данном примере мы хотели подчеркнуть, что ни язык твердого тела, ни язык молекулярной физики не дает исчерпывающего описания всех наблюдаемых свойств сопряженных полимеров. Поэтому в настоящей работе, в зависимости от контекста, используются оба языка с их терминологиями, которые часто взаимозаменяемы (энергия основного дипольно-разрешенного перехода ↔ ширина запрещенной зоны, колебательная частота ↔ фонон, полоса близких по энергии состояний одной симметрии ↔ энергетическая зона и т.д.).

5.1.2 Полиацетилены и нанополиацетилен

Морфология полиацетиленов весьма сложна и сильно зависит от метода приготовления. Так, исторически первый и наиболее исследованный ПА — ПА Ширакавы состоит из фибрилл ПА диаметром порядка 1000 Å [11]. Для фибриллярной структуры ПА считается, что она содержит как аморфные фрагменты с широким распределением конформаций цепи (а также и длин сопряжения), так и относительно упорядоченные области кристалличности. Практически все известные формы ПА характеризуются широким спектром поглощения с размытым краем фундаментального поглощения (характерная ширина >0.5 эВ), что отражает широкое распределение длин сопряжения. Колебательная структура наблюдается при этом только в спектрах цис-изомера некоторых типов ПА [153]. Хранение образцов ПА на воздухе приводит к быстрой деградации спектров поглощения вследствие окисления. Такие свойства имеют наиболее широко изучаемые формы ПА, приготовленные по методу Ширакавы [154] и дурхэмовскому методу [155], а также ряд аналогичных им. Отсутствие колебательной структуры в спектрах транс-ПА объясняется, помимо более высокой

нет, поскольку возбуждение одного сильно-делокализованного электрона дает пренебрежимо малое изменение равновесной геометрии системы.

чувствительности сопряженной системы этого изомера к возмущениям, ростом беспорядка и концентрации дефектов в процессе цис-транс изомеризации. Вследствие низкого оптического качества пленок ПА (сильного рассеяния) адекватный спектр оптического поглощения можно измерить с помощью фототепловой дефлекционной методики [156], аналогичной представленной в § 1.2.

Опыт показывает, что уменьшение размеров частиц при переходе о фибриллярной морфологии к глобулярной, в которой ПА состоит из наночастиц с характерным размером 15–50 Å [153], сопровождается следующими легко фиксируемыми изменениями [153, 157]:

- Значительным сужением спектра поглощения за счет уменьшения поглощения в коротковолновой области, спектр глобулярного ПА при этом становится подобен спектрам индивидуальных полиенов в растворах, сдвинутым в ИК-область;
- 2. Появлением колебательной структуры в спектре транс-изомера и сужением длинноволнового края поглощения;
- 3. Существенным улучшением долговременной стабильности и стойкости образцов к воздействию внешних факторов.

Эти свойства указывают на более упорядоченную структуру глобулярного ПА, в частности на относительно узкое распределение цепей длин сопряжения цепей транс-ПА в наночастицах ПА. ПА такого типа получил название нанополиацетилен (НПА) [158]. Оказалось, что более упорядоченная структура НПА по сравнению с другими типами ПА решительным образом отражается на свойствах основного и низших возбужденных состояний транс-ПА. По ряду свойств НПА качественно отличается от других типов ПА — фактически это было в значительной степени выявлено в ходе настоящей работы. Таким образом, возможность работать с упорядоченными образцами ПА послужила существенной предпосылкой исследований, изложенных в настоящей главе.

5.1.3 Образцы нанополиацетилена

Исследуемая в настоящей работе высокоупорядоченная форма ПА (НПА), представляет собой «растворимую»¹⁴ композицию ПА с поливинилбутиралем (ПВБ), получаемую каталитической полимеризацией ацетилена в спиртовом растворе ПВБ с весовой концентрацией последнего \gtrsim 1%. Глобулы ПА с типичным размером ~100 Å находятся в матрице из ПВБ (пленки, весовая концентрация ПА в ПВБ ~2%) или в композиции бутанол–ПВБ (раствор). Однородные пленки НПА толщиной несколько микрон и оптической плотностью ~1 получались в результате испарения спирта из раствора НПА, налитого на вращающуюся подложку из стекла, кварца или сапфира. Также применялись и более плотные пленки толщиной 10–100 мкм, полученные методом полива.

Характерный спектр поглощения свежеприготовленной пленки НПА показан на рис. 5.2. В отличие от спектров других форм ПА он характеризуется малой шириной, резким краем фундаментального поглощения и наличием колебательной структуры для транс-ПА (ниже 2.05 эВ). Край поглощения НПА хорошо описывается гауссовой кривой с шириной по полувысоте $\simeq 0.1$ эВ. При длительном хранении (месяцы) при комнатной температуре пленки НПА постепенно изомеризуются в транс-форму (рис. 5.3): исчезают характерные полосы цис-ПА в области 2.2-2.4 эВ, что также видно по соответствующим линиям изомеров в спектрах комбинационного рассеяния света. Вибронная структура спектра поглощения транс-изомера после длительного хранения становиться несколько менее выраженной. Это мы связываем с тем, что при цис-транс изомеризации получается несколько менее упорядоченный транс-НПА, чем транс-изомер, получаемый непосредственно в ходе полимеризации. Эксперименты проводились как на свежеприготовленных образцах (цис-транс композиция), так и на образцах после длительного хранения (в основном транс-изомер). При этом результаты спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (§ 5.3), электропоглощения (§ 5.5), поляризационных измерений (§ 5.4) существенно не отличались. Более высо-

¹⁴ПА не растворяется ни в одном из известных растворителей. «Растворимыми» называются композиции ПА с насыщенными полимерами, не структурирующиеся в жидкой фазе в течение длительного времени [153].



Рис. 5.2. Характерный спектр поглощения свежеприготовленной пленки НПА.

кая чувствительность экспериментальных результатов к типу образов НПА обнаружена в ходе спектроскопии комбинационного рассеяния света (§ 5.6), где в основном использовались свежеприготовленные образцы (кроме экспериментов раздела 5.6.2).

Морфология НПА исследовалась на сканирующем электронном микроскопе [153]. Отметим, что структурные методы исследования НПА не дают информации об упаковке цепей ПА в наночастице. Тем не менее, на основании косвенных данных, полученных методами оптической спектроскопии, в том числе и в настоящей работе, есть веские основания считать, что цепи ПА в наночастице образуют большие области кристалличности с организацией цепей подобно спичкам в коробке́. Подчеркнем крайне высокую стабильность НПА — его хранение в течении нескольких лет в лабораторных условиях при комнатной температуре мало отражается на его оптических свойствах.

5.1.4 Солитоны в транс-полиацетилене

Основное состояние транс-изомера ПА является дважды вырожденным, поскольку инверсия фазы чередования одинарных и двойных связей в цепи транс-ПА дает два



Рис. 5.3. Характерный спектр поглощения пленки НПА после длительного хранения. состояния с одинаковой энергией. Эта уникальность основного состояния цепи транс-ПА разрешает образование одномерных доменных стенок — топологических солитонов, которые разделяют участки полимерной цепи с различной фазой чередования C=C и C—C связей и могут распространяться вдоль цепи с околозвуковой скоростью с сохранением формы. Солитоны в транс-ПА — нелинейные электронно-деформационные состояния, аналогичные полярону сильной связи. Впервые солитонное решение с энергией внутри запрещенной зоны для одномерного диэлектрика пайерлсовского типа было получено Бразовским в 1978 г. [12]. Годом позже Су, Шриффер и Хигер предложили простую модель солитонных возбуждений в транс-ПА [13]. Эта модель (Су—Шриффера—Хигера (СШХ)) была одноэлектронной и включала в себя электронно-решеточное взаимодействие в линейном приближении¹⁵.

Как следует из решения уравнения Шредингера в модели СШХ, при электронном возбуждении цепь транс-ПА деформируется и в течении ~100 фс формируется два разбегающихся друг от друга топологических солитона (рис. 5.4). В области

¹⁵Впоследствии в ней стали учитывать электронные корреляции, фононные эффекты, дефекты, эффекты концов цепи и многое другое [11, 159].



Рис. 5.4. Солитонные возбуждения в цепи транс-ПА.

солитона (доменной стенки) возникает локализованное одноэлектронное состояние, которому соответствует энергетический уровень в центре запрещенной зоны. На этом уровне может находиться 0, 1 или 2 электрона, в зависимости от чего солитон может быть положительно заряженный (S^+ , заряд +e), нейтральный (S^0) или отрицательно заряженный (S^- , заряд -e), соответственно [11]. Существенно, что заряженные солитоны не имеют спина, тогда как нейтральный солитон, образуемый неспаренным электроном, обладает спином 1/2. Такое необычное спин-зарядовое соотношение является фундаментальным свойством топологических солитонов, отражающим сильную связь электронной и решеточной подсистем. Уникальность спин-зарядового соотношения дает возможность экспериментальной идентификации солитонных состояний (см. раздел 5.2.1).

Важно отметить, что модель СШХ оказала огромное стимулирующее влияние на область сопряженных полимеров [160]. Были потрачены значительные экспериментальные и теоретические усилия на идентификацию солитонов в транс-ПА [11]. Тем не менее, надежно установить факт существования *динамических* возбуждений цепи транс-ПА, то есть способных двигаться по сопряженной цепи на большие расстояния без затухания, по-нашему мнению, не удалось. Дело в том, что все спектроскопические методы исследования¹⁶ (оптические, фотоэлектрические, ЭПР и пр.) дают спектральные особенности транс-ПА, которые могут быть отнесены к *статическия*

¹⁶Возможно, исключая временные измерения с предельно короткими оптическими импульсами длительностью менее 10 фс, см. раздел 5.2.1.

состояниям, в частности, дефектов¹⁷. Например, поглощение внутри оптической щели естественнее отнести к дефектам, возбужденные дефекты могут иметь большое время жизни, быстро и эффективно локализовать энергию и т.д. Тем более ситуация усложняется тем, что реальные образцы ПА (по-видимому, исключая НПА) характеризуется очень сложной микроструктурой с большим содержанием дефектов. Поэтому, если даже солитон и существует некоторое время после возбуждения в реальной цепи транс-ПА, то он, скорее всего, быстро разрушиться или «застрянет» на каком-либо близлежащем дефекте. Действительно, характерный надежно установленный размер участка сопряжения в транс-ПА ~100 Å(см., например, [161]), поэтому, двигаясь со скоростью звука, солитон преодолеет такую длину за ~1 пс.

§ 5.2 Исследование полиацетилена методами нелинейной спектроскопии (обзор)

Исследованию ПА посвящены тысячи работ, из которых заметная часть — методами оптической спектроскопии. Здесь мы остановимся только на наиболее важных работах, посвященных ПА и близких к нему объектах, где используются только лишь два метода, использованных в настоящей работе: спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (ФИП) и электропоглощения (ЭП).

5.2.1 Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения

Основу метода спектроскопии ФИП составляет детектирование изменения спектра пропускания образца под действием оптического излучения. Возможны как вариант ФИП с непрерывным возбуждением, так и схема с временным разрешением при использовании оптических импульсов. Исследование спектров ФИП в зависимости от температуры образца, интенсивности, длины волны и частоты модуляции возбуждающего излучения дает важнейшую информацию относительно свойств низколежащих возбужденных состояний сопряженных полимеров.

В спектрах ФИП транс-ПА многими исследователями наблюдались следующие ¹⁷Заметим, что солитон можно также рассматривать как дефект, но динамический и внутренне присущий цепи транс-ПА.

полосы [162]: две полосы поглощения в запрещенной зоне — низкочастотная (НЧ) с максимумом в области 0.4-0.6 эВ и шириной на полувысоте 0.3-0.4 эВ и высокочастотная (ВЧ) с максимумом в области 1.3-1.5 эВ и шириной 0.1-0.2 эВ; сигнал просветления межзонных переходов; три узких (~1 мэВ) пика поглощения в области 0.05-0.17 эВ. Положение по спектру и малая ширина последних указывают на то, что они представляют собой поглощение на ИК-активных колебаниях, свойства которых меняются в результате фотовозбуждения. В работе [163] было продемонстрировано, что НЧ полоса и пики ИК-активных фононов ведут себя аналогичным образом в зависимости от экспериментальных параметров. В то же время, эти полосы наблюдались в спектрах поглощения легированного транс-ПА, причем их интенсивность возрастала с увеличением уровня легирования. Сопоставление этих двух результатов послужило первым экспериментальным доказательством связи НЧ полосы с заряженными состояниями [163]. Кроме того, в некоторых экспериментах, в области края поглощения транс-ПА наблюдались осцилляции ФИП [154, 164], которые были идентифицированы как сигналы ЭП в поле фотовозбуждаемых зарядов, ответственных за НЧ полосу [154]. Идентификация основывалась на исследовании спектров ФИП в зависимости от параметров и сравнении со спектрами ЭП транс-ПА. Экспериментальные зависимости ВЧ полосы отличались от аналогичных зависимостей НЧ полосы и, соответственно, зависимостей сигналов поглощения на фононах и ЭП, откуда был сделан вывод, что ВЧ полоса отвечает нейтральным возбуждениям [154, 162]. НЧ полоса в спектре ФИП транс-ПА была зарегистрирована во всех известных формах ПА (за исключением НПА), причем ее интенсивность при температурах выше 80 К всегда превышала интенсивность ВЧ полосы. Заметим, что ВЧ полоса вообще не наблюдалась в растворимой форме ПА, для которой характерна более высокая концентрация дефектов [164].

НЧ и ВЧ полосы в спектрах ФИП транс-ПА в работах 80-х годов связывались с соответственно заряженными и нейтральными солитонными возбуждениями на основании предсказаний модели СШХ (см. раздел 5.1.4). Отметим, что учет электронных корреляций в модели СШХ снимал вырождение заряженных и нейтральных солитонов, что позволило привести в соответствие данные спектроскопии ФИП и модели

СШХ. Более того, первые фемтосекундные измерения [165] указывали, что сигнал ФИП в области ВЧ полосы появляется примерно через 100–200 фс после возбуждения, что соответствуют теоретическим предсказаниям для генерации нейтральных солитонов.

Далее, поскольку модель СШХ предсказывала уникальное спин-зарядовое соотношение для солитонов (см. раздел 5.1.4), были выполнены измерения, устанавливающие спин и заряд фотовозбуждений в транс-ПА. Группой Оренстейна в экспериментах по измерению индуцированных светом сигналов ЭПР [166] было зарегистрировано возрастание концентрации спинов 1/2 в образце ПА при фотовозбуждении. Этот сигнал изменялся с энергией фотона возбуждения и температурой так же, как интенсивность ВЧ полосы в спектре ФИП. Зависимости НЧ полосы были существенно иные коррелированного с ними спинового сигнала обнаружено не было. Таким образом, было показано, что фотоиндуцированные состояния со спином 1/2 отвечают ВЧ полосе, что соответствовало модели СШХ. Наконец, Вардени и сотрудники [167] при помощи тонкой спин-чувствительной методики получили убедительное подтверждение того факта, что ВЧ полоса в спектре ФИП транс-ПА связана с возбуждениями, обладающими спином 1/2, а НЧ полоса – с бесспиновыми возбуждениями. Суть методики заключалась в измерении спектра ФИП образца, находящегося в ЭПР спектрометре. При выполнении условия магнитного резонанса микроволновое излучение индуцирует переходы между уровнями, соответствующими различной ориентации спина в магнитном поле, изменяя тем самым кинетику рекомбинации фотовозбуждений. В экспериментах наблюдался сигнал, вызванный уменьшением ФИП в условиях ЭПР для спина 1/2. Спектральное положение, форма, а также зависимости от параметров этого сигнала практически полностью совпадали с аналогичными характеристиками ВЧ полосы. В области НЧ пика при той же величине магнитного поля было зарегистрировано существенно меньшее по амплитуде возрастание сигнала ФИП, интерпретированное авторами как преобразование нейтральных солитонов в заряженные.

Таким образом, основные предсказания модели СШХ — спектральное положение уровней солитонов, времена формирования и спин-зарядовые соотношения — соответствовали полученным спектроскопическим данным. В то же время, методы квантовой химии вполне адекватно объясняли данные экспериментов в транс-ПА в более привычных терминах [168], например нейтральному солитону здесь соответствует радикал (нейтральное состояние со спином 1/2), заряженному — бесспиновый катион/анион. Подчеркнем, что ключевое отличие базовых квантово-химических моделей от моделей типа СШХ — отсутствие *динамических* свойств, то есть того, что отличает солитон от статического дефекта типа радикала. Поэтому, по-нашему мнению, надежных свидетельств в пользу существования динамических солитонов в сопряженных полимерах обнаружено не было.

Вместе с тем, можно надеяться, что эксперименты самого последнего времени с предельно короткими световыми импульсами длительностью менее 5-10 фс позволят получить динамические свидетельства нелинейных электронно-колебательных возбуждений, таких как солитоны, бризеры [169, 170] и т.д. Именно такие импульсы позволяют когерентно возбудить колебательную подсистему в сопряженных молекулах и полимерах, поскольку они существенно короче периода колебания С=С связи в сопряженной цепи (20 фс). В экспериментах с пленками НПА [171], полидиацетилена [172], *β*-каротина [173], замещенного полипарафенилвинилена (MDMO-PPV) [174] сигналы ФИП демонстрируют осцилляции с периодом колебаний СС связей. Причем в НПА и β-каротине — сопряженных системах, допускающих формирование солитонов, такие колебания живут дольше всего — ~ 1 пс, тогда как в полимере с невырожденным основным состоянием MDMO-PPV время жизни осцилляций существенно меньше — 300 фс [174]. Существенно, что в НПА частоты таких осцилляций промодулированы с периодом $\simeq 40 \, \phi$ с в интервале времен до 200 ϕ с, указывая на связь C=C и C-C мод. Эта модуляция рассматривалось в [171] как указание на бризерное возбуждение, существующее в течении формирования и разлета солитон-антисолитонной пары.

Сформулируем один из самых спорных вопросов в фотофизике транс-ПА: какое возбужденное состояние более энергетически выгодное — заряженное или нейтральное? Так, Хигер полагает, что энергия фотовозбуждения уходит в заряженные состояния (солитоны) с квантовой эффективностью ≈1 [150, 175], а Оренстейн считает, что основной канал релаксации — в нейтральные состояния [162, 176]. В настоящей работе мы приводим экспериментальные доказательства, полученные методом спек-

троскопии ФИП, в пользу последней точки зрения (см. § 5.3).

Спектроскопия фотовозбуждения

В методе спектроскопии фотовозбуждения измеряются зависимости интенсивности полос спектра ФИП от энергии кванта возбуждения, что важно для выяснения путей генерации и рекомбинации фотовозбуждений. Результат измерений может быть представлен в виде зависимости числа фотовозбуждений в расчете на поглощенный фотон (квантовая эффективность) от энергии фотона возбуждения. Таким образом, концентрация фотовозбуждений будет определяется временем жизни и квантовой эффективностью фотогенерации возбуждений (см. раздел 5.3.3). Нам известны лишь три эксперимента по спектроскопии фотовозбуждения транс-ПА, причем соответствующая зависимость для ВЧ полосы (менее интенсивной, чем НЧ полоса) была получена только в одном из них [162]. Эффективность возбуждения нейтральных состояний здесь не зависела от энергии фотона возбуждения выше края фундаментального поглощения. Для заряженных состояний во всех экспериментах [150, 162, 176] наблюдался монотонный рост эффективности при увеличении энергии фотонов межзонного возбуждения. С точки зрения авторов [162, 176], этот результат доказывает, что именно нейтральные солитоны в транс-ПА являются возбужденными состояниями с минимальной энергией возбуждения, присущими собственно полимерной цепи. Рост эффективности фотогенерации заряженных состояний с увеличением энергии кванта возбуждения авторы связывают с увеличением вероятности генерации свободных электронов и дырок, которые, в соответствии с общепринятыми представлениями, трансформируются в поляроны. Образование же заряженных солитонов с характерным временем порядка наносекунд происходит тогда, когда поляроны встречаются с нейтральными солитонами, изначально присутствующими в цепи транс-ПА [162, 176].

5.2.2 Спектроскопия электропоглощения

Спектроскопия электропоглощения (ЭП) заключается в детектировании изменений в спектре поглощения образца, индуцированных приложенным электрическим полем. Изменение поглощения под действием электрического поля в полупроводнике обычно описывается в рамках эффекта Франца—Келдыша [177]. Наиболее наглядное проявление этого эффекта — возникновение поглощения ниже края фундаментального поглощения полупроводника. Полный спектр ЭП весьма сложен, форма спектра изменяется в зависимости от величины приложенного электрического поля [17]. В этом случае описание в терминах нескольких нелинейных восприимчивостей, вообще говоря, неприменимо. Тем не менее, в работах [178, 179] показано, что при относительно малых приложенных полях, характерная энергия электрона проводимости в которых меньше параметра уширения, ЭП в кристаллах с центром инверсии может быть описано в терминах нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$. Предложенная авторами интерпретация ЭП основана на эффекте ускорения электронов проводимости в электрическом поле, который приводит к смешиванию одноэлектронных блоховских функций невозмущенного кристалла [179]. Спектр ЭП (электроотражения) при этом должен иметь вид третьей производной по энергии фотона от мнимой (действительной) части невозмущенной диэлектрической функции, что наблюдалось экспериментально в ряде полупроводников [179].

Спектры ЭП сопряженных полимеров и их аналогов с конечными цепями, как правило, накладываются на спектры первой либо второй производной (ПП, ВП) от невозмущенного спектра поглощения, что обычно объясняется как смещение либо уширение соответствующих энергетических уровней в приложенном электрическом поле. Помимо этого, в спектре ЭП ряда сопряженных полимеров наблюдаются особенности, не имеющие аналогов в спектре линейного поглощения, и возникающие, например, за счет снятия запрета по четности в приложенном поле. Для описания ЭП в сопряженных материалах используется как терминология зонной теории — эффект Франца—Келдыша, так и молекулярная терминология эффекта Штарка в постоянном поле. Если эффект Штарка в центросимметричной среде линейно зависит от квадрата приложенного поля, то его можно описывать в терминах кубической восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)$.

Спектры ЭП двух полиенов — с 11 и 8 двойными связями, измеренные в работе [180], практически совпадали с ПП от спектров оптического поглощения образцов за исключением, возможно, области немного ниже края поглощения, где наблюдался едва различимый сигнал, не связанный с какой-либо особенностью в спектре ПП. Пропорциональный ПП сигнал был интерпретирован как «красный» штарковский сдвиг перехода $1A_g \Rightarrow 1B_u$ и его колебательной последовательности (переходов с $1A_g$ уровня на колебательные подуровни $1B_u$ состояния). Не совпадающий с ПП сигнал авторы приписали к запрещенному в отсутствие внешнего поля переходу $1A_g \Rightarrow 2A_g$. Рассчитанное по результатам эксперимента максимальное значение нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$ β -каротина (11 двойных связей) составило $\simeq 4 \times 10^{-12}$ СГС в области поглощения.

В спектрах ЭП ПА Ширакавы и некоторых других полимеров доминирует сигнал, пропорциональный ВП спектра невозмущенного поглощения [41, 154, 181, 182, 183]. Объяснение этого сигнала представляет собой, судя по публикациям, большую сложность по сравнению с сигналом, пропорциональным ПП спектра поглощения. Интерпретация сигнала ЭП в пленках ПА, совпадающего в области межзонных переходов с ВП от невозмущенного спектра оптического поглощения, в работе Хигера и сотрудников [41] ограничивается утверждением, что под действием поля происходит уширение неоднородно уширенного края одномерной зоны проводимости и его колебательной последовательности. Такое заключение основано на свойстве гауссовой линии, малое уширение которой с сохранением площади под кривой (силы осциллятора) дает разностную кривую, пропорциональную ВП от исходной линии. Сама же колебательная структура, по мнению авторов, является следствием локализации электронных волновых функций на дефектах цепи. Впоследствии эти же исследователи отказались от такой трактовки колебательной структуры в спектрах сопряженных полимеров [14, 184]. Ниже края фундаментального поглощения в спектре ЭП ПА наблюдался довольно слабый пик поглощения, по сравнению с сигналом вида ВП, не имеющий аналога в невозмущенном спектре оптического поглощения. При ориентировании пленок ПА растяжением этот пик существенно возрастал, тогда как сигнал в области межзонных переходов сильно подавлялся. Основываясь на этом результате и предполагая, что колебательная структура связана с дефектами, авторы пришли к заключению — ориентирование упорядочивает пленки, а подзонный пик ЭП принадлежит собственно полимерной цепи транс-ПА. Этот вывод, на наш взгляд, верен с точностью до наоборот если считать, что колебательная структура в спектре поглощения есть характеристика цепи без дефектов, к чему впоследствии пришли и сами авторы при исследовании ЭП в MEH-PPV [42]. Увеличение числа дефектов при механическом воздействии на такой чувствительный материал, как транс-ПА, есть более вероятный исход, нежели его упорядочение.

В работе [182] предпринята попытка описать спектры ЭП растворимого транс-ПА на языке молекулярных орбиталей. Форма спектра ЭП, имеющего вид ВП от невозмущенного спектра поглощения, объясняется как уширение полосы экситонного перехода $1A_g \Rightarrow 1B_u$ в результате взаимодействия в электрическом поле состояния $1B_u$ с возбужденным mA_g (m > 2) состоянием. Согласно предложенной авторами интерпретации, соответствие спектра ЭП первой или второй производной спектра поглощения определяется величиной матричного элемента дипольного момента перехода $1B_u \Rightarrow mA_g$. Как и в работе [41] (см. предыдущий абзац), интерпретация основана лишь на качественном рассмотрении.

Большой интерес представляет исследование спектров ЭП в зависимости от ориентации поля и поляризации зондирующего излучения, особенно в ориентированных образцах. Измерение ЭП в ориентированных пленках производной полипарафенилвинилена (МЕН-РРV) для различной поляризации света при направленном вдоль полимерной цепи электрическом поле позволило авторам работы [42] определить анизотропию индуцированного полем поглощения, составившую рекордное значение: $\Delta \alpha_{\parallel}/\Delta \alpha_{\perp} \geq 150$:1. Сигнал ЭП при электрическом поле, перпендикулярном полимерной цепи, во всех экспериментах с ориентированными образцами либо не наблюдался совсем [41, 42], либо был на несколько порядков ниже сигнала при поле, параллельном цепи [185, 186]. Это делает возможным исследование анизотропии и в неориентированных образцах, хотя и со значительно меньшей точностью (см. § 1.4). Полученная таким образом в работе [41] оценка анизотропии $\Delta \alpha_{\parallel}/\Delta \alpha_{\perp}$ в неориентированных пленках транс-ПА составила ≈ 8 .

Таким образом, когда спектр ЭП следует ВП спектра поглощения, механизм ЭП в сопряженных полимерах — предмет дискуссий. На наш взгляд, отсутствует четкая модель, которая связывала бы спектр ЭП, имеющий вид ВП, с характеристиками электронной структуры материала. Такая модель была разработана в настоящей ра-

§ 5.3 Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения

Изложенные в данном разделе результаты наших исследований опубликованы в работах [A 20, 32, 35, 40]. Методика измерений представлена в § 1.3.

5.3.1 Экспериментальные данные

Представленные в настоящем разделе исследования спектров ФИП были проведены с пленками НПА толщиной ~6 мкм и растворами НПА с использованием He-Ne лазера (ЛГН-215) в качестве источника возбуждающего излучения.

Спектр ФИП пленки НПА, находящейся между двумя сапфировыми подложками при температуре 85 К, показан на рис. 5.5. На основании представленного ниже исследования зависимостей сигналов ФИП от экспериментальных параметров, проведенного в разделе 5.2.1 анализа литературы и расчетов, представленных в § 1.3, в спектре ФИП были идентифицированы: полоса поглощения с максимумом на 1.53 эВ, связанная с фотогенерацией нейтральных возбуждений в транс-ПА, и две тепловых полосы просветления, возникающие за счет модуляции температуры пленки под действием возбуждающего излучения. Помимо этого, при плохом тепловом контакте пленки с подложкой в спектрах ФИП наблюдались интерференционные осцилляции ниже края фундаментального поглощения, обусловленные термоиндуцированным изменением толщины пленки или ее показателя преломления (см. анализ в разделе 1.3.1).

Серия экспериментов включала в себя исследование зависимостей сигналов ФИП от интенсивности возбуждающего излучения, температуры образца и частоты модуляции возбуждающего излучения. Независимость сигналов ФИП от интенсивности зондирующего излучения была проверена путем сравнения двух спектров ФИП, при измерении которых один и тот же нейтральный оптический фильтр помещался в зондирующий пучок сначала до, затем после образца.

Зависимость фотоиндуцированных пиков от интенсивности возбуждения

На рис. 5.6 показаны зависимости интенсивностей пиков полос ФИП от интенсивно-



Рис. 5.5. Спектр фотоиндуцированного поглощения пленки НПА при температуре 85 К, (₀) — синфазный сигнал, (■) — квадратурный сигнал. Интенсивность возбуждения 500 мВт/см², частота модуляции *f*=86 Гц.

сти возбуждающего излучения *I*. Интенсивности всех трех пиков растут линейно с интенсивностью возбуждения во всем исследованном диапазоне 10–600 мВт/см².

Зависимость фотоиндуцированных пиков от температуры образца

Зависимости интенсивностей пиков полос ФИП от температуры образца Θ представлены на рис. 5.7. Интенсивность полосы поглощения монотонно спадает на порядок величины при увеличении температуры пленки от 85 до 300 К. Зависимость обеих полос просветления от температуры одинаковая — интенсивность полос уменьшается в 2.5–3 раза в исследованном диапазоне температур. Максимумы полос просветления с увеличением температуры смещаются в сторону коротких длин волн. Величина смещения совпадает с величиной смещения соответствующих точек спектра поглощения пленки с ростом температуры и составляет ~220 Å для полосы 1.77 эВ и ~260 Å для 1.65 эВ при увеличении температуры от 85 до 300 К. Максимум полосы поглощения на 1.53 эВ также смещается в сторону коротких длин волн на ~120 Å, однако этот сдвиг может зависеть от наложения на нее меняющейся с температурой полосы на 1.65 эВ (рис. 5.5).



Рис. 5.6. Зависимости интенсивностей фотоиндуцированных пиков от интенсивности возбуждения при Θ =85 K, f=15 Гц, (\circ) — пик на 1.53, (\triangle) — 1.77, (\bullet) — 1.65 эВ.



Рис. 5.7. Зависимости интенсивностей фотоиндуцированных пиков от температуры пленки при f=35 Гц, I=500 мВт/см²; (\circ) — 1.53 эВ, (\triangle) — 1.77 эВ, (\bullet) — 1.65 эВ.



Рис. 5.8. Зависимости интенсивностей пиков просветления от частоты модуляции возбуждения при Θ=85 K, *I*=500 мВт/см²; (∘) − 1.77 эВ, (■) − 1.65 эВ.

Зависимость фотоиндуцированных пиков от частоты модуляции

Зависимости интенсивностей и фаз сигналов ФИП на 1.53, 1.65 и 1.77 эВ от частоты модуляции возбуждения f показаны на рис. 5.8, 5.9 и 5.10. Поведение обеих полос просветления с ростом f практически одинаковое: интенсивности спадают примерно как $f^{-0.15}$ для полосы 1.77 эВ и $f^{-0.3}$ для 1.65 эВ (рис. 5.8), фазы почти постоянны в диапазоне 15–200 Гц и равны приблизительно $\pi/10$ для 1.77 и $\pi/6$ для 1.65 эВ (рис. 5.9). При увеличении частоты от 200 до 2300 Гц фазы сигналов монотонно растут и достигают значений $\approx \pi/3$. Более быстрое спадание интенсивности и большее значение фазы сигнала для полосы на 1.65 эВ можно объяснить наложением на эту полосу полосы поглощения на 1.53 эВ.

Как видно из рис. 5.10, частотная зависимость полосы на 1.53 эВ существенно иная. Интенсивность сигнала не зависит от частоты в диапазоне 15–200 Гц и спадает примерно в полтора раза при увеличении частоты до 2300 Гц. Фаза сигнала увеличивается с ростом частоты от ≈ 0 до $\approx \pi/4$.

Спектр фотоиндуцированного поглощения раствора НПА

Спектры ФИП и оптического поглощения раствора НПА в метаноле при комнатной



Рис. 5.9. Зависимости фаз пиков просветления от частоты модуляции возбуждения при Θ=85 К, *I*=500 мВт/см²; (◦) − 1.77 эВ, (•) − 1.65 эВ.



Рис. 5.10. Зависимости интенсивности (∘) и фазы (■) пика поглощения на 1.53 эВ от частоты модуляции возбуждения при Θ=85 К, *I*=500 мВт/см².



Рис. 5.11. Спектр фотоиндуцированного поглощения раствора НПА (■), синфазный сигнал; Θ=300 К, *I*=500 мВт/см², *f*=35 Гц. Сплошная линия — спектр поглощения раствора НПА при 300 К.

температуре представлены на рис. 5.11. Раствор в кювете толщиной 1 см имел оптическую плотность близкую к оптической плотности пленки и содержал примерно равные концентрации цис- и транс-изомеров ПА. В спектре ФИП наблюдалась полоса поглощения с максимумом на 1.57 эВ, сигнал которой был синфазен с возбуждением¹⁸. Интенсивность наблюдаемой полосы ФИП была близка к интенсивности полосы ФИП в пленке на 1.53 эВ (Θ=300 K), причем этих ширины полос совпадают.

5.3.2 Идентификация фотоиндуцированных пиков

Тепловые пики

На основании описанных выше экспериментов был сделан вывод [A35, 40], что происхождение пиков просветления в спектрах ФИП на 1.65 и 1.77 эВ (Θ =85 K) объясняется смещением положения края фундаментального поглощения с частотой модуляции возбуждения *f*, вызываемым лазерным нагревом за время 1/(2*f*). Об этом наиболее наглядно свидетельствует то, что пики расположены в максимумах относительного изменения пропускания пленки на градус Кельвина $T^{-1}dT/d\Theta$ (показано на рис. 5.12)

¹⁸Квадратурного сигнала выше уровня шумов фотоприемника зарегистрировано не было.



Рис. 5.12. Спектр фотоиндуцированного поглощения пленки НПА, находящейся между стеклянными подложками при Θ=90 К, *f*=84 Гц, *I*=300 мВт/см²; (₀) — синфазный сигнал, (■) — квадратурный сигнал. Край поглощения пленки при 85 К (сплошная линия) и 300 К (штрихи). Относительное изменение пропускания пленки при нагреве на один градус (пунктир).

и смещаются при изменении температуры вместе с краем полосы поглощения НПА.

Зависимости интенсивностей и фаз обоих пиков от частоты модуляции возбуждения соответствуют случаю, промежуточному между двумя частными случаями, рассмотренными в разделе 1.3.1: однородной среды (m=1) и идеального теплоотвода ($m \gg 1$). На рис. 5.13 представлены расчетные зависимости амплитуды и фазы модуляции температуры пленки от частоты для наших экспериментальных условий. Из рисунков 5.8, 5.9, 5.13 видно, что рассчитанное поведение модуляции температуры с ростом частоты аналогично наблюдаемому в эксперименте. Оценка глубины модуляции температуры пленки по интенсивности пиков просветления при f=86 Гц (рис. 5.5) и по величине изменения пропускания пленки с ростом температуры (см. спектры поглощения на рис. 5.12) дает $\delta \Theta = \delta T/T (T^{-1} dT/d\Theta)^{-1} \sim 0.1-0.2$ К. Некоторое превышение экспериментальных оценок на $\delta \Theta$ результатов расчета (рис. 5.13)



Рис. 5.13. Расчетные зависимости амплитуды (сплошная линия) и фазы (пунктир) модуляции температуры пленки НПА от частоты модуляции возбуждения. m=20, $\chi=2\times10^{-3}$ см²/с, $\kappa=1\times10^{-3}$ Вт/(см K), I=500 мВт/см².

может быть связано с не очень хорошим контактом подложек с пленками.

Для выделения теплового вклада в спектры ФИП проводились эксперименты с пленкой НПА, помещенной между стеклянными подложками (рис. 5.12). При этом за счет более низкой теплопроводности стекла по сравнению с сапфиром пики полос ФИП на 1.65 и 1.77 эВ существенно выросли (ср. рис. 5.5 и 5.12), что также свидетельствует о тепловой природе этих полос. Более детальный анализ особенностей тепловых пиков в транс-НПА приведен в [61].

Оценка сверху для модуляции температуры в растворе НПА дает $\sim 7 \times 10^{-3}$ К для условий, приведенных в подписи к рис. 5.11. Интенсивность соответствующего фотоиндуцированного сигнала должна быть ниже уровня шумов, что согласуется с отсутствием тепловых пиков в спектре ФИП раствора НПА.

Таким образом, проведенный выше анализ полученных экспериментальных данных позволяет однозначно идентифицировать полосы просветления на 1.77 и 1.65 эВ как результат температурного сдвига края фундаментального поглощения под действием модулированного возбуждающего излучения.

Интерференционные осцилляции



Рис. 5.14. Интерференционные осцилляции фотоиндуцированного пропускания пленки НПА при Θ=85 К, *f*=435 Гц, *I*=500 мВт/см².

При плохом контакте пленки ПА с подложками во всей исследованной области прозрачности НПА 0.75–1.5 эВ наблюдались фотоиндуцированные осцилляции с периодом ≈0.06 эВ и нулевым средним значением (за исключением коротковолнового края, где происходило наложение на полосу просветления). Осцилляции видны на рис. 5.12 и показаны более подробно на рис. 5.14.

В разделе 1.3.1 показано (рис. 1.9), что причиной подобных осцилляций в спектрах ФИП может быть интерференционный эффект, вызванный изменением показателя преломления или толщины пленки под действием модулированного возбуждающего излучения. Оценка периода интерференционных осцилляций фотоиндуцированного пропускания тонкой пленки толщиной 6 мкм с показателем преломления 1.5 дает значение 0.07 эВ, что практически совпадает с периодом осцилляций, наблюдаемых в эксперименте (рис. 5.14). Фаза сигнала, близкая к $\pi/2$, и быстрое спадание амплитуды осцилляций с частотой модуляции возбуждения говорит о тепловой природе осцилляций.

Пик нейтральных состояний

Знак сигнала ФИП с максимумом на 1.53 эВ, его положение по спектру, а также характер зависимости от частоты модуляции возбуждения, условий теплоотвода и
температуры образца позволяют однозначно утверждать, что причиной этого сигнала не является тепловой либо интерференционный эффект. Из большого числа экспериментальных и теоретических работ следует, что полоса поглощения вблизи края фундаментального поглощения в спектре ФИП транс-ПА может индуцироваться заряженными состояниями за счет электропоглощения или нейтральными (см. § 5.2). Однако, заряженным состояниям в спектрах ФИП соответствует широкая полоса поглощения с максимумом на ~0.4–0.7 эВ и шириной на полувысоте ~0.3–0.4 эВ, тогда как в наших экспериментах в спектральном диапазоне 0.8–1.2 эВ никакого фотоиндуцированного сигнала (помимо интерференционных осцилляций при плохом тепловом контакте) зарегистрировано не было¹⁹, $\Delta T/T \lesssim 4 \times 10^{-5}$. Интенсивность пика на 1.53 эВ при этом составляла ~1×10⁻³. Таким образом, мы заключаем, что наблюдаемый в транс-изомере НПА пик ФИП поглощения на 1.53 эВ связан именно с нейтральными возбуждениями.

Свойства нейтральных фотовозбуждений

Представленное выше исследование зависимостей пика на 1.53 эВ от условий фотовозбуждения позволяет выяснить некоторые важные свойства возбужденных нейтральных состояний в транс-ПА. Линейная зависимость интенсивности этого пика от интенсивности возбуждающего излучения свидетельствует о преобладании мономолекулярного механизма рекомбинации нейтральных возбуждений в исследованном диапазоне интенсивностей. Интенсивность пика нейтральных возбуждений спадает в $\sqrt{2}$ раз, а фаза возрастает от 0 до $\pi/4$ при увеличении частоты модуляции возбуждения до 2 кГц (рис. 5.10). Эти оба результата дают оценку времени рекомбинации нейтральных возбуждений температуре для НПА нами получено $\tau \simeq 7$ мкс (см. раздел 5.3.4).

Важным экспериментальным результатом является гораздо более медленное по сравнению с наблюдавшимся ранее спадание интенсивности пика нейтральных возбуждений с ростом температуры от 85 до 300 К. Во всех исследованных до настоящего

¹⁹Наши недавние измерения спектров ФИП с InGaAs-фотоприемником, обладающим чувствительностью в диапазоне 0.65–1.4 эВ, также показали отсутствие полосы заряженных состояний в НПА [187]. Можно утверждать, что она по крайней мере в 100 раз менее интенсивная, чем полоса на 1.53 эВ.

времени образцах ПА ВЧ пик, связанный с нейтральными возбуждениями, либо полностью деградировал при температурах выше 100 К, как в ПА, приготовленному по методу Ширакавы [163], либо быстро спадал и становился ненаблюдаемым при температурах выше 250 К, как в дурхэмовском ПА [155]. В представленных экспериментах с НПА пик нейтральных фотовозбуждений впервые наблюдался при комнатной температуре, причем интенсивность пика при 300 К более чем на порядок величины превышала предел чувствительности спектрометра. Относительно более медленное уменьшение интенсивности пика нейтральных состояний в транс-НПА с ростом температуры свидетельствует о более высоком пороге их термодиссоциации, связанным, по-видимому, с меньшим содержанием различного рода дефектов в НПА по сравнению с другими известными формами ПА.

Отметим другой важнейший экспериментальный результат — отсутствие в спектре ФИП транс-НПА низкочастотной полосы, индуцированной заряженными возбуждениями. Во всех известных экспериментах с другими типами ПА интенсивность низкочастотной полосы ФИП в области ~ 0.5 эВ при температурах выше 80 К всегда превышала интенсивность высокочастотной полосы на $\simeq 1.5$ эВ (см. раздел 5.2.1). С учетом низкого содержания дефектов в НПА этот факт является наиболее сильным аргументом в пользу того, что нейтральное состояние имеет минимальную энергию возбуждения в транс-ПА. Вместе с тем, можно определенно утверждать, что наблюдающиеся в других типах ПА заряженные состояния образуются на дефектах и они не связаны с собственными состояниями упорядоченных цепей транс-ПА. Действительно, в первых образцах НПА, имеющих более высокое содержание дефектов по сравнению с образцами НПА, исследованными в настоящей работе, пик заряженных состояний не наблюдался в свежеприготовленных пленках, но возникал после длительного хранения на воздухе [183].

5.3.3 Спектроскопия фотовозбуждения

В данном разделе изложены результаты исследований зависимости параметров пика нейтральных фотовозбуждений в НПА от энергии фотона возбуждения. В настоящей работе впервые обнаружено [A20], что эффективность фотовозбуждения нейтральных долгоживущих состояний в цепях транс-ПА нарастает с энергией фотона возбуждения. Дана интерпретация наблюдаемого эффекта, согласно которой энергия фотона выше края оптического поглощения вкладывается в возбуждение колебательной подсистемы, приводя к резкому увеличению вероятности релаксации цепи в деформированное нейтральное состояние с большим временем жизни.

Экспериментальные результаты

На рис. 5.15 представлены типичные спектры ФИП пленки ПА, измеренные для длин волн возбуждения 633 и 442 нм с помощью He-Ne и He-Cd лазеров, соответственно, при комнатной температуре. В спектре ФИП наблюдаются три характерных пика (см. раздел 5.3.2), принадлежащих транс-ПА: пик долгоживущих нейтральных возбуждений (1.6 эВ) и два термоиндуцированных пика, связанных с температурной модуляцией положения края поглощения (1.7 и 1.85 эВ). Широкая полоса просветления выше 1.9 эВ отражает перенос силы осциллятора с основного дипольного перехода на пик нейтральных возбуждений. Из рис. 5.15 видно, что более эффективное фотовозбуждение полосы на 1.6 эВ дает «синее» излучение (442 нм) даже при том, что оно мало поглощается в образце и его интенсивность в три раза меньше «красного» (633 нм). Отметим, что вклад в сигнал полосы ФИП на 1.6 эВ дает только транс-изомер ПА, поскольку полная изомеризация образца в транс форму практически не изменяет спектры ФИП. Аналогичные спектры ФИП были измерены при возбуждении пленки ПА при ~85 К излучением ксеноновой лампы, оснащенной комплектом интерференционных фильтров. Рассчитанный по формуле (1.40) спектр фотовозбуждения нейтральных состояний в расчете на поглощенный в образце фотон накачки $\epsilon(\omega)$ приведен на рис. 5.16. Поскольку нам не удалось провести корректное разделение вкладов цис и транс-изомеров в спектр поглощения пленки выше $E_q^{cis} \simeq 2.2 \, \mathrm{sB}$, нормировка спектра фотовозбуждения проведена на спектр поглощения цис-транс композиции ПА, а не транс-изомера. Поэтому скорость нарастания спектра фотовозбуждения должна быть еще выше, чем это следует из рис. 5.16.

Таким образом, изменение энергии фотона возбуждения сильно влияет на пути релаксации исходного фотовозбуждения. С увеличением энергии фотона вероятность релаксации $\epsilon(\omega)$ в долгоживущее нейтральное состояние возрастает не менее чем в



Рис. 5.15. Спектры линейного поглощения (—) и ФИП при лазерном возбуждении с энергией фотона 2.81 эВ (\triangle) и 1.96 эВ (\bullet), интенсивностях возбуждения $\simeq 0.2$ и 0.6 Вт/см², соответственно, f=140 Гц, $\Theta=300$ К.



Рис. 5.16. Спектр фотовозбуждения полосы ФИП на 1.6 эВ ксеноновой лампой при ≈85 К. Две точки (*) соответствуют данным рис. 5.15.

30 раз. При этом существенных изменений $\epsilon(\omega)$ с температурой обнаружено не было (рис. 5.16).

Обсуждение и интерпретация спектра фотовозбуждения

В исследованной форме ПА полимерную цепочку образуют примерно 70 атомов углерода. Поэтому, с одной стороны, цепь ПА можно рассматривать как длинную полиеновую молекулу, а с другой — как квазиодномерный кристалл. Мы обсудим полученные результаты как в рамках понятий теории твердого тела, так и в терминах молекулярного подхода. На языке зонной теории весьма неожиданно выглядит резко нарастающий спектр фотовозбуждения солитонов (рис. 5.16) в сравнении с соответствующими спектрами других известных квазичастиц. Действительно, спектр фотовозбуждения электронов проводимости имеет вид ступеньки, начинающейся с края зоны проводимости E_g^{trans} . Оптическая энергия выше края зоны $\hbar\omega-E_a^{trans}$ преобразуется в кинетическую энергию поступательного движения электрона и дырки. Спектр фотовозбуждения экситонов Ваннье-Мотта качественно другой: он имеет вид последовательности убывающих по интенсивности линий (экситонная серия), начинающейся с энергии образования экситона Eex. Очевидно, что при однофотонном возбуждении избыточная энергия фотона $\hbar \omega - E_{ex}$ не может перейти в кинетическую энергию движения экситона в силу закона сохранения импульса. В ряде материалов электронное возбуждение может автолокализоваться, в случае транс-ПА считается, что за счет неполярного электрон-фононного взаимодействия формируются состояния поляронного типа — топологические солитоны (см. раздел 5.1.4). Темп автолокализации определяют характерные времена испускания оптических фононов; так, эксперименты с высоким временным разрешением указывают, что внутризонные состояния в сопряженных полимерах образуются не позднее чем через 0.1-0.2 пс после фотовозбуждения [165, 188, 189]. В случае транс-ПА установлено [11, 162], что индуцируемый подзонный пик поглощения отвечает долгоживущим нейтральным возбуждениям.

Будем полагать, что фотовозбуждение автолокализуется в солитоны. В силу топологического характера солитонов они должны рождаться парами из исходного фотовозбуждения [11, 190]. Последнее должно быть состоянием связанной электронно-дырочной пары (часто называемым полярон-экситон), поскольку один свободный носитель может релаксировать только в полярон. Далее предположим, что спектр фотовозбуждения характеризует не вероятность образования солитонов, а последующие процессы, например их рекомбинацию. Для этого следует полагать, что избыточная энергия фотовозбужденной электронно-дырочной пары ~1 эВ передается в кинетическую энергию разлетающихся квазичастиц, которая впоследствии влияет на вероятность их рекомбинации. Однако кинетическая энергия, уносимая парой солитонов, заведомо не превышает величину $M_s v_s^2 \sim 0.1$ эВ, где $v_s \sim 10^6$ см/с — скорость звука, $M_s \simeq 6m_e$ [11], m_e — масса электрона. Следовательно, круто нарастающий спектр фотовозбуждения нейтральных состояний прежде всего отражает процесс их формирования, а не последующей релаксации.

Согласно имеющимся представлениям, автолокализация в одномерных системах должна протекать безбарьерно [191]. Поэтому наблюдаемое резкое возрастание вероятности фотовозбуждения нейтральных состояний с избыточной энергией фотона возбуждения $\hbar\omega - E_g^{trans}$ (рис. 5.16) есть, скорее всего, отражение сильной зависимости вероятности внутренней конверсии (перехода из заряженного состояния в нейтральное) от избыточной энергией фотона возбуждения. Отметим, что экспоненциальный рост вероятности внутренней конверсии от избыточной энергии фотона возбуждения от вероятности внутренней конверсии от избыточной энергии фотона возбуждения. Отметим, что экспоненциальный рост вероятности внутренней конверсии от избыточной энергии фотона возбуждения зарегистрирован в молекуле стильбена [192] (см. ниже). Отсутствие выраженной зависимости спектра фотовозбуждения от температуры предполагает, что процессы автолокализации и внутренней конверсии определяются неравновесными фононами, в которые может передаваться почти вся избыточная энергия $\hbar\omega - E_g^{trans} \sim 1$ эВ. Следовательно, автолокализация и внутренняя конверсия протекают по крайней мере быстрее, чем остывание фононной подсистемы ПА, что согласуется с данными экспериментов с высоким временным разрешением [165].

Рассмотрим теперь фотовозбуждение цепочки ПА в терминах молекулярного подхода. В рамках адиабатического приближения и в соответствии с принципом Франка—Кондона следует полагать, что «синее» фотовозбуждение ($\hbar\omega - E_g^{trans} \sim 1 \, \text{эB}$) заселяет высоколежащие колебательные подуровни основного дипольного перехода с квантовым числом ($\hbar\omega - E_g^{trans}$)/ $\hbar\omega_o \sim 10$, где $\hbar\omega_o \sim 0.1 \, \text{эB}$ – энергия оптического фонона. Эти колебательные подуровни соответствуют наиболее сильно связанным с π -электронами колебаниям цепи, оптическое возбуждение последних тем эффективнее, чем сильнее электронно-колебательная связь. Анализ спектра поглощения транс-ПА в рамках формализма Франка—Кондона действительно указывает на сильную электронно-колебательную связь, которую можно охарактеризовать фактором Хуанга—Риса для низшей колебательной моды порядка 1. Как следует из полученного спектра фотовозбуждения (рис. 5.16), чем больше энергия (амплитуда) таких оптически возбуждаемых колебаний, тем выше вероятность последующей релаксации цепи в деформированное нейтральное состояние.

Для многоатомных молекул обычно считают, что энергия высоковозбужденной колебательной моды быстро перераспределяется по большому числу других мод. В случае молекул, склонных к изменению геометрии, следует полагать, что при внутримолекулярном перераспределении колебательной энергии возбуждается одна или несколько выделенных (стимулирующих) мод, отвечающих за геометрическую релаксацию молекулы. По-видимому, здесь вполне уместна аналогия с динамикой цис-транс фотоизомеризации молекулы стильбена, для которой экспериментально показано, что внутримолекулярное перераспределение колебательной энергии и цис-транс конформационный переход происходят в пределах нескольких сотен фемтосекунд [192, 193]. Причем вероятность транс-цис конформационного перехода в стильбене [192] резко возрастает с увеличением энергии фотона возбуждения так же, как и в нашем спектре фотовозбуждения (рис. 5.16). Мы предполагаем, что возбуждение стимулирующих мод в транс-ПА вызывает быстрый процесс внутренней конверсии, соответствующий переходу с нарушением четности между дипольно возбужденным состоянием 1В_и и некоторым нейтральным состоянием А_q симметрии. Такой внутримолекулярный переход запрещен в центросимметричной плоской цепи ПА, но становится возможным, например, при возбуждении некомпланарных колебаний цепи, снимающих запрет по симметрии, в частности торсионных.

Отметим факты, указывающие на высокую вероятность внутренней конверсии. Наши исследования НПА методом спектроскопии электропоглощения (см. § 5.5) указывают, что некоторое состояние A_g симметрии (предположительно $2|A_g>$) находится вблизи состояния $1B_u$ в пределах линии однородного уширения, а с учетом вибронной структуры — колебательные мультиплеты $2|A_g > и |1B_u >$ перекрываются. Более того, состояния, соответствующие этим близколежащим уровням различной симметрии, связаны значительным дипольным моментом ~20 Д. Для оценки энергии возмущения, ответственного за преобразование заряженного возбуждения в нейтральное, можно взять однородную ширину линии возбужденных электронных состояний $\gamma \sim 10$ мэВ [188]. Видно, что энергии торсионных колебаний порядка γ вполне достаточно для быстрой внутренней конверсии с характерным временем $h/\gamma \simeq 400$ фс, где h — постоянная Планка.

Таким образом, как в рамках понятий теории твердого тела, так и молекулярного подхода, мы приходим к следующему выводу: спектр фотовозбуждения нейтральных долгоживущих состояний в транс-ПА отражает процесс внутренней конверсии, который может протекать на субпикосекундной временной шкале. Причем вероятность этого процесса сильно зависит от уровня возбуждения фононной подсистемы. Конечный результат этой релаксации собственно и наблюдается в спектрах фотоиндуцированного поглощения в виде долгоживущих нейтральных состояний, по-видимому, соответствующих локальной деформации цепи. Вероятно, что динамические нейтральные солитоны или их связанные пары отвечают одному из этапов такой релаксации.

В заключение обсудим величины эффективности возбуждения нейтральных состояний ($2A_g$) ϵ в транс-ПА и сечения поглощения на них σ . Прежде всего отметим, что в эксперименте можно непосредственно измерять величину $\sigma\epsilon$ согласно формуле (1.39). Из данных рисунка 5.5 при времени релаксации τ =0.1 мс (см. раздел 5.3.2) получаем $\sigma\epsilon \simeq 1 \times 10^{-17}$ см² для энергии фотона возбуждения 1.97 эВ. Как показано в разделе 5.3.4 (формула (5.2)), $\sigma\epsilon$ на миллисекундной временной шкале меньше, чем на субпикосекундной, в $\simeq 300$ раз для энергии фотона возбуждения 1.97 эВ. Отсюда получаем оценку снизу (ϵ =1) $\sigma_f \gtrsim 3 \times 10^{-15}$ см² на субпикосекундых временах. Отметим, что это весьма высокая величина по сравнению с сечением поглощения для основного электродипольного перехода $1|A_g > \rightarrow 1|B_u > \sigma_0 \simeq 10^{-17}$ см², рассчитанным из оптического спектра поглощения НПА. Следовательно, оптические переходы из $2|A_g >$ с энергией ~ 1.5 эВ должны обладать на порядок величины более высоким дипольным моментом перехода. Этот вывод вполне согласуется с данными спектроскопии ЭП (см. § 5.5), из которых следует, что возбужденные состояния²⁰ в НПА связаны аномально высоким дипольным моментом перехода $\mu_1 \sim 20$ Д. Отметим, что аналогичные оценки на величину μ_1 приводятся в работах по полидиацетиленам [194]. Дать надежную оценку σ на миллисекундных временах затруднительно, поскольку, как показано в § 5.4, делокализация π -электронов при переходе от пикосекундного диапазона к миллисекундному сильно меняется, а значит может меняться и σ .

5.3.4 Эксперименты с субпикосекундным временным разрешением

Электронные дипольно-запрещенные состояния с энергией меньше оптической щели, так называемые A_q -состояния, активно исследуются в π -сопряженных полимерах и молекулах. Считается, что они определяют фотофизику релаксации оптического возбуждения и ответственны за сигналы ФИП (раздел 5.3.2). Однако их свойства остаются предметом активных дискуссий, в том числе и в химически простейшем сопряженном полимере ПА. Поэтому важно исследовать кинетику формирования и релаксации A_g-состояний как можно в более широком временном диапазоне. В данном разделе представлены результаты измерений ФИП в пленках НПА с помощью фемтосекундного титан-сапфирового лазера [A11], генерирующего ≈100 фс импульсы на частоте повторения 80 МГц. Вторая гармоника его излучения (3.1 эВ) использовалась в канале возбуждения, а излучение на основной частоте — для зондирования. Энергия кванта пробного излучения (1.55 эВ) соответствовала полосе ФИП НПА (см. раздел 5.3.2). Пучок возбуждения модулировался акустооптическим модулятором в частотном диапазоне 1–100 кГц. Размер пучка возбуждения на образце был ≈1 мм, что соответствовало плотности поглощенных фотонов ~2×10¹⁶ см⁻³. Использовались пленки НПА на стеклянных подложках толщиной в диапазоне 5-10 мкм при комнатной температуре.

В ходе измерений записывалась динамика сигналов ФИП $(-\Delta T/T)$ в синфазном и квадратурном каналах синхронного усилителя для различных частот модуляции f пучка возбуждения. На рисунке 5.17 приведены модули сигналов ФИП для f=8

²⁰Вопрос о том, в какие состояния переходит электрон из $2|A_g>$ — в $1|B_u>$, как при ЭП, или в какое-либо другое состояние симметрии B_u — не ясен.

и 80 кГц как функции задержки между импульсами зондирования и возбуждения. Время нарастания сигнала было \approx 0.2 пс, что примерно в два раза больше времени нарастания кросс-корреляционной функции импульсов возбуждения и зондирования. Время установления в несколько сотен фемтосекунд было измерено для других типов ПА [165, 195]. Время релаксации сигнала ФИП \sim 1 пс было получено из аппроксимации данных эксперимента экспоненциальной кинетикой (рис. 5.17). Отметим, что время релаксации менее 1 пс наблюдалось для замещенного ПА [195] и длинных каротенидов [196]. Величина пика на рис. 5.17 не зависела от f, при этом время-независимая часть сигнала, то есть пьедестал, уменьшался с увеличением частоты модуляции f. Пьедестал соответствует медленному сигналу ФИП в транс-ПА (см. раздел 5.3.2) и несет информацию о наиболее длинном времени релаксации ФИП. Зависимости модулей максимальных сигналов ФИП от f приведены на рис. 5.17 (вставка). Для f >50 кГц пьедестал был виден в основном в квадратурном канале.

Оценка плотности возбужденных состояний N у поверхности образца при поглощении импульса возбуждения интенсивностью I и длительностью τ_L на частоте ω имеет вид $N = \alpha \epsilon I \tau_L / \hbar \omega$, где ϵ — квантовая эффективность, α — коэффициент поглощения пучка возбуждения. Здесь мы пренебрегли рекомбинацией фотовозбужденных состояний на временах порядка τ_L . Среднее расстояние между поглощенными фотонами $(I\tau_L\alpha/\hbar\omega)^{-1/3} \approx 37$ нм превышает средний размер наночастиц ПА. Поэтому можно учитывать только мономолекулярный механизм рекомбинации для релаксации плотности фотовозбужденных состояний. Рассчитанная частотная зависимость пьедестала сигнала ФИП для $\tau \approx 7$ мкс приведена на вставке рис. 5.17. Видно, что она хорошо соответствует эксперименту.

При высоких частотах модуляции ($f\tau > 1$) N имеет только квадратурную компоненту (см. формулу (1.42)):

$$N = \frac{\epsilon \alpha I \tau_L f_L}{2\pi f \hbar \omega}.$$
(5.1)

Существенно, что для $f\tau > 1$ N не зависит от τ [197]. Следовательно, из формул (1.39) и (5.1) можно получить произведение $\sigma \epsilon$ на медленной временной шкале, соответствующей пьедесталу на рис. 5.17. Таким образом получаем соотношение произведений



Рис. 5.17. Модуль сигнала ФИП на 1.55 эВ как функция времени задержки между импульсами зондирования и возбуждения для двух частот модуляции. Экспоненциальные кинетики с временными константами 0.9 и 0.8 пс показаны пунктирными линиями для частот модуляции 8 и 80 кГц, соответственно. На вставке показан модуль сигнала ФИП на 1.55 эВ как функция частоты модуляции. Аппроксимация экспериментальных данных (сплошная линия) проведена по формуле (1.42) с учетом время-зависимой компоненты.

Время (пс)

 $\sigma\epsilon$ на фемтосекундной (f) и микросекундной (m) шкалах:

$$\frac{(\sigma\epsilon)_f}{(\sigma\epsilon)_m} = \frac{(\delta T/T)_f}{(\delta T/T)_m} \frac{f_L}{2\pi f} \approx 280.$$
(5.2)

Предположим, что $\epsilon_f = 1$, то есть все исходные фотовозбуждения релаксируют в $2A_g$ состояние в пределах сотен фемтосекунд после возбуждения. Если $\sigma_m \approx \sigma_f$, то мы получаем, что только одно из ≈ 300 фотовозбужденных состояний «доживает» до микросекундных времен, то есть $\epsilon_m \approx 0.3\%$. Таким образом, основная часть энергии фотовозбуждений уходит по другим каналам релаксации²¹.

Итак, нами была исследована динамика отклика нейтрального фотовозбужденного состояния |2*A_g*> в транс-НПА на временной шкале 0.1–5 пс методом с временным

 $^{^{21}}$ Отметим, что нельзя исключить $\sigma_m \ll \sigma_f$ (см. последний абзац в предыдущем разделе), что может скорректировать данный вывод.

разрешением и на временах >1 мкс с помощью модулированного по частоте фотовозбуждения. Показано, что фотоиндуцированное поглощение в транс-НПА устанавливается через ~0.2 пс после фотовозбуждения, а кинетика на указанных временных шкалах хорошо соответствует мономолекулярному механизму рекомбинации с временными константами ≈1 пс и ≈7 мкс. Показано, что произведение квантовой эффективности формирования $|2A_g\rangle$ состояния на сечение поглощения из этого состояния падает в ≈300 раз при переходе от субпикосекундной временной шкалы к микросекундной.

5.3.5 Основные результаты

Сформулируем основные результаты исследований НПА методом спектроскопии фотоиндуцированного поглощения:

- Фотовозбуждение транс-ПА с низким содержанием дефектов (транс-НПА) приводит к образованию *только* нейтральных долгоживущих состояний, являющихся низшими возбужденными состояниями транс-ПА. Они проявляют себя в виде полосы ФИП на ~1.6 эВ с характерными зависимостями от частоты модуляции пучка возбуждения и температуры образца.
- НПА является единственной известной формой ПА, в которой нейтральные состояния наблюдаются при комнатной температуре. Заряженные фотовозбуждения в НПА не наблюдаются и в других типах ПА они связаны с дефектами.
- 3. Впервые экспериментально наблюдался рост эффективности фотогенерации нейтральных состояний в ПА с увеличением энергии фотона возбуждения. Рост составил более 30 раз при изменении энергии фотона в диапазоне 1.4–3.5 эВ. Дана интерпретация наблюдаемого эффекта, согласно которой энергия фотона выше края оптического поглощения вкладывается в возбуждение колебательной подсистемы, приводя к резкому увеличению вероятности релаксации цепи в деформированное нейтральное состояние с большим временем жизни.
- 4. Нейтральные возбуждения в транс-НПА возникают в пределах 200 фс после фотовозбуждения и характеризуются экспоненциальной кинетикой релаксации

с характерным временем $\simeq 1$ пс. Релаксация на микросекундной временной шкале также хорошо соответствует экспоненциальной кинетике с характерным временем $\simeq 10$ мкс при комнатной температуре и $\simeq 100$ мкс при 85 К. При этом произведение квантовой эффективности формирования нейтрального фотовозбужденного состояния на сечение поглощения из этого состояния падает в ≈ 300 раз при переходе от субпикосекундной временной шкалы к микросекундной.

§ 5.4 Поляриметрия фотоиндуцированных состояний

Электронные состояния в центросимметричных π -сопряженных молекулах и полимерах можно разделить на дипольно-разрешенные $|B_u>$ и дипольно-запрещенные $|A_q>$. Последние невидимы в спектре оптического поглощения, но они играют важную роль в нелинейном оптическом отклике и процессах релаксации. Считается [198], что если энергия низшего возбужденного состояния $E(2A_a)$ меньше ширины оптической щели $E(1B_u)$, то материал должен быть нелюминесцирующий, как, например, транс-ПА или полиены. В противоположном случае $E(2A_q) > E(1B_u)$, в области энергий оптической щели электронных состояний нет, поэтому основной канал релаксации фотовозбуждения — люминесценция, как, например, в полипарафенилвиниленах. Установлено (см. раздел 5.2.1), что в транс-ПА имеется электронное состояние с энергией в области оптической щели, причем оно нейтрально, что позволяет классифицировать его как состояние $2|A_a>$. Его роль в фотофизике транс-ПА дискутируется фактически с начала развития области сопряженных полимеров. Одно из важных свойств долгоживущего состояния — степень локализации *π*-электронов в нем. Именно этим вопросом были мотивированы представленные ниже поляризационные измерения. Очевидно, что высокая делокализация подразумевает сильную анизотропию, которую наиболее естественно исследовать с помощью поляризационных методов. Поскольку фотоиндуцированные состояния в сопряженных полимерах имеют огромный диапазон времен жизни — от фемтосекунд до часов, мы постарались провести измерения как можно в более широком временном диапазоне.

Делокализация π -электронов вдоль сопряженных цепей ведет к сильной анизотропии их оптических и электронных свойств, например о сильной анизотропии (1:100 и выше) сообщалось для полимера MEH-PPV в [42]. Для образцов ПА информация об анизотропии извлекалась, в частности, из отражательных поляризационных спектров на ориентированных пленках [199]. Измерения фотопроводимости [200] и электропоглощения [41] ПА дали информацию об анизотропии π -электронов как в измерениях на ориентированных, так и на неориентированных пленках. Можно ожидать, что анизотропия может наблюдаться также для переходов из возбужденных состояний, то есть в фотоиндуцированном отклике. Причем индуцированную анизотропию можно исследовать на макроскопически изотропном образце - на неориентированных пленках НПА, где полимерные цепи в наночастице, по-видимому, ориентированы, а наночастицы диспергированы в матрице случайным образом. Для изотропного образца, состоящего из анизотропных π -сопряженных цепей, линейно поляризованный пучок возбуждения индуцирует анизотропное распределение фотовозбужденных цепей, так как последние ориентированы преимущественно вдоль поляризации пучка возбуждения. Следовательно, фотовозбужденный неориентированный образец будет обладать дихроизмом, если фотовозбужденные π -электроны имеют анизотропную поляризуемость. Такой фотоиндуцированный дихроизм измерялся ранее на ПА Ширакавы в экспериментах с временным разрешением [201, 202], где поглощение пробного пучка записывалось для параллельной ($\delta \alpha_{||}$) и скрещенной ($\delta \alpha_{\perp}$) геометрии поляризаций пучков возбуждения и зондирования. Однако эта техника не работает в случае малого дихроизма $\delta \alpha_{||} \approx \delta \alpha_{\perp}$ или когда временные сигналы $\delta \alpha_{||}$ и $\delta \alpha_{\perp}$ измеряются с низким соотношением сигнал—шум. Кроме того, в сигналы $\delta \alpha_{||}$ и $\delta \alpha_{\perp}$, помимо фотоиндуцированного дихроизма, могут давать другие вклады, например диффузия возбуждений по хаотически изогнутым полимерным цепочкам [201] или вклад, связанный с поворотом осей тензора поляризуемости цепочки в возбужденном состоянии [203]. Более того, на неориентированных образцах ПА сигнал деполяризации, связанный с нейтральными возбуждениями, терял память о поляризации возбуждающего света в пределах сотен пикосекунд после возбуждения [202]. В ориентированных образцах ПА при непрерывном возбуждении также наблюдался изотропный отклик [204]. Во всех вышеупомянутых случаях техника высокочувствительной поляриметрии обладает существенным преимуществом, поскольку здесь измеряемый сигнал — поворот

плоскости поляризации пробного пучка — непосредственно обусловлен индуцированной анизотропией, что позволяет извлекать информацию о малой анизотропии оптического отклика возбужденных состояний, которая невидима в разности или отношении сигналов $\delta \alpha_{||}$ и $\delta \alpha_{\perp}$, записываемых отдельно. Действительно, если $\delta \alpha_{||}$ и $\delta \alpha_{\perp}$ отличаются друг от друга, поляризация пробного пучка поворачивается, как показано на рис. 5.18 (вставка). Угол поворота поляризации ~1 мкрад и менее может быть легко измерен с помощью поляриметрических методов, разработанных в настоящей работе (см. § 1.1). В разделе 5.4.1 впервые получены данные об анизотропии отклика π -электронов в долгоживущих возбужденных состояниях сопряженного полимера на примере НПА. В разделе 5.4.2 приведены результаты исследований фотовозбужденных состояний транс-НПА, полученные поляриметрическим методом с высоким временным разрешением. Отметим, что поляриметрическая техника с временным разрешением недавно применялась для керровской эллипсометрии [205] и для спектроскопии дихроизма/двулучепреломления [20] органических объектов.

5.4.1 Поляриметрия с модуляцией фотовозбуждения в миллисекундном диапазоне

В настоящем разделе изложены результаты исследования слабого поляризационного отклика фотоиндуцированных состояний сопряженной цепи *π*-электронов развитым в настоящей работе поляриметрическим методом (см. § 1.1). Эксперименты проведены с неориентированными пленками и растворами НПА при комнатной температуре. Установлено, что измеренный поляризационный отклик связан со слабым линейным дихроизмом транс-НПА в долгоживущем возбужденном состоянии [A 16], отвечающим отношению коэффициентов поглощения ≈0.6 для света, поляризованного поперек и вдоль полимерной цепочки. Из предложенной нами интерпретации [A 16] следует, что долгоживущие состояния в транс-НПА характеризуются локализацией *π*-электронов в пределах нескольких длин углерод-углеродных связей.

Эксперименты проведены с помощью метода высокочувствительной поляриметрии (см. § 1.1) на изотропных образцах НПА. Концентрация транс-изомера была выше концентрации цис-изомера, что оценивалось из спектров поглощения образцов. Эксперименты проводились при комнатной температуре с неориентированными образцами оптической плотностью ≈1 в виде пленок толщиной ≈5 мкм на стеклянных подложках и растворов НПА в композиции бутанол—поливинилбутираль.

В эксперименте использовалась квазиколлинеарная схема возбуждения—зондирования, в которой линейно поляризованный пучок зондирования при взаимодействии с линейно поляризованным пучком возбуждения менял свою мощность и поляризационные параметры — в общем случае ориентацию вектора поляризации, эллиптичность и степень деполяризации (см. раздел 1.1.1). Далее эти малые изменения поляризационных параметров преобразовывались в изменения мощности пучка зондирования с помощью поляриметра, схема которого приведена на рис. 5.18 (см. также раздел 2.4.1). Поляриметр настраивался вблизи положения затемнения, измерения проводились по методике, описанной в разделе 1.1.1. Непрерывное излучение полупроводникового лазера на длине волны 835 нм, лежащей в полосе фотоиндуцированного поглощения транс-НПА, использовалось в качестве пучка зондирования. Для возбуждения применялось излучение He-Ne лазера мощностью ≃10 мВт на длине волны 633 нм, соответствующей полосе интенсивного поглощения транс-НПА. Пучки возбуждения и зондирования фокусировались на образец в пятна размером ~50 мкм. Пучок возбуждения модулировался механическим прерывателем на частоте ~800 Гц, а соответствующие изменения пропускания поляриметра $\delta T/T$ регистрировались кремниевым фотоприемником с применением техники синхронного детектирования.

Линейно поляризованный пучок возбуждения создает в изотропном НПА анизотропное распределение фотоиндуцированных состояний, поскольку возбуждаются преимущественно цепочки, направленные вдоль поляризации пучка. Поскольку сопряженные цепи сильно анизотропны, следует ожидать, что поглощение из возбужденного состояния будет также анизотропным, то есть коэффициенты поглощения для пучка зондирования $\delta \alpha_{\parallel}$ и $\delta \alpha_{\perp}$, поляризованного соответственно вдоль и поперек пучка возбуждения будут отличаться. Малый фотоиндуцированный дихроизм может быть измерен с помощью методов поляриметрии. Действительно, при прохождении дихроичного образца линейная поляризация, отличная от собственной, поворачивается к собственной поляризации, соответствующей минимальному поглощению (рис. 5.18,



Рис. 5.18. Схема поляриметра. P — призма—поляризатор, A — призма—анализатор, E_{pump} , E_{probe} — поляризации пучков возбуждения и зондирования, $\delta\beta = \angle (E_{probe}, E'_{probe})$ — угол поворота поляризации пучка зондирования после взаимодействия с образцом НПА. На вставке указаны вектора взаимодействующих полей; величины фотоиндуцированного поглощения и дихроизма сильно увеличены.

вставка) как, например, в пленочном поляризаторе. Для малого фотоиндуцированного поглощения в образце толщиной l ($\delta \alpha_{\parallel} l$, $\delta \alpha_{\perp} l \ll 1$) легко найти угол поворота поляризации $\delta \beta$ и относительное изменение пропускания $\delta T/T$ для $\phi = \pi/4$ [60]:

$$\delta\beta = \frac{\delta\alpha_{\parallel} - \delta\alpha_{\perp}}{4}l, \qquad (5.3)$$

$$-\delta T/T = \frac{\delta \alpha_{\parallel} + \delta \alpha_{\perp}}{2} l .$$
 (5.4)

Из формул (5.3) и (5.4) находим связь параметра фотоиндуцированного дихроизма ξ с величинами $\delta\beta$ и $\delta T/T$, измеряемыми в эксперименте:

$$\xi = \frac{\delta \alpha_{\parallel} - \delta \alpha_{\perp}}{(\delta \alpha_{\parallel} + \delta \alpha_{\perp})/2} = \frac{4 \,\delta\beta}{-\delta T/T}.$$
(5.5)

Экспериментальные результаты

На рис. 5.19а показана зависимость сигнала поляриметра $\delta T/T$ с пленкой НПА, измеряемого на выходе синхронного детектора, от угла отстройки призмы—анализатора β относительно положения затемнения. Видно, что сигнал $\delta T/T$ имеет разные



Рис. 5.19. Зависимость сигнала пропускания поляриметра с пленкой НПА от: (a) — угла отстройки анализатора от положения затемнения β при $|\phi| = \pi/4$; (б) — угла между поляризациями пучков возбуждения и зондирования ϕ при $\beta \approx -0.01$ рад. Поляризация пучка возбуждения менялась с помощью волновой пластинки $\lambda/2$.

знаки для отстроек разного знака, откуда следует, что сигнал поляриметра связан в основном с поворотом поляризации, индуцированным пучком возбуждения (рис. 5.18). Действительно, если поляризация пробного пучка после взаимодействия с возбужденным образцом повернулась на малый угол $\delta\beta$, то минимум пропускания поляриметра несколько сдвинется, что будет отвечать сигналам разного знака по обе стороны от положения затемнения, то есть согласно рис. 5.19а поляриметр «просветляется» при $\beta < 0$ и «затемняется» при $\beta > 0$. Было установлено, что поляризация пучка зондирования поворачивается в сторону от поляризации пучка возбуждения как показано на вставке рис. 5.18. На рис. 5.19б отображена зависимость максимального сигнала поляриметра от угла между поляризациями возбуждения и зондирования ϕ . Видно, что модуль сигнала максимален для $\phi = \pm \pi/4$ и минимален для $\phi = 0, \pi/2$. Таким образом, результаты проведенных поляризационных измерений согласуется с указанными выше особенностями взаимодействия поляризованного света с дихроичной средой. Угол поворота поляризации пучка зондирования в пленке НПА для $\phi = \pm \pi/4$ составил величину $\delta\beta \approx 20$ мкрад при интенсивности пучка возбуждения ≈ 0.3 кВт/см². Сигналы поворота поляризации и фотоиндуцированного поглощения зависели от интенсивности возбуждения линейно. Отметим, что аналогичные поляризационные сигналы были получены с растворами НПА. Следовательно, измеряемый фотоиндуцированный дихроизм не связан с эффектом матрицы, окружающей наночастицы ПА.

При значительных отстройках поляриметра от положения затемнения ($\beta \sim \pi/2$) измеряемый сигнал определяется главным образом фотоиндуцированным поглощением, отвечающим сигналу $-\delta T/T \approx 4 \times 10^{-4}$ для пленки НПА. Фотоиндуцированное поглощение практически не зависело от ориентаций поляризаций возбуждения и зондирования [60]. Таким образом, поляриметрический метод измерений позволяет выявить малый дихроизм цепей транс-НПА в фотоиндуцированном состоянии, который можно охарактеризовать параметром $\xi \approx 0.2$ согласно формуле (5.5).

Интерпретация

Коэффициентам фотоиндуцированного поглощения $\delta \alpha_{\parallel}$ и $\delta \alpha_{\perp}$ можно сопоставить компоненты тензора восприимчивости НПА в возбужденном состоянии $\tilde{\chi}$:

$$\delta \alpha_{\parallel} \propto \mathrm{Im} \tilde{\chi}_{ZZ}, \qquad \delta \alpha_{\perp} \propto \mathrm{Im} \tilde{\chi}_{XX}, \qquad (5.6)$$

где поляризация возбуждения направлена по оси Z, а пучки возбуждения и зондирования распространяются вдоль оси Y. Будем считать, что в системе координат, связанной с полимерной цепью, тензор поляризуемости имеет единственную компоненту γ_{zz} . Предположим, что тензор поляризуемости цепи в возбужденном состоянии $\tilde{\gamma}$ имеет в этой системе координат диагональный вид. Тогда после усреднения по изотропно ориентированным полимерным цепочкам в лабораторной системе координат *XYZ* получаем соотношения:

$$\tilde{\chi}_{ZZ} \propto (3\tilde{\gamma}_{zz} + \tilde{\gamma}_{xx} + \tilde{\gamma}_{yy})/15, \qquad \tilde{\chi}_{XX} \propto (\tilde{\gamma}_{zz} + 2\tilde{\gamma}_{xx} + 2\tilde{\gamma}_{yy})/15.$$
(5.7)

Отметим, что пренебрежение возможным эффектом поворота тензора поляризуемости при возбуждении полимерной цепочки вполне оправдано. Действительно, если главные оси тензора поляризуемости цепочки после возбуждения поворачиваются на некоторый угол α , то при угловом усреднении такой эффект приведет к сигналу деполяризации $\sim \alpha^2$ для $\alpha \ll \pi$, а не к повороту поляризации пробного пучка, наблюдаемому экспериментально. Таким образом, из соотношений (5.5)–(5.7) получаем связь измеряемого параметра фотоиндуцированного дихроизма ξ с параметром $\tilde{\mu}$, характеризующим отношение коэффициентов поглощения поперек и вдоль цепи транс-НПА

$$\tilde{\mu} = \frac{\text{Im}(\tilde{\gamma}_{xx} + \tilde{\gamma}_{yy})}{2\text{Im}\tilde{\gamma}_{zz}} = \frac{1-\xi}{1+1.5\xi} \simeq 0.6.$$
(5.8)

Известно, что длинные *п*-сопряженные полимерные цепочки имеют сильно анизотропный тензор поляризуемости γ , характеризующий дипольный переход из основного состояния $|1A_q \rightarrow |1B_u \rangle$, для которого соответствующий параметр $\mu \ll 1$. В частности, для НПА на высокую анизотропию указывают наши эксперименты по спектроскопии электропоглощения (§ 5.5). Такую сильную анизотропию связывают с делокализацией *т*-электронов вдоль полимерной цепочки. Действительно, движение *т*-электронов поперек цепочек в НПА сильно затруднено, поскольку расстояния между цепочками ≈ 4 Å, а между атомами углерода в цепочке ≈ 1.4 Å. Вместе с тем, проведенные в настоящей работе поляризационные эксперименты указывают, что анизотропия поглощения из фотоиндуцированного долгоживущего состояния $|2A_q>$ существенно ниже ($\tilde{\mu}\simeq 0.6$), чем из основного состояния |1A_a> (µ≪1). Заметим, что изотропной поляризуемости соответствует $\tilde{\mu}$ =1. Разумно связать более слабую анизотропию, связанную с состоянием $|2A_q>$, со существенно большей степенью локализации π -электронов вдоль полимерной цепи в этом состоянии, чем в основном. Такой вывод вполне согласуется с результатами расчетов геометрии цепи транс-НПА в рамках моделей типа Су-Шриффера-Хигера-Хаббарда из которых следует (см., например, [206]), что низшим возбужденным состояниям в цепи транс-НПА присущи сильные локальные деформации решетки, отвечающие смене порядка чередования длин связей С=С и С-С. Однако в моделях такого типа характерный размер области локальной деформации порядка 10-20 длин углерод-углеродных связей. Если принять, что протяженность локальной деформации цепи транс-НПА задает область локализации *π*-электронов в возбужденном состоянии, то наши экспериментальные данные указывают на значительно более высокую степень локализации — по-видимому, в пределах нескольких длин углерод-углеродных связей.

Таким образом, методом высокочувствительной поляриметрии удалось наблюдать слабый дихроизм при оптических переходах из долгоживущего фотоиндуцированного состояния транс-НПА. Согласно предложенной интерпретации, наблюдаемый дихро-изм связан со значительно более слабой делокализацией *π*-электронов вдоль сопря-

женной цепи в фотоиндуцированном состоянии по сравнению с основным.

5.4.2 Поляриметрия с высоким временным разрешением

В данном разделе изложены результаты поляризационных измерений фотоиндуцированного поглощения в пленках НПА с субпикосекундным [А 3] и субнаносекундным [А 11, 13] временным разрешением. Показано, что наблюдаемые поляризационные сигналы связаны с линейным дихроизмом фотовозбужденных состояний транс-НПА. На пикосекундной временной шкале характерное время жизни поляризационных сигналов было 1.4 пс. Вместе с тем, фотоиндуцированная анизотропия имела время жизни до 10 пс, что указывает на значительную делокализацию фотовозбужденных π -электронов вдоль полимерных цепей. На субнаносекундной временной шкале поляризационные сигналы имели характерное время релаксации 0.35 нс. Нами было показано, что на исследованных временных масштабах поляризационный отклик цепей транс-НПА сильно анизотропен, что свидетельствует о значительной делокализации π -электронов.

Экспериментальные условия

Эксперименты выполнены на пленках НПА (см. раздел 5.1.3) толщиной ≈5 мкм оптической плотностью ~1 на стеклянных подложках. Соотношение цис/транс изомеров, оцененное из оптических спектров поглощения составляло ≈50%/50%. Поляриметрическая схема приведена на рис. 5.18.

В фемтосекундном поляриметре (см. раздел 2.4.1) в качестве источника излучения применялся титан-сапфировый лазер (Mira 900F, Coherent Co. Ltd.), дающий 120 фс лазерные импульсы с частотой повторения 76 МГц. Излучение на основной частоте (820 нм) и на удвоенной (410 нм) использовалось для зондирования и возбуждения, соответственно. Длина волны возбуждения соответствует сильному поглощению НПА с коэффициентом ≈3×10³ см⁻¹. Энергия кванта пробного излучения немного меньше оптической щели транс-НПА и соответствует пику фотоиндуцированного поглощения, отвечающему долгоживущим нейтральным состояниям (см. § 5.3). Коэффициент поглощения зондирующего излучения ≤60 см⁻¹. Пучки возбуждения и зондирования фокусировались на образец линзами в пятно диаметром ≈250 мкм, плотность энергии

возбуждающего импульса не превышала 0.5 мДж/см². Поляризации пучков возбуждения и зондирования устанавливались под углом 45°. Пучок возбуждения проходил через оптическую линию задержки, управляемую шаговым двигателем. Пучок возбуждения модулировался оптомеханическим прерывателем на частоте ≈1.5 кГц, который давал опорный сигнал для синхронного детектора, регистрирующего сигнал в канале пробного пучка.

В пикосекундном поляриметре (см. раздел 2.4.2) в качестве пучков возбуждения и зондирования использовались ≈ 100 пс импульсы непрерывно-накачиваемого лазера на гранате с неодимом с длинами волны 532 и 1064 нм, соответственно, работающего в режиме активной синхронизации мод (см. раздел 2.1.1). Здесь мы могли измерять модуляцию оптической мощности на два порядка меньшую, чем в фемтосекундных экспериментах, то есть $\delta P/P \approx 10^{-7}$, поскольку чувствительность измерений определялась главным образом дробовыми шумами фототока пробного пучка (см. раздел 2.2.3).

Фемтосекундный эксперимент

Наблюдаемый поляризационный сигнал от НПА включал в себя время-зависимую часть и пьедестал. Отношение пьедестала к пику время-зависимого вклада составляло ~10:1. Большой уровень пьедестала соответствует долгоживущим фотовозбуждениям в транс-ПА (см. § 5.3). Время-зависимые сигналы для оптимальных ориентаций призмы-анализатора $\theta \approx \pm \sqrt{h} = \pm 10^{-2}$ рад показаны на рис. 5.20. Они имеют противоположные знаки, указывая на преобладание поворота плоскости поляризационного сигнала было ≈ 0.4 пс на полувысоте, а его релаксация хорошо соответствовала экспоненциальному затуханию с временной константой ≈ 1.4 пс (рис. 5.20). Угол поворота плоскости поляризации пробного пучка в сигнале полярияето сигнала было ≈ 0.4 пс на полувысоте, а его релаксация хорошо соответствовала экспоненциальному затуханию с временной константой ≈ 1.4 пс (рис. 5.20). Угол поворота плоскости поляризации пробного пучка был рассчитан по формуле (1.6):

$$\delta\beta = \frac{\sqrt{h}}{2} \left(\frac{\delta P_+}{P} - \frac{\delta P_-}{P} \right),\tag{5.9}$$

где $\delta P_+/P$ и $\delta P_-/P$ – сигналы поляриметра для $\theta = \pm \sqrt{h}$ (рис. 5.20). Из формулы (5.9) получаем $\delta \beta \approx 2$ мкрад для $(\delta P_+/P - \delta P_-/P)/2 \approx 2 \times 10^{-4}$. Динамика сигнала фотоиндуцированного поглощения $\delta T/T$ измерялась в отдельном эксперименте без анализатора. Сигнал $\delta T/T \approx 8 \times 10^{-6}$ был более чем на порядок величины меньше, чем поляризационные сигналы $\delta P_{\pm}/P$.



Рис. 5.20. Поляризационные сигналы $\delta P_+/P$ и $\delta P_-/P$ от пленки НПА при оптимальных ориентациях призмы—анализатора $\theta \approx \pm 10^{-2}$ рад. Экспоненциальные кинетики с временной константой 1.4 пс показаны сплошными линиями. Положение нуля на временной оси — произвольное.

Как показано на рис. 5.18, фотоиндуцированный дихроизм приводит к повороту плоскости поляризации. Причем величина и знак угла поворота зависят от угла между поляризациями возбуждения и зондирования ϕ как sin2 ϕ . Эта зависимость наблюдалась для НПА в эксперименте с непрерывными лазерами (см. раздел 5.4.1).

Формула (5.5) дает связь измеряемых величин $\delta\beta$ и $\delta T/T$ с параметром фотоиндуцированного дихроизма ξ . Предполагая, что фотоиндуцированный поляризационный сигнал формируется ансамблем случайно ориентированных одномерных цепочек²², получаем из формулы (5.5) максимально возможный параметр фотоиндуцированного дихроизма ξ =1 или $\delta\alpha_{\perp}/\delta\alpha_{||}$ =1/3. Именно это и соответствует нашим экспериментальным данным, из которых ξ =1±0.2 в пике сигнала на рис. 5.20. Измеренный дихроизм $\delta\alpha_{\perp}/\delta\alpha_{||}\approx$ 1/3 для исследуемого фотоиндуцированного пика совпадает с соответствующим параметром дихроизма для ПА Ширакавы, измеренным на пикосекундной временной шкале [202]. Фотоиндуцированному дихроизму можно сопоставить параметр анизотропии μ тензора поляризуемости цепей транс-ПА в возбужденном состо-

²²Для НПА, видимо, точнее — случайно ориентированных наночастиц.

янии (см. формулу (5.8)): для экспериментального значения ξ =1±0.2 имеем μ =0-0.1. Следовательно, π -электроны сильно делокализованы в фотовозбужденном состоянии транс-НПА. Кинетики фотоиндуцированного поглощения (см. раздел 5.3.4) и поляризационного сигнала (рис. 5.20) в НПА на ≈800 нм для временных задержек 0.1–10 пс весьма близки. Согласно формуле (5.8) можно заключить, что фотоиндуцированная анизотропия, характеризуемая параметрами ξ и μ , сохраняется в указанном временном диапазоне. Аналогичные выводы вытекают из поляризационных экспериментов на субнаносекундной временной шкале (см. ниже).

Анизотропия фотовозбужденного НПА может быть выражена в терминах тензора нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$. Действительно,

$$\delta \alpha_{||} = \frac{4\pi\omega}{cn} \operatorname{Im} \chi_{xxxx}^{(3)}(\omega; \omega, 2\omega, -2\omega) |E|^2, \qquad (5.10)$$

где $|E|^2 = 8\pi I/c$ — квадрат амплитуды поля накачки интенсивностью I на 2ω , c — скорость света в вакууме, n — показатель преломления. Выражение для $\delta \alpha_{\perp}$ аналогично (5.10), так как $\delta \alpha_{\perp} \propto \text{Im} \chi_{yyxx}^{(3)}$. Принимая во внимание формулу (5.5), для ξ =1 находим из (5.10) $\text{Im}(\chi_{xxxx}^{(3)} + \chi_{yyxx}^{(3)})/2 = \text{Im}(\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{yyxx}^{(3)}) \sim 10^{-12} \text{ СГС для пленки НПА, содержащей ~1% ПА.$

Отметим, что на этой же фемтосекундной установке нами был измерен оптический эффект Керра [207] в растворах и пленках НПА [A2]. В эксперименте была измерена величина и дисперсия $\chi_{OK}^{(3)} \equiv \operatorname{Re}\chi_{xyxy}^{(3)}(\omega, \omega, -\omega) + \operatorname{Re}\chi_{xyyx}^{(3)}(\omega, \omega, -\omega)$ [207] в диапазоне длин волн 790–860 нм. Керровский отклик следовал автокорреляционной функции лазерных импульсов, а $\chi_{OK}^{(3)}$ монотонно возрастала в 2.5 раза в указанном диапазоне при приближении к краю поглощения НПА, начинающимся на \approx 790 нм (см. рис. 5.29). Для пленки НПА, содержащей \simeq 1% ПА, на 830 нм мы получили $\chi_{OK}^{(3)} \simeq 4 \times 10^{-11}$ СГС по отношению к CS₂, для которого $\chi_{OK}^{(3)} \simeq 4 \times 10^{-13}$ СГС [208]. Обсуждение величин $\chi^{(3)}$ НПА, полученных в настоящей работе различными методами, приведено в § 5.7.

Пикосекундный эксперимент

Характерные сигналы поляриметра при угловой отстройке анализатора $\beta \approx \pm 15^{\circ}$ относительно положения затемнения (β =0) как функции временной задержки между импульсами возбуждения и зондирования показаны на рис. 5.21. Они имеют проти-



Рис. 5.21. Зависимость сигналов поляриметра при β = ±15° от времени задержки между импульсами возбуждения и зондирования в пикосекундном эксперименте с пленками НПА. Сплошная линия — экспоненциальная кинетика с константой 0.35 нс. Плотность энергии импульса возбуждения ~1 мкДж/см².

воположные знаки, следовательно вклад поворота поляризации $\delta\beta$ — доминирующий (см. раздел 1.1.1). Поляризационный сигнал сильно зависел от угла между поляризациями пучков возбуждения и зондирования: он достигал максимума при угле $\pm \pi/4$ и имел зависимость, характерную для фотоиндуцированного дихроизма [43], аналогичную показанной на рис. 5.196. Следовательно, можно сделать вывод, что наблюдаемые поляризационные сигналы обусловлены фотоиндуцированным дихроизмом, как это было установлено в фемтосекундном эксперименте и в эксперименте с непрерывными лазерами (см. раздел 5.4.1). При этом углы поворота поляризации были почти на три порядка меньше $\delta\beta \sim 20-50$ нрад. Это связано с тем, что длина волны пробного пучка находится вдали от полосы фотоиндуцированного поглощения НПА (≈ 800 нм), а поворот поляризации обусловлен анизотропией этого поглощения, то есть фотоиндуцированным дихроизмом. Отметим, что сигнал фотоиндуцированного поглощения был сравним с уровнем шумов $\delta T/T \sim 10^{-7}$ и, следовательно, не давал ощутимого вкла-

да в поляризационные сигналы, показанные на рис. 5.21^{23} . Используя формулу (5.5), получим оценку на величину фотоиндуцированного дихроизма $\delta \alpha_{||} - \delta \alpha_{\perp} \approx 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Параметр фотоиндуцированного дихроизма ξ , оцененный по формуле (5.5) составил \approx 1. Следовательно, и на субнаносекундной временной шкале фотовозбужденное состояние сильно анизотропно, как и на временах 0.1–10 пс.

Заметим, что мы использовали отстройки β значительно большие оптимальных ± 0.01 рад, для которых сигналы при $\pm \beta$ были одного знака, но отличались по величине. Одинаковый знак сигналов при малых $\pm \beta$ указывает на преобладание других вкладов, по-видимому, фотоиндуцированной эллиптичности.

Пики сигналов на рис. 5.21 отвечают максимуму временной свертки поглощенной энергии импульса возбуждения и интенсивности импульса зондирования, а спад хорошо соответствует экспоненциальной кинетике с временной константой \approx 0.35 нс. Поляризационный сигнал зависел от мощности пучка возбуждения линейно (см. рис. 2 в [A 11]), что указывает на мономолекулярный механизм рекомбинации. Последний вполне ожидаем, поскольку оценка на среднее расстояние между фотовозбуждениями (поглощенными фотонами с энергией $\hbar\omega$ =2.33 эВ) $N^{-1/3}$ =($W\alpha/\hbar\omega$)^{-1/3} \approx 10 нм близко к среднему размеру наночастиц ПА.

Заключение

Таким образом, нами был исследован динамический поляризационный отклик нейтральных фотовозбужденных состояний транс-НПА с использованием техники поляриметрии на временных шкалах 0.1–10 пс и 0.1–1 нс. На указанных временных шкалах кинетика отклика хорошо аппроксимируется экспоненциальным затуханием, что предполагает мономолекулярную рекомбинацию. Установлено, что наблюдаемые поляризационные сигналы связаны в основном с поворотом азимута поляризации пробного пучка, обусловленным дихроизмом фотовозбужденных состояний транс-НПА. Время установления поляризационного отклика — \approx 0.4 пс, а его кинетика хорошо описывалась экспоненциальным затуханием с временной константой 1.4 пс. На субнаносекунд-

²³Подчеркнем существенное достоинство поляриметрической техники: удается измерять сигнал, связанный с фотоиндуцированным дихроизмом образца $\delta \alpha_{\parallel} - \delta \alpha_{\perp}$ при том, что чувствительности к фотоиндуцированному поглощению $\delta \alpha$ недостаточно для наблюдения.

ной временной шкале кинетика отклика также хорошо соответствовала экспоненциальной с константой 0.35 нс. Полученные данные указывают на то, что нейтральное фотовозбужденное состояние в транс-НПА, то есть, по-видимому, состояние $2|A_g>$, сильно анизотропно на исследованных временных шкалах и, следовательно, фотовозбужденные π -электроны сильно делокализованы вдоль полимерных цепей. Интересно, что на миллисекундной временной шкале отклик фотовозбужденных состояний наоборот — практически изотропен, а следовательно π -электроны в них — локализованы в пределах нескольких длин СС связей (раздел 5.4.1).

5.4.3 Основные результаты

С помощью метода высокочувствительной поляриметрии на неориентированных образцах НПА получены следующие основные результаты:

- Впервые измерен фотоиндуцированный дихроизм в долгоживущем возбужденном состоянии сопряженного полимера. Показано, что соотношение коэффициентов поглощения поперек и вдоль сопряженной цепи составляет ≃0.6:1 в нейтральном фотовозбужденном состоянии транс-НПА на миллисекундных временах.
- Измерена величина фотоиндуцированного дихроизма на временных шкалах 0.1–10 пс и 0.1–1 нс.
- 3. Из сопоставлений экспериментальных данных с моделью поляризуемости сопряженных цепей транс-ПА в основном и низшем возбужденном состоянии следует, что возбужденные π-электроны делокализованы вдоль сопряженных цепей на временных шкалах 0.1–10 пс и 0.1–1 нс, а на миллисекундных временах локализованы на нескольких длинах углерод-углеродных связей.

Таким образом, разработанный метод поляриметрии позволяет исследовать анизотропию фотоиндуцированного оптического отклика макроскопически изотропных образцов сопряженных полимеров с существенно более высокой чувствительностью, чем при измерении фотоиндуцированного поглощения ортогонально поляризованных компонент пробного пучка. При этом данные поляриметрии дают возможность получить оценки степени анизотропии тензора поляризуемости полимерных цепочек в фотовозбужденном состоянии.

§ 5.5 Спектроскопия электропоглощения

В данном разделе представлены результаты исследований пленок НПА методом спектроскопии электропоглощения (ЭП) (см. § 1.4), опубликованные в [А14, 23, 27]. Обзор работ по спектроскопии ЭП сопряженных полимеров приведен в разделе 5.2.2.

5.5.1 Экспериментальные данные

На рис. 5.22 показан спектр ЭП неориентированной пленки НПА при комнатной температуре и амплитуде электрического поля 50 кВ/см. Толщина пленки $\simeq 2$ мкм, отношение концентраций изомеров $\simeq 1$. Спектр, представляющий собой последовательность пиков индуцированного приложенным полем поглощения и просветления, имеет вид второй производной (ВП) коэффициента поглощения пленки по энергии фотона (показан пунктиром на рис. 5.22). Исключение составляет самый низкочастотный пик ЭП с максимумом в районе 1.6 эВ, более интенсивный и широкий, чем соответствующая особенность в спектре ВП, нормированном таким образом, чтобы амплитуды остальных пиков в спектрах ЭП и ВП примерно совпадали (рис. 5.22).

При понижении температуры образца от 300 до 90 К спектр ЭП смещается в длинноволновую область, следуя за спектром линейного поглощения: область спектра, соответствующая транс-изомеру ПА, — на ≃40 мэВ, цис-изомеру (>2.15 эВ) — на ~20 мэВ (рис. 5.23). При этом величина пиков ЭП в транс-НПА заметно возрастает, ширина пиков остается постоянной в пределах погрешности. Поведение самого низкочастотного пика опять же отличается: его ширина по полувысоте уменьшается на ~20 мэВ (~20%), а интенсивность лишь незначительно возрастает.

С ростом приложенного электрического поля F сигнал ЭП во всем исследованном спектральном диапазоне увеличивается как $F^{1.95\pm0.05}$, на рис. 5.24 показаны зависимости $\Delta T/T$ от квадрата поля для первых четырех (со стороны низких энергий фотона) пиков спектра ЭП транс-НПА. Небольшое отличие от квадратичной зависимости сиг-



Рис. 5.22. Спектр электропоглощения пленки НПА при комнатной температуре (точки); амплитуда электрического поля 50 кВ/см, частота 400 Гц. Сплошная линия спектр поглощения пленки, штрихи — вторая производная спектра поглощения.



Рис. 5.23. Спектры электропоглощения пленки НПА при 90 К (сплошная линия) и 300 К (штрихи).

нала ЭП от поля (то есть отличие зависимости на рис. 5.24 от линейной) объясняется, по-видимому, погрешностью измерений, поскольку согласно приведенным в [61] оценкам влиянием нелинейностей выше третьего порядка в нашем случае можно пренебречь. Систематическая ошибка могла возникнуть при определении амплитуды поля как непосредственно в эксперименте, так и при калибровке микроамперметра высоковольтного усилителя (см. раздел 2.5.2), а также вследствие некоторого отличия конфигурации установки при калибровке и в эксперименте. Отсутствие линейного по полю вклада в ЭП подтверждается отсутствием сигнала ЭП на основной частоте. Наблюдаемое ЭП, таким образом, может быть адекватно описано в терминах нелинейной оптической восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)$.

Зависимость сигнала ЭП от частоты приложенного поля, рассчитанная с учетом АЧХ фотоприемника и усилителя напряжения (см. рис. 2.15), спадает с ростом частоты от 100 Гц до 5 кГц на ~20%. Такой результат подтверждает, что сигнал ЭП не связан с нагревом среды под действием поля, поскольку спад модуляции температуры с частотой должен быть гораздо более быстрым (см. раздел 5.3.2), а небольшой спад



Рис. 5.24. Зависимость первых четырех (со стороны низких энергий) пиков электропоглощения НПА от квадрата напряженности приложенного поля при 90 К.

30

F². отн. ед.

40

50

60

70

сигнала ЭП можно объяснить экспериментальной ошибкой [61].

20

0

0

10

Спектры ЭП пленки НПА для поляризации пробного излучения параллельной и перпендикулярной приложенному полю при температуре 90 К представлены на рис. 5.25. Последний спектр практически точно совпадает с первым при домножении на 2.47. Расхождение наблюдается на низкочастотном краю спектра (ниже 1.55 эВ), что объясняется выходом за пределы спектрального диапазона поляризатора, и в высокочастотной области (выше 2 эВ), где ошибка измерений велика вследствие низкой чувствительности спектрометра (см. рис. 2.17). Аналогичное наложение спектров имеет место при комнатной температуре при домножении спектра для поляризации, перпендикулярной полю, на 2.41.

Воспользовавшись формулами (1.51) и (1.52) для расчета анизотропии индуцированного поглощения в цепи НПА по данным рис. 5.25, получаем: $\Delta \alpha_{\parallel} / \Delta \alpha_{\perp} \simeq 12$ в предположении, что полимерные цепи ориентированы в плоскости пленки, и $\Delta \alpha_{\parallel} / \Delta \alpha_{\perp} \simeq 15$ в случае изотропного трехмерного распределения ориентации цепей. Аналогичные значения при комнатной температуре — 11 и 13, соответственно. С учетом конечной



Рис. 5.25. Спектры электропоглощения пленки НПА для поляризации пробного излучения параллельной (сплошная линия) и перпендикулярной (пунктир) приложенному полю при 90 К.

экстинкции поляризатора и его неточной ориентации относительно поля, занижающих значение анизотропии, разумной выглядит оценка анизотропии в пределах 10–30.

5.5.2 Модель квадратичного эффекта Штарка

В данном разделе построена модель эффекта Штарка второго порядка в терминах кубической нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)$ для одномерной центросимметричной трехуровневой модели [A 14]. Показано, что эффект Штарка проявляет себя в спектрах ЭП в основном либо как первая, либо как вторая производная спектра оптического поглощения, что отвечает штарковскому сдвигу или уширению, соответственно. Преобладание первой или второй производной в форме линии ЭП зависит от энергетической щели между первым дипольно-разрешенным и близлежащим возбужденным дипольно-запрещенным состояниями. В модели учтены эффекты неоднородного уширения и вибронной структуры возбужденных состояний.

Для многих сопряженных полимеров спектр ЭП близок к первой производной (ПП) оптического спектра поглощения (см. раздел 5.2.2), чему соответствует хорошо изученный случай — квадратичный штарковский сдвиг. Спектр ЭП, следующий второй производной (ВП), наблюдался для различных типов полиацетиленов [154, 182, 209], [A23], а спектр ЭП в виде суперпозиции ПП и ВП был измерен в β -каротине [210]. Спектр ЭП в виде ВП в ПА был объяснен ранее как индуцированное внешним полем уширение на состояниях дефектов [41] или экситонов [182]. Недавняя интерпретация ВП в спектре ЭП [211, 212] основана на линейном эффекте Штарка, появляющимся в результате нарушения инверсионной симметрии в π -сопряженной цепи. В настоящей работе было показано, что спектр ЭП в виде ВП может быть интерпретирован как квадратичное штарковское уширение.

Связь между спектрами оптического поглощения и ЭП, по-видимому, впервые была установлена в работе [178] для неорганических полупроводников, где было показано, что спектр ЭП следует третьей производной. Для центросимметричных систем с дискретным спектром состояний анализ спектра ЭП по производным был выполнен в работе [213], где рассматривалась трехуровневая модель с использованием разложения в ряд Тейлора невозмущенной линии поглощения. В [213] был отмечен вклад ВП в случае перекрывающихся возбужденных состояний B_u и A_g -типа. Петеленц анализировал простую димерную модель для пары состояний с переносом заряда в полиаценах [214]. Он показал, что почти вырожденная пара состояний (дипольно-разрешенное и дипольно-запрещенное) дает ЭП в виде ВП, тогда как хорошо разделенная пара состояний соответствует ЭП в виде ПП.

В данной работе проведен систематический анализ квадратичного ЭП в терминах $\chi^{(3)}$ для центросимметричной трехуровневой модели. Показано, что спектр ЭП в виде ВП соответствует квадратичному эффекту штарковского уширения, чему отвечают перекрывающиеся состояния A_g и $1B_u$. Основной параметр модели — отношение ширины энергетической щели Δ между состояниями $|A_g >$ и $|1B_u >$ к однородной ширине линии Г. При $\Delta/\Gamma < 1$ ВП преобладает в спектре ЭП (штарковское уширение), а при $\Delta/\Gamma > 1$ ПП хорошо описывает ЭП (штарковский сдвиг). Также в модели учтены вибронные подуровни возбужденных состояний и эффекты неоднородного уширения.

Анализ по производным в трехуровневой модели

Предположим, что ЭП растет с приложенным статическим электрическим полем *F* квадратично. Мы не будем рассматривать ориентационные и электрострикционные эффекты, которые дают спектр ЭП в виде линии поглощения, то есть нулевой производной [215].

Рассмотрим одномерный случай, предполагая, что линейные центросимметричные невзаимодействующие молекулы с N электронами на единицу объема находятся в вакууме. Пусть имеется молекула с тремя состояниями, доминирующими в резонансном оптическом отклике: основное состояние $|G\rangle \equiv |1A_g\rangle$, первое дипольно-разрешенное состояние $|1B_u\rangle$ и возбужденное дипольно-запрещенное состояние $|A_g\rangle$. Согласно работе [216], основной вклад в наведенную полем F оптическую поляризацию определяется следующим резонансным вкладом в $\chi^{(3)}$:

$$\chi^{(3)}(\omega;\omega,0,0) = \frac{2N}{\hbar^3} |\mu_0|^2 |\mu_1|^2 \frac{1}{(\omega_0 - \omega - i\Gamma)^2} \frac{1}{\omega_0 + \Delta - \omega - i\Gamma}, \qquad (5.11)$$

где ω_0 — частота дипольно-разрешенного перехода $|G>-|1B_u>$ с матричным элементом μ_0 и $\Delta = \omega_{Ag} - \omega_0$ — ширина щели между состояниями $|A_g>$ и $|1B_u>$, связанных матричным элементом μ_1 . Спектр квадратичного ЭП есть изменение в спектре поглощения $\delta \alpha(\omega) = 4\pi \omega/(n(\omega)c)$ Im $\chi^{(3)}(\omega)F^2$, где c — скорость света и $n(\omega)$ — показатель преломления. Из выражения (5.11) получаем:

$$\operatorname{Im}\chi^{(3)}(\omega) = \frac{2N}{\hbar^3} |\mu_0|^2 |\mu_1|^2 \Gamma \frac{1}{((\omega_0 - \omega)^2 + \Gamma^2)^2} \frac{3(\omega_0 - \omega)^2 + 2(\omega_0 - \omega)\Delta - \Gamma^2}{(\omega_0 - \omega)^2 + 2(\omega_0 - \omega)\Delta + \Delta^2 + \Gamma^2} . (5.12)$$

Вторая производная

Предположим, что $|1B_u\rangle$ и $|A_g\rangle$ практически вырождены, то есть $|\Delta| \ll \Gamma$. Тогда формула (5.12) в области перехода $|G\rangle - |1B_u\rangle$ ($|\omega - \omega_0| \sim \Gamma$) может быть выражена через ВП линии поглощения²⁴:

$$\mathrm{Im}\chi^{(3)}(\omega) = \frac{N}{\hbar^3} |\mu_0|^2 |\mu_1|^2 \frac{\partial^2}{\partial\omega^2} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} = |\mu_1|^2 \frac{\partial^2 \mathrm{Im}\chi^{(1)}(\omega)}{\partial(\hbar\omega)^2}.$$
 (5.13)

Im $\chi^{(3)}(\omega)$ отрицательна в области пика поглощения ($|\omega - \omega_0| < \Gamma/\sqrt{3}$) и положительна на краях линии поглощения. Это может рассматриваться как зависящее от Fуширение линии поглощения. Однако заметим, что это уширение не есть увеличение параметра Γ на *константу*, что привело бы к нарушению правила сумм осцилляторов. Из рис. 5.26а видно, что форма линии ЭП близка к ВП для $|\Delta| \leq \Gamma$. ЭП максимально на ω_0 , где оно зависит от ширины линии как Γ^{-3} в силу тройного резонанса в формуле (5.13). Заметим, что из спектра ЭП в виде ВП можно непосредственно получить дипольный момент перехода μ_1 (формула (5.13)).

Первая производная

В случае хорошо разделенных состояний $|A_g>$ и $|1B_u>$, то есть при $|\Delta| \gg \Gamma$, из формулы (5.12) в области энергий перехода $|G>-|1B_u>$ ($|\omega - \omega_0| \sim \Gamma$) получаем:

$$\operatorname{Im}\chi^{(3)}(\omega) = \frac{2N}{\hbar^3} |\mu_0|^2 |\mu_1|^2 \frac{1}{\Delta} \frac{\partial}{\partial \omega} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} = 2|\mu_1|^2 \frac{1}{\hbar\Delta} \frac{\partial \operatorname{Im}\chi^{(1)}(\omega)}{\partial(\hbar\omega)} .$$
(5.14)

Таким образом, изменение линии поглощения в поле F может быть выражено через ПП и штарковский сдвиг $\Delta_S(F)$:

$$\delta \operatorname{Im} \chi^{(1)}(\omega) = \operatorname{Im} \chi^{(3)}(\omega) F^2 = \frac{\partial \operatorname{Im} \chi^{(1)}(\omega)}{\partial (\hbar \omega)} \Delta_S(F) ,$$

$$\Delta_S(F) = 2 \frac{|\mu_1|^2 F^2}{\hbar \Delta} .$$
(5.15)

 $^{^{24}\}Pi\Pi$ и ВП $\alpha(\omega)$ вблизи резонансов пропорциональны соответствующим Im $\chi^{(1)}(\omega)$ для растворимых полимеров и молекул в матрицах (см. § 1.4).



Рис. 5.26. Спектр ЭП, рассчитанный из выражения (5.11) и производных спектра поглощения. (а) перекрывающиеся возбужденные состояния: ВП (сплошная линия), $\Delta/\Gamma = 1/3$ (пунктир), $\Delta/\Gamma = 1$ (штрихи); (б) неперекрывающиеся возбужденные состояния: ПП (сплошная линия), $\Delta/\Gamma = 3$ (пунктир), $\Delta/\Gamma = 5$ (штрих-пунктир), $\Delta/\Gamma = 8$ (штрихи). Вставки показывают энергетические уровни для случаев ПП и ВП.
На рис. 5.266 показаны спектры ЭП, близко следующие ПП вблизи уровня $1B_u$, для $\Delta \geq 3\Gamma$. Отметим, что чем больше разница между $|\Delta|$ и Γ , тем лучше спектр ЭП следует ПП или ВП (рис. 5.26). Однако в промежуточном случае $\Gamma \leq |\Delta| \leq 3\Gamma$, $\mathrm{Im}\chi^{(3)}$ не может быть аналитически выражена через линейную комбинацию ПП и ВП. ЭП в виде ПП максимальна при $\omega_0 \pm \Gamma/\sqrt{3}$, где ЭП растет как $\mp (\Delta\Gamma^2)^{-1}$ в силу двойного резонанса в выражении (5.14). Как следует из формул (5.13) и (5.14), пик ЭП в случае вырожденных возбужденных состояний (рис. 5.26а) выше, чем в случае хорошо разделенных (рис. 5.266) на множитель $\simeq 1.5\Delta/\Gamma$.

Линия A_q -состояния

Для хорошо разделенных состояний $|A_g > u| 1B_u > (|\Delta| > 3\Gamma)$ имеется еще один вклад в ЭП, который не описывается производными от линии поглощения. Этот вклад соответствует дипольно-запрещенному переходу $|G > -|A_g >$ на $\omega_0 + \Delta$, который становиться разрешенным в присутствии внешнего поля F (рис. 5.266). Форма линии этого перехода дается формулой (5.12), которая в области $|\omega - \omega_0 - \Delta| \sim \Gamma$ может быть переписана как:

$$\mathrm{Im}\chi^{(3)}(\omega) = \frac{2N}{\hbar^3 \Delta^2} |\mu_0|^2 |\mu_1|^2 \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_0 - \Delta)^2 + \Gamma^2}.$$
(5.16)

Интенсивность пика ЭП на дипольно-запрещенном переходе ($|G\rangle - |A_g\rangle$) на $\omega_0 + \Delta$ в $\simeq 1.5\Gamma/\Delta$ раз меньше, чем пика ЭП для дипольно-разрешенного перехода ($|G\rangle - |1B_u\rangle$) на ω_0 (рис. 5.26б). Подчеркнем, что, помимо основного члена в $\chi^{(3)}(\omega)$, даваемого выражением (5.11), имеются другие резонансные члены в полном выражении для $\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)$, которые имеют пики на ω_0 , $\omega_0 + \Delta$, и Δ [216, 217]. Проведенные нами оценки этих членов показали, что ими можно пренебречь при $|\Delta| \ll \omega_0$.

Неоднородное уширение

Неоднородное уширение в линейном поглощении может быть описано с помощью интеграла однородной линии поглощения $\text{Im}\chi_H^{(1)}(\omega)$ по функции распределения $W_1(\omega_0)$ вокруг среднего значения $\bar{\omega}_0$ [218]:

$$\operatorname{Im}\chi^{(1)}(\omega;\bar{\omega}_0) = \int W_1(\omega_0) \operatorname{Im}\chi^{(1)}_H(\omega;\omega_0) d\omega_0.$$
(5.17)

Мы учтем неоднородное уширение как интеграл от однородной линии ЭП $\delta Im \chi_H^{(1)}(\omega)$ по факторизованному распределению частот переходов $W(\omega_0, \Delta) = W_1(\omega_0)W_2(\Delta)$ во-

круг средних значений $\bar{\omega}_0$ и $\bar{\Delta}$. Если распределение $W_2(\Delta)$ уже однородной ширины линии, то $|1B_u > u | A_g >$ вырождены и, следовательно, мы имеем случай ВП (см. выше). Неоднородно уширенная линия ЭП описывается ВП неоднородно уширенной линии поглощения:

$$\delta \mathrm{Im}\chi^{(1)}(\omega;\bar{\omega}_0) = \int W_1(\omega_0) |\mu_1|^2 F^2 \frac{\partial^2 \mathrm{Im}\chi_H^{(1)}(\omega;\omega_0)}{\partial(\hbar\omega)^2} d\omega_0 = |\mu_1|^2 F^2 \frac{\partial^2 \mathrm{Im}\chi^{(1)}(\omega;\bar{\omega}_0)}{\partial(\hbar\omega)^2}.$$
 (5.18)

Если щели между возбужденными состояниями Δ , описываемые распределением $W_2(\Delta)$, превышают несколько однородных ширин Г, то мы имеем приближение ПП (см. выше). В этом случае неоднородно уширенная линия ЭП следует ПП неоднородно уширенной линии поглощения:

$$\delta \operatorname{Im} \chi^{(1)}(\omega; \bar{\omega}_0) = \int \int W_1(\omega_0) W_2(\Delta) \frac{2|\mu_1|^2 F^2}{\hbar \Delta} \frac{\partial \operatorname{Im} \chi^{(1)}_H(\omega; \omega_0)}{\partial(\hbar \omega)} d\omega_0 d\Delta$$
$$= 2|\mu_1|^2 F^2 \frac{\partial \operatorname{Im} \chi^{(1)}(\omega; \bar{\omega}_0)}{\partial(\hbar \omega)} \int \frac{W_2(\Delta)}{\hbar \Delta} d\Delta \,. \tag{5.19}$$

Таким образом, в рассмотренной модели неоднородное уширение не нарушает корреляцию между ЭП и производными. Эта корреляция сохраняется если сопряженные цепи, формирующие неоднородно уширенную линию могут быть охарактеризованы одним значением поляризуемости. Если это не так, например когда более длинные сопряженные цепи имеют бо́льшие дипольные моменты переходов, такая корреляция уменьшается. В этом случае отклик наиболее длинных цепей будет преобладать в ЭП и, следовательно, спектр ЭП будет несколько красно-смещенным по отношению к производным. Такой красный сдвиг наблюдался для ЭП в виде ПП для пленок MEH-PPV [219], а также в спектре электроотражения «непосредственно синтезированных» пленок транс-ПА [209].

Вибронная структура

Спектры поглощения и ЭП сопряженных молекул и полимеров обладают характерной вибронной структурой, то есть каждый электронный переход имеет последовательность колебательных реплик. Колебательная структура ЭП сопряженных материалов анализировалась в [213, 220], используя следующие приближения: адиабатическое, Кондона и гармонических осцилляторов для потенциалов рассматриваемых электронных состояний. Здесь мы включим вибронную структуру в анализ по производным спектров ЭП в данных приближениях.



Рис. 5.27. Спектр ЭП, рассчитанный из выражения (5.20) при следующих параметрах: $\Delta = -2\Omega$, $\Omega = 1500 \text{ см}^{-1}$, $\Gamma = 100 \text{ см}^{-1}$, a = b = 1.41, $\hbar \omega_0 \sim 2$ эВ. Учтены пять низших вибронных уровней $|1B_u\rangle$ и $|A_g\rangle$ состояний (показаны вертикальными отрезками). Пунктирная линия показывает ВП.

Для простоты примем во внимание единственную колебательную моду, которая наиболее сильно связана с π -электронами. Согласно работе [213] и формуле (5.11), вибронные уровни могут быть легко учтены в рассмотренной выше трехуровневой модели. Действительно, каждая пара вибронных подуровней (p,q) (p и q относятся к $|1B_u > u | A_g >$, соответственно) дает аддитивные вклады в $\chi^{(3)}(\omega)$, которые зависят от соответствующих факторов Франка—Кондона F_{pq} :

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{2N}{\hbar^3} |\mu_0|^2 |\mu_1|^2 \sum_{p,q} \frac{F_{0p}^2(b) F_{pq}^2(a)}{(\omega_0 + p\Omega_B - \omega - i\Gamma_p)^2} \frac{1}{\omega_0 + \Delta + q\Omega_A - \omega - i\Gamma_{pq}}, \quad (5.20)$$

где Ω_B и Ω_A — колебательные частоты в $|1B_u >$ и $|A_g >$, а Γ_p и Γ_{pq} — параметры уширения, соответственно; b — разность нормальных координат между минимумами потенциальных поверхностей |G > и $|1B_u >$, a — соответствующая разность для минимумов $|1B_u >$ и $|A_g >$, p, q=0,1... Как следует из развитой здесь модели (формула (5.20)), каждая перекрывающаяся пара вибронных подуровней (p,q) ($|\Delta_{pq}| = |\Delta - p\Omega_B + q\Omega_A| < \Gamma_{pq}$) дает преобладающий вклад в ЭП в виде ВП, а каждая разделенная пара ($|\Delta_{pq}| > 3\Gamma_{pq}$) дает вклад в ЭП в основном в виде ПП.

Для иллюстрации эффекта перекрывающихся вибронных подуровней на рис. 5.27

приведен результат расчета²⁵ спектра ЭП для щели $\Delta = -2\Omega$. Такой случай отрицательной щели Δ может соответствовать полиенам [221] и некоторым нелюминесцентным полимерам, для которых $E_{A_g} < E_{1B_u}$ [198]. Как видно из рис. 5.27, вклад ВП в ЭП преобладает в области перекрывающихся колебательных подуровней. Видно, что линии ВП несколько асимметричны за счет небольших вкладов ПП от хорошо разделенных вибронных уровней. Отношение вклада ВП от (p,q) к вкладу ПП от $(p,q \pm 1)$ оценивается как Ω/Γ без учета факторов Франка—Кондона. Отметим, что, помимо вкладов ПП и ВП в области вибронных уровней $|1B_u>$, колебательные подуровни $|A_g>$ могут быть разрешены в спектре ЭП (рис. 5.27).

Неоднородное уширение может быть легко включено в рассматриваемую модель. Как было отмечено выше, в полиацетиленах наблюдается ЭП в виде ВП. В частности, мы также наблюдали ЭП в виде ВП для обоих изомеров НПА (см. раздел 5.5.1), что находится в соответствии с расчетным спектром на рис. 5.27. Энергетическая диаграмма на рис. 5.27 отражает нелюминесцентный характер ПА.

Итак, в рассмотренной трехуровневой модели для центросимметричных молекул и полимеров установлено соответствие между квадратичным по приложенному полю спектром ЭП и производными спектра поглощения. Кроме хорошо известного штарковского смещения, обусловленного ПП, модель дает естественное объяснение для спектра ЭП в виде ВП как проявления штарковского уширения. Из спектра ЭП в виде ВП можно непосредственно получить значение дипольного момента перехода между возбужденными электронными состояниями. Модель также дает относительные интенсивности вкладов ПП и ВП в ЭП, а также ЭП в области дипольно-запрещенного поля. Также в модель включены эффекты неоднородного уширения и вклады вибронных подуровней возбужденных состояний. Таким образом, предложенная модель дает весьма полезный инструмент для анализа спектров ЭП сопряженных молекул и полимеров.

²⁵Здесь рассмотрен простейший случай одного параметра уширения $\Gamma = \Gamma_p = \Gamma_{pq}$ и одной нормальной колебательной частоты $\Omega = \Omega_B = \Omega_A$.



Рис. 5.28. Спектр индуцированного полем изменения мнимой части линейной восприимчивости $\Delta \text{Im}\chi^{(1)}(\omega)$ и невозмущенные спектры $\text{Im}\chi^{(1)}$ и $\partial^2/\partial(\hbar\omega)^2 \text{Im}\chi^{(1)}(\omega)$ (штрихи), рассчитанные из спектров на рис. 5.22.

5.5.3 Анализ и обсуждение результатов

Эффект Штарка как механизм электропоглощения в полиацетилене

Из проведенных выше расчетов следует, что наблюдаемое в ПА ЭП, спектр которого соответствует ВП невозмущенного спектра поглощения, может быть объяснено в рамках статического эффекта Штарка в среде с неоднородным уширением. Такое объяснение ЭП согласуется с интерпретацией спектра линейного поглощения ПА как последовательности неоднородно уширенных переходов на колебательные подуровни возбужденного состояния $1B_u$. Вид спектра ЭП указывает на наличие четного mA_g состояния ($m \ge 2$), связанного большим дипольным моментом с $1B_u$ состоянием, причем вибронные уровни состояний $1B_u$ и mA_g должны перекрываться, чтобы обеспечить преобладание вклада ВП. Типичные оценки, приводимые различными авторами [184, 188, 222, 223] для однородной ширины линии поглощения ПА и других сопряженных полимеров, лежат в пределах 10–30 мэВ.

Заметим, что в формулах проведенного выше анализа эффекта Штарка фигурирует не коэффициент поглощения α , а мнимая часть оптической восприимчивости Im $\chi^{(1)} = \alpha nc/(4\pi\omega)$ (см. § 1.4). В соответствии с этим, на рис. 5.28 показаны рассчитанные из спектров на рис. 5.22 спектр индуцированного полем изменения мнимой части линейной восприимчивости

$$\Delta \mathrm{Im}\chi^{(1)}(\omega) = \Delta \alpha(\omega) \frac{nc}{4\pi\omega} = \frac{\Delta T}{T}(\omega) \frac{1}{d} \frac{nc}{4\pi\omega}$$

и невозмущенные спектры ${\rm Im}\chi^{(1)}$ и $\partial^2/\partial(\hbar\omega)^2{
m Im}\chi^{(1)}(\omega).$

Согласно формуле (5.18), по данным рис. 5.28 можно оценить матричный элемент дипольного момента перехода между возбужденными состояниями, ответственными за формирование отклика ЭП. Для транс-изомера, сравнивая разность сигналов ЭП на 1.77 и 1.71 эВ с разностью соответствующих особенностей в спектре ВП, для амплитуды электрического поля $F \simeq 50$ кВ/см получаем:

$$|\mu_1| = \frac{1}{|F|} \left(\frac{\Delta \text{Im}\chi^{(1)}}{\partial^2 / \partial (\hbar\omega)^2 \text{Im}\chi^{(1)}} \right)^{\frac{1}{2}} \simeq 1.3 \times 10^{-17} \,\text{CFC} = 13 \,\text{Д} \simeq 2.7 \,e^{\text{\AA}} \,, \tag{5.21}$$

 $e=4.8 \times 10^{-10} \, {\rm C} {\Gamma} {\rm C} -$ заряд электрона.

Следует учесть, что измерения, результаты которых представлены на рис. 5.28, проводились с неполяризованным светом в неориентированных пленках НПА, то есть полученное выше значение соответствует дипольному моменту, усредненному по ориентациям цепей относительно направления приложенного поля $<\mu_1>$. Принимая во внимание высокую анизотропию оптических свойств полимерной цепи ПА (см. раздел 5.5.1), для параллельного полимерной цепи дипольного момента μ_1 можем записать:

$$|\mu_1| \simeq |\langle \mu_1 \rangle| \frac{1}{\sqrt{\langle \cos^2(\theta) \rangle}}$$

где $\langle \cos^2(\theta) \rangle$ обозначает усреднение по ориентациям цепей относительно вектора напряженности постоянного поля. В случае расположения цепей в плоскости пленки $\langle \cos^2(\theta) \rangle = 1/2$, и имеем: $|\mu_1| \simeq 17 \ \mbox{Д} \simeq 3.8 \ \mbox{e}^{\rm A}$. Полученное «гигантское» значение дипольного момента соответствует переносу электрона на $\simeq 3.8 \ \mbox{A}$, то есть почти на 3 междуузельных расстояния в цепи ПА. Из рис. 5.28 и формулы (5.21) следует, что дипольный момент перехода $1B_u \Rightarrow mA_g$ в транс- и цис-изомерах НПА примерно одинаков.

Возможные механизмы электропоглощения, не связанные с эффектом Штарка в полимерной цепи

В принципе, сигнал ЭП, пропорциональный второй производной коэффициента поглощения по энергии фотона, в среде с неоднородным уширением может быть также связан с одним из следующих механизмов:

- Механизм, связанный с зависимостью отклика ЭП от параметра неоднородного уширения;
- 2. Изменение распределения параметра уширения в приложенном поле;
- 3. Полевое уширение за счет увеличения взаимодействия между элементами среды, например между различными цепями в полимерах.

Эти механизмы ЭП рассмотрены в [61], где показано, что они не соответствуют наблюдаемым свойствам ПА и других сопряженных полимеров.

Электропоглощение на дефектах полиацетилена

Сигнал на низкочастотном крае спектра ЭП НПА (≲1.65 эВ), не связанный со второй производной спектра поглощения и по-иному зависящий от температуры, нежели остальной спектр ЭП, свидетельствует о существовании механизма ЭП, отличного от рассмотренного выше. Характерными особенностями этого сигнала являются: отсутствие аналога в спектре поглощения и связанное с этим сигналом невыполнение правила сумм для сил осцилляторов²⁶ (неравенство нулю интеграла от спектра ЭП). Пик ЭП в спектральной области чуть ниже оптической щели может быть следствием переноса под действием электрического поля силы осциллятора с разрешенного на запрещенный электронный переход (см. рис. 5.266 и 5.27).

Вместе с тем, такой же низкочастотный пик, только гораздо более интенсивный, наблюдался в спектре ЭП ПА, приготовленного по тому же методу, что и НПА, но с большим содержанием дефектов [183]. Более того, этот же пик еще интенсивнее в ПА Ширакавы [41], который существенно менее упорядочен, чем НПА. Эти факты определенно указывают на то, что низкочастотный пик ЭП в транс-ПА связан с дефектами, для которых вполне разумно предположить высокую поляризуемость.

²⁶Отметим, что правило сумм для сил осциллятора справедливо в приближении Франка—Кондона [152], которое может нарушаться в случае сильной электронно-колебательной связи.

Благодаря последней дефекты проявляются в спектре ЭП несмотря на их низкую концентрацию, делающую невозможным их наблюдение в спектре линейного поглощения. Спектральное положение низкочастотного пика ЭП — несколько ниже края поглощения — весьма характерно для уровней дефектов. Добавим, что отнесение этого пика ЭП к дефектам подтверждают наши эксперименты с образцами НПА, деградировавшими под действием нагрева. О низком качестве образцов можно было судить по их спектрам оптического поглощения с широким краем поглощения, без колебательной структуры и с максимумом, смещенным в коротковолновую область. В этих образцах наблюдался интенсивный сигнал ЭП как на удвоенной, так и на основной частоте, никак не связанный с видом спектра поглощения.

Стоит отметить, что, судя по поляризационной зависимости спектра ЭП НПА, отклик дефектов обладает такой же анизотропией, как отклик собственно полимерной цепи НПА. Это позволяет предположить, что наблюдаемые в спектре ЭП дефекты, повидимому, являются дефектами полимерных цепей ПА. Интенсивностная зависимость и отсутствие сигнала на основной частоте для всего спектра ЭП свидетельствует о том, что дефекты не нарушают существенно симметрию полимерной цепи, то есть не приводят к образованию заметного статического дипольного момента.

Статический эффект Штарка в полиацетилене: заключение

Проведенный анализ показывает, что наиболее вероятным механизмом наблюдаемого в ПА ЭП, спектр которого имеет вид второй производной спектра линейного поглощения по энергии фотона, является статический эффект Штарка, заключающийся во взаимодействии в приложенном поле возбужденных состояний полимерной цепи, расстояние по энергии между уровнями которых мало по сравнению с однородным уширением. Высокая эффективность взаимодействия объясняется «гигантским» — порядка 20 Д — дипольным моментом перехода между этими состояниями. Представленный расчет эффекта Штарка в терминах нелинейных восприимчивостей является, насколько нам известно, впервые выполненным квантомеханическим описанием, обосновывающим соответствие спектра ЭП центросимметричной среды второй производной спектра его линейного поглощения²⁷. Расчет позволяет по виду спектра

²⁷Отметим, что в 60-е годы было показано [224], что вторая производная в спектрах ЭП нецен-

ЭП судить о расположении уровней возбужденных состояний среды, участвующих в формировании отклика ЭП, а также оценить дипольный момент перехода между этими состояниями. Близкое расположение $1B_u$ состояния, соответствующего возбуждению электронно-дырочной пары, и связанного с ним большим дипольным моментом mA_g состояния, скорее всего, весьма существенно для процесса фотогенерации нейтральных солитонов. Именно через промежуточный переход в mA_g состояние может осуществляться эффективное преобразование электронно-дырочной пары в пару солитон-антисолитон, которой соответствует четное состояние полимерной цепи [11].

5.5.4 Основные результаты

Итак, сформулируем основные результаты исследования пленок НПА методом спектроскопии ЭП:

- Исследованы спектры ЭП неориентированных пленок НПА в диапазоне 1.5–2.5 эВ при температурах ≃90 и 300 К и напряженности приложенного электрического поля до 50 кВ/см, а также для скрещенных и параллельных поляризаций пробного пучка и приложенного электрического поля. Показано, что спектры ЭП пропорциональны второй производной спектра линейного поглощения. Анизотропия индуцированного полем поглощения в цепи ПА превышает отношение 10:1. Отклик ЭП в полиацетилене феноменологически может быть адекватно описан в терминах кубической нелинейной восприимчивости χ⁽³⁾(ω; ω, 0, 0).
- 2. Построена модель эффекта Штарка второго порядка в терминах кубической нелинейной восприимчивости χ⁽³⁾(ω; ω, 0, 0) для одномерной центросимметричной трехуровневой системы. Получено, что отношение энергетического зазора между возбужденными состояниями противоположной симметрии Δ к однородной ширине линии Г определяет профиль спектра ЭП, так при Δ/Г>1 он приблизительно следует первой производной (штарковский сдвиг), а при Δ/Г<1-</p>

тросимметричных молекул пропорциональна квадрату разности дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии. Очевидно, что для центросимметричной среды такой вклад обращается в ноль.

второй производной (штарковское уширение). В модели учтены эффекты неоднородного уширения и вибронной структуры возбужденных состояний.

- Механизмом ЭП в НПА с спектральной области выше края фундаментального поглощения НПА является квадратичный эффект Штарка, при этом колебательные мультиплеты возбужденных состояний симметрии A_g и B_u перекрываются (вырождены). Переходу между этими состояниями соответствует дипольный момент ≈20 Д.
- 4. Сигнал ЭП в спектральной области ниже края поглощения НПА интерпретирован как отклик внутрицепных дефектов ПА, характеризующихся высокой поляризуемостью, не наблюдаемых однако в спектре линейного поглощения вследствие их низкой концентрации.

§ 5.6 Спектроскопия комбинационного рассеяния света валентных углерод-углеродных колебаний

Спектроскопия спонтанного комбинационного рассеяния света (КРС) уже около 50 лет выступает ценным инструментом для исследования свойств π -сопряженных цепей. Первые работы на коротких сопряженных цепях (полиенах) выявили высокую чувствительность частот и интенсивности КРС на валентных колебаниях углеродуглеродных (СС) связей к длине сопряженной цепи [225]. Естественно, что с появлением π -сопряженных полимеров спектроскопия КРС стала одним из мощных методов их характеризации и исследования, поскольку образцы сопряженных полимеров обычно обладают широким распределением длин сопряженных цепочек, отражающимся в соответствующем распределении колебательных частот СС связей. В данном параграфе изложены наши наиболее существенные результаты исследований НПА методом спектроскопии КРС.

5.6.1 Перестройка основного состояния с температурой

В данном разделе изложены результаты оригинальных исследований оптических спектров поглощения и спектров спонтанного КРС растворов НПА [А 24, 26]. Эти резуль-

таты указывают на обратимую перестройку электронной и решеточной подсистем транс-НПА с охлаждением: помимо известных красных сдвигов оптической щели и колебательных частот, впервые наблюдались качественные изменения в вибронной структуре оптического спектра поглощения и в спектре КРС колебаний C=C связей. Полученные данные указывают, что взаимодействие π -электронов с движениями остова полимерной цепи весьма чувствительно к температуре, приводя к перестройке электронно-решеточной конфигурации транс-НПА.

Были исследованы жидкие образцы НПА (см. раздел 5.1.3) с содержанием ПА в ПВБ ~2% и концентрацией ПВБ в бутаноле <1% по весу. Оцененное из спектров оптического поглощения соотношение транс/цис изомеров составило ≃65/35%, оптическая плотность образцов была в диапазоне 1–10. Измерения были выполнены в диапазоне температур 300–190 К. Низшая температура была выбрана несколько выше точки замерзания растворителя, составляющей 183 К. Спектры КРС были записаны с помощью Фурье-спектрометра (Perkin-Elmer) при энергии фотона возбуждения 1.17 эВ, соответствующей полосе прозрачности обоих изомеров НПА.

При изменении температуры эволюция оптических спектров поглощения транс и цис-изомеров качественно различна (рис. 5.29). Для спектра транс-изомера наблюдается, помимо термохромизма и уширения, изменение вибронной структуры. Также особенность транс-изомера — существенно больший красный сдвиг всего спектра с охлаждением (рис. 5.29), отвечающий термохромному коэффициенту $\simeq 0.4$ мэВ/К. Низкочастотный пик на 1.71 эВ (190 К) естественно отнести к бесфононной линии или оптической щели E_g . Значения E_g для транс-НПА и других известных типов транс-ПА близки [11]. При этом, цис-НПА также показывает термохромизм и уширение колебательной структуры, но величина термохромного коэффициента $\simeq 0.15$ мэВ/К значительно меньше, чем для транс-изомера. Вибронная структура цис-НПА почти не меняется с температурой — колебательные пики несколько сужаются с охлаждением (рис. 5.29). Характерная особенность температурной эволюции оптических спектров поглощения транс-НПА — изменение вибронной структуры. Колебательные полосы, отщепленные от бесфононной линии, лежат в диапазоне 1000–2000 см⁻¹. При низких температурах хорошо видны три вибронные линии (рис. 5.29) в дополнение к



Рис. 5.29. Спектр поглощения раствора НПА при комнатной и низкой температурах. На вставке изображена геометрия цепи транс-ПА.

бесфононной линии, а при комнатной температуре — две. Также из рис. 5.29 видно, что расщепление между первым и вторым колебательным пиком заметно меняется с температурой. Наблюдаемое изменение колебательной структуры не может быть объяснено простым тепловым уширением, скорее всего, оно указывает на различные конфигурации основного и возбужденного состояний транс-НПА. Хотя вибронные пики могут смещаться за счет тривиального эффекта теплового расширения, наблюдаемые смещения слишком велики, для того чтобы их объяснить, используя разумные величины для постоянной Грюнайзена [226].

Колебательные частоты цепей транс-НПА весьма чувствительны к температуре. На рис. 5.30 приведены характерные спектры КРС для низкой (210 K) и комнатной температур, которые показывают известные из литературы наиболее сильные линии цис и транс-изомеров в диапазоне 1000–2000 см⁻¹ [227, 228, 229, 230]. В частности, при комнатной температуре наблюдаются три линии транс-ПА на ν_1 =1081, ν_2 =1300, и ν_3 =1471 см⁻¹ и две линии цис-НПА (1255 и 1547 см⁻¹). Из исследований полиенов известно [230], что ν_1 и ν_3 линии КРС могут быть приписаны к валентным колебаниям одинарной (С—С) и двойной (С=С) связей, соответственно. Видно, что линия



Рис. 5.30. (а) Спектр КРС раствора НПА при комнатной и низкой температурах. (б) Полоса ν_3 (C=C) при комнатной (штрихи) и низкой (сплошная линия) температурах. Низкотемпературный спектр аппроксимирован лоренцевым контуром (штрих-пунктир).

 ν_3 хорошо описывается лоренцевым контуром с шириной на полувысоте ~15 см⁻¹ при 210 К (рис. 5.30). При комнатной температуре линия уширяется на $\leq 30\%$. Несмотря на то, что соотношение транс/цис изомеров в наших образцах было $\simeq 2$, интенсивности линий КРС цис-НПА оказались примерно в 30 раз слабее, чем линии ν_1 и ν_3 транс-НПА. Хотя концентрация ПА в растворе была <0.02%, мы не видели характерных линий растворителя и ПВБ-матрицы в исследованном диапазоне 1000–2000 см⁻¹. Это указывает на значительно более сильный отклик КРС сопряженного полимера по отношению к насыщенному полимеру матрицы (ПВБ).

Более того, аналогично спектрам оптического поглощения, спектры КРС транс и цис-НПА демонстрируют существенно различное температурное поведение. При охлаждении наблюдается сдвиг на $\simeq -5 \text{ см}^{-1}$ ($-0.05 \text{ см}^{-1}/\text{K}$) линий ν_1 и ν_3 транс-НПА (рис. 5.30а). Этот эффект известен для других типов ПА [229, 231, 232] и он не связан с тепловым расширением, которое должно давать противоположный сдвиг. Такое поведение колебательных частот сопряженных полимеров с охлаждением может быть объяснено увеличением «эффективной длины сопряжения» [230, 233]. Считается, что сопряженные π -электроны несколько ослабляют силу двойной связи C=C с увеличением длины сопряженной цепи, размягчая тем самым моду ν_3 . Вместе с тем, можно рассматривать π -сопряженную систему как высокочувствительную сверхструктуру, которая может быть легко возмущена структурными или иными дефектами. Например, тепловые флуктуации, эффективно раскачивающие внеплоскостные колебания, могут существенно подавлять сопряжение π -электронов [233]. В результате средняя длина сопряжения уменьшается, а частота ν_3 несколько повышается.

Более строго, сопряженные π -электроны перенормируют «голые»²⁸ оптические фононы ν_i^0 [234, 236]. Согласно одномерной модели цепи ПА, имеется активная в КРС мода [237], перенормированная π -электронами $\nu_0 = \nu^0 (2\lambda)^{1/2}$, соответствующая центрозонному оптическому фонону. Здесь λ — параметр перенормировки, характеризующий электрон-фононную связь. Охлаждение уменьшает флуктуации положений ядер и, тем самым, увеличивает роль эффектов π -сопряжения, при этом фононы смягчаются (λ уменьшается) [234]. Более реалистичная модель отвечает планарной структуре цепи транс-ПА (см. рис. 5.29, вставка) [236]. В рамках этой модели [234], включающей три комбинационно-активные моды, был объяснен ряд основных особенностей резонансного КРС в ПА [234, 238]. Было показано, что полоса ν_3 в спектре КРС в основном отвечает валентным колебаниям С=С связей, которые наиболее сильно связаны с π -электронами. Это соответствует нашим результатам, где наиболее существенные температурные изменения наблюдаются для полосы ν_3 .

Действительно, наиболее интересный результат наших экспериментов по КРС состоит в качественном изменении формы линии моды ν_3 с охлаждением. На рис. 5.306 видно, что охлаждение ведет к появлению низкочастотного крыла полосы ν_3 . При 210 К крыло имеет ширину $\simeq 20 \text{ см}^{-1}$ и тянется до частоты 1435 см⁻¹. Согласно работе [234], в образцах ПА различные длины сопряженных цепочек можно охарактеризовать различным параметром электрон-фононного взаимодействия λ . В результате

²⁸Под «голыми» фононами в [234] понимают частоты цепи ПА без π -электронов, то есть образованной только σ -связями. Отметим явную некорректность такого определения, поскольку добавление π -электронов никак не должно уменьшать силы валентных связей и их колебательные частоты. Под «голыми» фононами более корректно понимать цепь с π -электронами, но без их сопряжения (делокализации) — этому случаю наиболее всего отвечает молекула бутадиена с двумя сопряженными связями [235].

имеется некоторое распределение параметра λ для данного образца, связанное с беспорядком. Если беспорядок в основном тепловой, то при охлаждении эффективные длины сопряжения увеличиваются за счет вымораживания внеплоскостных колебаний цепи ПА. При этом, по-видимому, происходит некоторая модификации решеточной структуры транс-НПА, для которой характерны новые колебания, связанные с π -электронами (крыло полосы ν_3 на рис. 5.306). Отметим, что столь низкие частоты полосы ν_3 в области 1440 см⁻¹ должны отвечать очень длинным цепям транс-ПА, что в общепринятой калибровке «длина цепи – частота ν_3 » формально означает длину цепи «более чем бесконечность»²⁹ [161].

Таким образом, наблюдаемая температурная эволюция спектров оптического поглощения и КРС имеет явную корреляцию и, по-нашему мнению, отражает обратимую перестройку основного состояния цепей транс-НПА. Такая корреляция может быть объяснена в предположении, что сила электронно-решеточного взаимодействия в транс-ПА выступает весьма чувствительным параметром, который может легко меняться с температурой. Оптическая щель одномерной цепи Пайерлса зависит от параметра λ как $E_g \sim \exp(-1/2\lambda)$ [234, 236]. Вместе с тем, в двумерной модели цепи транс-ПА частоты КРС связаны с λ «правилом произведения» [234, 236] $\sqrt{\lambda} \propto \nu_1 \nu_2 \nu_3$. Следовательно, охлаждение ослабляет силу электрон-фононной связи, что ведет к красному смещению, наблюдаемому как в оптических спектрах, так и в спектрах КРС ПА. Для малых температурно-индуцированных изменений в оптической щели и частотах КРС имеем $\delta E_g/E_g = 1/2\lambda \delta \lambda/\lambda$ и $\delta \lambda/2\lambda \simeq \delta \nu_1/\nu_1 + \delta \nu_3/\nu_3$. Из наших данных получаем параметр $\lambda \simeq 0.35$ при 210 К, который на 1.5% больше при комнатной температуре.

Вместе с тем, геометрия цис-ПА в меньшей степени чувствительна к изменениям в системе сопряженных π -электронов. Это ведет к более стабильной димеризованной структуре цис-ПА: вибронная структура оптического спектра поглощения не чувствительна к температуре, термохромизм цис-ПА в несколько раз меньше, чем для транс-ПА. О значительном отличии в силе связи π -электронов с решеткой между цис и транс-изомерами ПА свидетельствует также различающиеся более чем на порядок

²⁹Разумеется, это отражает тот факт, что данная калибровка должна быть скорректирована, поскольку ранее такие низкие частоты C=C колебаний не наблюдались.

величины интенсивности полос цис и транс-НПА в спектрах КРС (см. рис. 5.30а). Отметим, что энергия кванта оптического возбуждения (1.17 эВ) существенно ниже энергии оптической щели для обоих изомеров (1.7 и 2.2 эВ), что не дает возможность отнести наблюдаемые отличия в интенсивности КРС на счет особенностей резонансного КРС.

Таким образом, для высокоупорядоченной формы ПА — НПА — впервые обнаружено, что температурная эволюция спектров оптического поглощения и КРС отражает обратимую перестройку основного состояния цепей транс-ПА с температурой: при охлаждении в спектрах КРС транс-НПА появляются новые частоты и модифицируется вибронная структура спектра оптического поглощения.

5.6.2 Аномально высокое сечение комбинационного рассеяния углерод-углеродных колебаний

В данном разделе представлены результаты измерений величины абсолютного сечения спонтанного КРС на валентных углерод-углеродных колебаниях транс-НПА при длине волны возбуждения 514 нм [A6]. Из проведенных измерений следует, что углерод-углеродные связи в структуре транс-НПА рассеивают свет на несколько порядков величины более эффективно, чем в структуре алмаза. Обсуждается роль резонансного КРС и модель когерентных колебаний углерод-углеродных связей.

Измерения проводились при комнатной температуре с неориентированными пленками НПА оптической плотностью ~1 и толщиной 5 мкм на стеклянных подложках. Соотношение концентрации транс-изомера к концентрации цис-изомера составляло >90%, что оценивалось как из спектра оптического поглощения пленок (рис. 5.31), так и из соотношения интенсивностей полос КРС цис и транс-изомеров.

Интенсивность рассеянного света от образца длиной L с показателем преломления n и коэффициентом отражения R, собираемого в малый телесный угол $\Delta \Omega <<1$, равна

$$I_{S} = I_{0} \cdot (1 - R)^{2} \cdot S(\nu_{0}, \nu_{S}) \cdot L \cdot \Delta \Omega \cdot n^{2} \cdot T^{*}, \qquad (5.22)$$

где I_0 — интенсивность падающего света, $S(\nu_0,\nu_S)$ — экстинкция КРС на единицу длины и в единичный телесный угол в данной геометрии рассеяния для оптических частот возбуждения ν_0 и рассеяния ν_S , фактор n^2 учитывает разницу телесных углов - 268 -



Рис. 5.31. Спектр поглощения пленки НПА. Стрелки отмечают длины волн: возбуждения (ν_0), стоксовых компонент КРС на С—С и С=С колебаниях (ν_S) и бесфононных линий поглощения изомеров НПА.

сбора КРС в образце и вне его, множитель T^* учитывает поглощение образца на ν_0 и ν_S (рис. 5.31). Для образца с коэффициентами поглощения $\alpha(\nu_0)$ и $\alpha(\nu_S)$, интегрируя по L, находим

$$T^* = \exp[-\alpha(\nu_S)L] \frac{\exp[\alpha(\nu_S)L - \alpha(\nu_0)L] - 1}{[\alpha(\nu_S) - \alpha(\nu_0)]L}.$$
(5.23)

Для измерения спектров КРС НПА был собран тройной спектрограф на основе двойного монохроматора (f/6) с вычитанием дисперсий и диспергирующего монохроматора, оснащенного охлаждаемой кремниевой ПЗС-линейкой. Использовалась геометрия рассеяния «вперед», в которой излучение аргонового лазера с λ =514 нм и мощностью ≈10 мВт фокусировалось на образец, а рассеянное излучение собиралось на входную щель двойного монохроматора.

Для получения абсолютного сечения КРС НПА использовалась линия $872 \,\mathrm{cm}^{-1}$ кристалла LiNbO₃, обладающего высоким сечением КРС. Применялась оптически обработанная с двух сторон плоскопараллельная пластинка LiNbO₃ толщиной *L*=1 мм, ориентированная вдоль оптической оси. Интегральное сечение КРС LiNbO₃ для данной ориентации было взято из работы [239], в которой оно было измерено по отношению к алмазу на λ =488 нм. Экстинкция КРС S(ν_0, ν_S) алмаза на λ =514 нм бралась из



Рис. 5.32. Спектры КРС пленки НПА (нижняя линия) и реперного образца LiNbO₃ (верхняя линия). Спектр LiNbO₃ сдвинут вверх для наглядности.

работы [240].

Измеренные в одинаковых условиях спектры КРС пленки НПА и кристалла LiNbO₃ представлены на рис. 5.32. В спектре КРС НПА доминируют две линии 1080 и 1470 см⁻¹, отвечающие соответственно валентным колебаниям С—С и С=С связей транс-изомера [241]. Ширина линий КРС определялась в основном аппаратной функцией спектрометра шириной \approx 40 см⁻¹. Из спектров на рис. 5.32 получено соотношение площадей под двумя линиями НПА и линией LiNbO₃, составляющее величину $I_S(HПА)/I_S(LiNbO_3)=2\pm0.5$. Используя формулу (5.22), получаем $S(HПА)/S(LiNbO_3)$ \approx 1500, учитывая соответствующие параметры для LiNbO₃ (n=2.3, R=0.16, L=1,мм, $T^*=1$) и НПА (n=1.5, R=0.04, L=5 мкм, $T^* \approx 0.5$). Беря соотношение $S(LiNbO_3)/S(алмаз)$ =0.44 для линии алмаза 1332 см¹ на $\lambda=488$ нм из работы [239] и $S(алмаз)=8\times10^{-7}$ см⁻¹ср⁻¹ на $\lambda=514$ нм из работы [240], с учетом поправок на фактор ν_S^4 окончательно получаем для изотропной пленки $S(HПА)\approx5\times10^{-4}$ см⁻¹ср⁻¹. Отметим, что сигналы КРС в НПА зависели линейно от интенсивности возбуждения.

Таким образом, пленка НПА, содержащая ≈1% ПА имеет эффективность КРС на 3 порядка выше алмаза, известного как одного из самых активных в КРС веществ. Учитывая концентрацию углерода *n* в НПА и в алмазе, получаем, что сечение рассеяния $\sigma = S/n = 10^{-24} \text{ см}^2/\text{ср}$ СС колебаний в расчете на атом углерода (π -электрон) в транс-НПА в 2×10⁵ раз выше, чем в алмазе. Отметим, что приведенная цифра относится к сечению транс-НПА, усредненному по ориентациям сильно анизотропных полимерных цепочек, учет фактора анизотропии еще более увеличит приведенную цифру. Естественно отнести такое возрастание эффективности КРС на счет эффекта сопряжения *p*-орбиталей углерода в полимерных цепях.

Интересно сопоставить сечения КРС в НПА и в монокристаллическом Si, поскольку Si также имеет структуру алмаза, а ширина оптической щели E_g =1.1 эВ меньше, чем в транс-НПА³⁰. Сечение КРС в Si в области энергий фотона $\leq E_g$ в расчете на атом примерно в 100 раз выше, чем в алмазе [243]. Следовательно, вряд ли можно отнести высокое сечение КРС в транс-ПА по отношению к алмазу только на счет уменьшения оптической щели.

Разумеется, сопоставление эффективности КРС различных веществ корректно для оптических частот далеких от полос их электронного поглощения. Обсудим происхождение оптического поглощения в НПА на λ =514 нм, отвечающей коротковолновому краю полосы основного электродипольного перехода цис-изомера (рис. 5.31). Прежде всего отметим, что цис-компонента НПА изомеризуется в транс-форму при используемых нами интенсивностях возбуждения для записи спектров КРС. Измерения спектров КРС на пленках НПА с содержанием изомеров цис/транс≈1 и последующей изомеризацией в ходе записи указывают, что интенсивность цис-линий падает от сравнимой с транс-линиями до ненаблюдаемого уровня [А 17]. При этом, однако, поглощение в области $\lambda = 514$ нм остается существенным (рис. 5.31), поскольку при изомеризации, по-видимому, получается весьма неоднородная транс-форма НПА с большим содержанием коротких сопряженных цепей, которые и отвечают за основной вклад в оптическое поглощение на λ =514 нм, но дают весьма малый вклад в сигнал КРС [А 17]. Последнее следует из того, что короткие сопряженные цепи транс-изомера, как хорошо известно из литературы (см., например, [234]), проявляют себя на высокочастотных краях полос оптического поглощения и КРС (что заметно также в виде асимметрии спектров на рис. 5.32). Следовательно, в пределах доступ-

³⁰От величины E_g сильно зависит нелинейно-оптический отклик, особенно в низкоразмерных системах [242].

ной точности измерений поглощение НПА на λ =514 нм не влияет на интенсивность сигналов КРС от длинных сопряженных цепей транс-НПА, которым соответствуют пики полос КРС 1080 и 1470 см⁻¹ и полоса электодипольного поглощения в области 600-750 нм (рис. 5.31). Таким образом, можно полагать, что случай резонансного КРС на λ =514 нм для наиболее КР активных длинных цепей транс-НПА не реализуется. Тем не менее, оценим фактор усиления сечения КРС в условиях резонанса по электродипольному переходу в транс-изомере $\nu_0 \sim E_g \approx 1.7$ эВ. Поскольку время жизни низшего электродипольного состояния в транс-ПА порядка 100 фс, что следует как из прямых измерений в НПА [171], так и из данных по фотолюминесценции транс-ПА [162], то параметр однородного уширения оценивается как Г≈30 мэВ и характерный фактор усиления как $(E_q/\Gamma)^2 \sim 3000$ (см., например, [244]). Как видно, даже если полученную величину сечения КРС σ при λ =514 нм отнести на случай резонансного КРС, то есть учесть фактор $(E_q/\Gamma)^2$, все равно эффективность КРС на СС колебаниях в транс-НПА будет на 2 порядка выше, чем в алмазе. Заметим, что *σ* в НПА совпадает с измеренной в наиболее исследованной форме ПА – ПА Ширакавы [245]. Однако, сопоставлять эти цифры весьма затруднительно, поскольку ПА Ширакавы имеет широкую бесструктурную полосу электродипольного поглощения и на порядок величины большие ширины линий КРС СС колебаний в сравнении с НПА, что отвечает широкому распределению длин сопряженных цепочек. Поэтому для ПА Ширакавы общепринято считать, что $\lambda = 514$ нм отвечает случаю резонансному КРС для цепей определенной длины [234, 245].

Далее, эффективность КРС транс-НПА относительно слабо зависит от длины волны возбуждения в сравнении с цис-изомером, для которого сечение КРС резко возрастает на λ =514 нм [A 17]. В работе [A 10] получена оценка сечения КРС углерод-углеродных колебаний в НПА $\sigma \sim 1 \times 10^{-27}$ см²/ср на λ =1064 нм, поглощение на которой на 4 порядка меньше, чем в основной полосе поглощения транс-изомера [A 8], а длины волн линий КРС также соответствуют полосе прозрачности НПА. С учетом корректирующего фактора ν_S^4 , эффективность КРС на λ =514 нм выше, чем на λ =1064 нм в \sim 40 раз.

Таким образом, эффективность спонтанного КРС на СС колебаниях в структуре

транс-НПА на несколько порядков величины выше, чем в структуре алмаза, и это не связано с эффектом резонасного КРС. Мы связываем наблюдаемую высокую активность КРС в транс-НПА с когерентными СС колебаниями, которые могут возникать в упорядоченных цепях транс-ПА. Согласно предложенной в настоящей работе модели когерентных колебаний (раздел 5.6.3) ансамбль СС связей может рассеивать свет когерентно, что ведет к сложению амплитуд рассеянных полей, а не их интенсивностей, как обычно это имеет место в процессе КРС. Возрастание эффективности КРС СС колебаний при переходе от алмаза к транс-ПА можно охарактеризовать числом СС связей N, когерентно рассеивающих свет. Как грубую оценку для N можно взять $N \sim \sigma$ (НПА)/ σ (алмаз) $\sim 10^5$ на $\lambda = 514$ нм, что порядка числа СС связей в наночастице ПА. Эффект когерентности СС колебаний по проявлению в некотором смысле аналогичен когерентности рассеянного света, устанавливаемой при когерентной спектроскопии антистоксова рассеяния света (КАРС).

5.6.3 Модель когерентных электронно-решеточных колебаний в упорядоченных цепях транс-полиацетилена

В исследованиях НПА методом спектроскопии КРС [А 17, 26], [241] было обнаружено необычное с точки зрения общепринятой теории спонтанного КРС (см., например, [225, 246]) поведение спектров валентных колебаний С—С и С=С. Мы полагаем, что такое поведение обусловлено упорядоченной структурой НПА по сравнению с другими типами ПА. В данном разделе представлена качественная модель когерентных электронно-решеточных колебаний в упорядоченных цепях транс-ПА [А 10, 12], в рамках которой рассмотрены экспериментальные результаты.

Основные особенности спектров КРС в НПА заключаются в том, что при возбуждении образцов светом с длиной волны *в полосе прозрачности* наблюдается [241]: неожиданно высокое сечение КРС; длинная последовательность интенсивных обертонов и комбинационных частот линий С—С и C=C; отсутствие явной корреляции спектра поглощения со спектром возбуждения КРС; для некоторых образцов НПА наблюдалось аномально высокое соотношение интенсивностей антистоксовых компонент к стоксовым. Перечисленные в предыдущем абзаце особенности КРС обычно указывают на случай резонансного комбинационного рассеяния (РКР), активно исследуемого в *π*-сопряженных системах в связи с выраженной зависимостью частот колебательных мод от энергии возбуждающего фотона, называемой фононной дисперсий в РКР [230, 234]. Значительно меньше внимания было уделено интенсивности КРС в *π*-сопряженных молекулах и полимерах. Так, только в недавних работах было проведено экспериментальное [247] и теоретическое [159] исследования суперлинейного роста интенсивности КРС с длиной сопряжения в длинных *п*-сопряженных системах. Отметим, что первые работы, сообщающие о сильной зависимости интенсивности КРС от длины сопряжения на коротких полиенах появились около 50 лет назад в нашей стране [225]. Как было недавно экспериментально показано для ряда π -сопряженных полимеров [198], дисперсия колебательных СС мод в РКР тесно связана с низколежащими дипольнозапрещенными состояниями A_g симметрии. Интенсивная колебательная структура «пререзонасного» спектра КРС в транс-*β*-каротине была также приписана вкладу подзонных электронных состояний А_д типа [248]. Следуя общепринятой теории КРС, мы полагаем, что A_g состояния в оптической щели НПА вряд ли могут быть активны в КРС и, при этом, не проявлять себя в оптическом поглощении.

Модель когерентных электронно-решеточных колебаний

Геометрию основного состояния идеальной бесконечной цепи транс-ПА представляет последовательность почти эквидистантно расположенных углеродных узлов (малая разность длин связей C=C и C—C) с зигзагом σ связей, лежащим в одной плоскости (рис. 5.29, вставка). Такая модель бесконечной идеальной цепи основана также и на наиболее адекватных расчетах *ab-initio* коротких ПА цепей (полиенов) [249], из которых следует, что разность длин связей С—С и C=C (параметр альтернирования) в центре цепи ~0.08 Å, что сравнимо с величиной квантовых флуктуаций ядер изолированной C=C связи. Отличие геометрии и энергетического спектра реальных π -сопряженных цепей от идеальных связано с двумя основными факторами: эффектами концов цепи и окружения. Концы цепи — это всегда почти изолированные связи C=C, навязывающие альтернирование длин связей ближайшим связям. В то же время, численные расчеты указывают, что эффект концов цепи сильно затухает на длинах в несколько СС связей [249]. Далее, реальные цепи обычно находятся в растворителе или в окружении себе подобных. Для цепей в растворе эффект окружения проявляет себя в виде флуктуирующего локального поля. При этом молекулы растворителя по разному влияют на каждую ячейку цепи, например на C=C связь, тем самым силы C=C связи в цепи отличаются друг от друга, что приводит к сильному подавлению трансляционного порядка в цепи и резкому уменьшению эффективности сопряжения π -электронов. Аналогичные эффекты проявляются и в реальных образцах ПА, состоящих из набора цепей с широким распределением длин сопряжения. Таким образом, мы полагаем, что цепь транс-ПА можно представить как цепочку связанных осцилляторов с близкими парциальными частотами.

Для интерпретации экспериментальных результатов по КРС в НПА [А17, 26], [241] мы сформулировали качественную модель когерентных электронно-решеточных колебаний в транс-ПА, называемую ниже нелинейной моделью [А 10, 12]. Эта модель, по-видимому, тесно связана с активно исследуемыми бризерными возбуждениями в нелинейных цепях — связанными электрон-фононными возбуждениями с участием локализованных фононных мод [169, 170, 250, 251]. Недавние эксперименты по КРС на цепях Pt–Cl [252] указывают на существование бризеров.

Основная компонента нелинейной модели — предположение о существовании когерентной моды — коллективного возбуждения нелинейно связанных парциальных СС колебаний. Мы полагаем, что когерентная мода включает в себя большое количество СС связей в наночастице ПА. Синфазная область когерентной моды [A 12] отвечает оптическому фонону с нулевым волновым вектором, где длины C=C (или C—C) связей колеблются в фазе, а длины смежных C=C и C—C связей — в противофазе. Для такого синхронного движения интенсивность КРС должна сильно возрастать с длиной цепи, поскольку она пропорциональна квадрату суммы амплитуд рассеяния парциальных СС колебаний, которые синфазно складываются. Отметим, что когда когерентности нет — в измеряемом сигнале складываются интенсивности КРС парциальных СС колебаний. С классической точки зрения, синфазные СС колебания будет отвечать наибольшей модуляции поляризуемости π -электронов колебаниями цепочки и, следовательно, высокой активности в КРС. Действительно, в рамках одноэлектронной модели цепь транс-ПА (рис. 5.29, вставка) с одинаковыми длинами СС связей будет металлической, а альтернированная цепь — полупроводниковой, поскольку в последнем случае элементарная ячейка будет включать в себя два углеродных узла и два π -электрона. Если длины связей C=C и C—C противофазно колеблются во всех ячейках цепи, то величина оптической щели и поляризуемость будут сильно модулироваться.

Для реальных образцов ПА когерентные колебания возможны в центральной области достаточно длинных сопряженных цепей. Очевидно, что чем ближе частоты близлежащих друг к другу C=C ячеек и чем больше таких ячеек в центре цепи, тем более вероятен эффект синхронизации колебаний связанных осцилляторов. Структурный и тепловой беспорядок будут приводить к расфазировке синхронных колебаний цепи. Структурный дефект цепи, например в виде sp^3 -гибридизованного углеродного узла, «разорвет» π -сопряженную цепь за счет сильного уменьшения перекрытия волновых функций π -электронов на углеродных узлах, окружающих дефект. В результате делокализация π -электронов и, следовательно, связь парциальных СС осцилляторов будет сильно подавлена. Аналогично, тепловой беспорядок, связанный в основном с заселением внеплоскостных мод цепи, резко ограничивает эффективность сопряжения. Таким образом, согласно развиваемой здесь модели, когерентная мода может появляться в цепях транс-ПА с низким содержанием структурных и тепловых дефектов. В то же самое время, не требуется строгого трансляционного порядка, изначально постулируемого в разнообразных моделях π -сопряженных цепей твердотельного типа.

Результаты спектроскопии КРС НПА в рамках нелинейной модели

Вначале кратко суммируем известные данные по спектроскопии КРС сопряженных цепей. В 50-х годах в экспериментах по спектроскопии КРС с полиенами длиной в несколько СС связей было замечено, что прибавление каждой ячейки С=С резко увеличивает интенсивность КРС [225] на валентных колебаниях С—С и С=С, которые принято обозначать как ν_1 и ν_3 , соответственно. Второй важный эффект, подробно исследованный в последние десятки лет, — уменьшение частот ν_1 и ν_3 с длиной цепи [11]. Было понято [230, 234, 253], что за такие факты отвечает эффект π -сопряжения, ведущий, в частности, к «вымыванию» электронной плотности из области C=C связей за счет делокализации *π*-электронов и, следовательно, к размягчению C=C связей.

Измерения спектров КРС НПА были проведены при комнатной температуре на различных спектрометрах для ряда длин волн возбуждения в диапазоне 1064–488 нм [А 17, 26], [241]. Использовалась геометрия рассеяния «на отражение», содержание ПА в пленках из поливинилбутираля толщиной 2–50 мкм составляло ~1%. Жидкие образцы представляли собой сильно разбавленную композицию бутанол—поливинилбутираль—наночастицы ПА. Концентрация цис и транс-изомеров в НПА оценивалась как 50%/50%.

Здесь мы обсудим следующие экспериментальных наблюдения для полос ν_1 и ν_3 : высокое сечение КРС транс-изомера в полосе прозрачности, спектр КРС для разных длин волн возбуждения, спектры КРС обертонов и комбинационных частот и высокое соотношение интенсивностей антистоксовых компонент к стоксовым для транс-изомера при возбуждении в полосе прозрачности.

Сечение КРС в полосе прозрачности

Было обнаружено, что сечение КРС транс-НПА неожиданно велико при возбуждении на длине волны 1064 нм. Малая интенсивность непрерывного возбуждения и линейная зависимость интегральной по линиям СС интенсивности КРС исключает возможность вынужденного КРС [A 17]. Оценка сечения КРС транс-НПА была проведена по отношению к наиболее интенсивной полосе растворителя на $\simeq 2900 \text{ см}^{-1}$ [A 10, 12]. С учетом объемной концентрации транс-НПА в растворителе $\simeq 2 \times 10^{-4}$ и поправочного «фактора ω^4 », было получено, что интегральное сечение КРС транс-НПА в $\sim 2 \times 10^4$ выше сечения КРС весьма интенсивных линий бутанола. Учитывая абсолютное сечение КРС для ряда спиртов, измеренного на 488 нм [254], и «фактор ω^4 », оценка абсолютного интегрального по линии ν_3 сечения КРС изотропного транс-НПА в расчете на углеродный узел составляет $\sim 5 \times 10^{-28} \text{ см}^2/\text{срад для возбуждения на 1064 нм}.$ Эта величина всего лишь на порядок величины меньше резонансного сечения КРСтранс-ПА Ширакавы, измеренного в [245] (с учетом соответствующих поправочныхфакторов). Исходя из полученого сечения КРС, для слоя НПА толщиной 1 см, со $держащего 1% ПА, потери на КРС должны составлять <math>\sim 10^{-6}$ от падающего света. Полученное нами сечение КРС в области прозрачности настолько велико, что предполагает случай РКР. Вместе с тем, НПА оптически прозрачен ниже края основной полосы поглощения, начинающейся на ≃750 нм: проведенные нами измерения фототепловым методом показали [A 8], что поглощение НПА в области 1 мкм по крайней мере на 4 порядка меньше поглощения в полосе основного дипольного перехода транс-НПА.

Высокую КР активность мод ν_1 и ν_3 мы связываем с синхронными колебаниями цепей транс-НПА, приводящими к росту сечения КРС до характерного для резонансных условий уровня, то есть когда квант возбуждения попадает в полосу электронного поглощения.

Спектры КРС для разных длин волн возбуждения

Были сопоставлены спектры КРС транс и цис-изомеров для четырех длин волн возбуждения 1064, 647, 514 и 488 нм [А 12]. Сравнение этих спектров со спектрами поглощения транс и цис-изомеров показало, что линии КРС цис-изомера наиболее интенсивны относительно транс-изомера для частоты возбуждающего света, наиболее близкой к пику полосы поглощения цис-изомера (514 нм). Для всех других длин волн возбуждения линии цис-изомера как минимум на порядок величины менее интенсивны линий транс-изомера. Необычный факт состоит в том, что интенсивности линий транс-изомера для разных длин волн возбуждения не коррелируют со спектром поглощения транс-изомера, другими словами, спектр возбуждения КРС транс-НПА, по-видимому, слабо коррелирует с основной дипольной полосой поглощения транс-НПА.

Обертона и комбинационные частоты

Для всех длин волн возбуждения транс-НПА демонстрирует интенсивные обертона и комбинационные линии мод ν_1 и ν_3 [241], [A17]. Наблюдалось до 10 последовательных полос с частотами $\simeq n\nu_1 + m\nu_3$ (n,m=0,1,2...). Для длины волны возбуждения 785 нм, соответствующей началу края оптического поглощения НПА (см. рис. 5.29), все длины волн линий КРС отвечают полосе прозрачности. Нами было показано [A10], что интегральная сила осциллятора всех обертонов и комбинационных полос $n\nu_1 + m\nu_3$ составляет $\simeq 30\%$ от таковой для ν_1 и ν_3 . Аналогично, интегральная сила осциллятора

первого комбинационного тона $\nu_1 + \nu_3$ составляет $\simeq 20\%$ от полусуммы таковых для ν_1 и ν_3 . Следовательно, нелинейность СС колебаний весьма высока и вряд ли может рассматриваться как малое возмущение. Эти данные указывают, что стандартный анализ по нормальным модам, выделяющий независимые гармонические колебания, требует уточнения, поскольку ангармоничность СС колебаний весьма существенна в транс-ПА. Таким образом, интенсивные полосы $n\nu_1 + m\nu_3$ позволяют предположить, что когерентная мода есть собственная мода сильно нелинейной системы, образованной π -сопряженными электронами и группами CH.

Антистоксово рассеяние в полосе прозрачности НПА

В измерениях на длине волны 1064 нм наблюдалось высокое соотношение интенсивностей антистоксовых компонент рассеяния к стоксовым ~0.1 [241]. По форме и положению антистоксовы полосы являлись зеркальным отображением стоксовых в пределах экспериментальной ошибки, откуда следует, что стоксовы и антистоксовы компоненты КРС отвечают одним и тем же рассеивателям (областям образца). Подчеркнем, что энергии фотонов возбуждения, стоксовых и антистоксовых компонент лежат существенно ниже (>0.4 эВ) края оптического поглощения НПА, следовательно «пререзонансные» эффекты, связанные с близостью полосы электронного поглощения, должны быть, по-видимому, несущественны. В рамках нерезонансных условий КРС, наблюдаемой интенсивности антистоксовых компонент можно сопоставить эффективную колебательную температуру \simeq 700 K, что намного выше температуры деструкции как ПА, так и ПВБ матрицы. Оценка повышения температуры образца, основанная на известных данных положения полос ν_1 и ν_3 для разных температур [A26], составляет <70 K.

Высокое соотношение антистоксовых компонент рассеяния к стоксовым разумно связать с нетепловой населенностью мод ν_1 и ν_3 , которая должна быть на порядок величины выше, чем при комнатной температуре. Такая населенность может возникать при таком долгом времени жизни синхронных мод ν_1 и ν_3 , чтобы за интервал времени между актами рассеяния моды ν_1 и ν_3 не успевали бы затухнуть. Заметим, что данному механизму антистоксова рассеяния можно сопоставить 4-х фотонный процесс, на котором основана когерентная спектроскопия антистоксова рассеяния света.

Обсуждение

Таким образом, в упорядоченных цепях транс-ПА колебания длин СС связей могут стать когерентными на длинных участках цепей за счет π -электронной подсистемы, что приводит к сильной КР активности мод ν_1 и ν_3 . Характерный размер области синфазности колебаний L можно оценить как длину на которой задержка электрона с фермиевской скоростью $V_F \sim 2 \times 10^8$ см/с [11] сравнивается с периодом колебаний моды u_3 , то есть $L \sim V_F/\nu_3 \simeq 300$ Å. Следовательно, L соответствует длине цепи, содержащей ~100 связей C=C, что порядка характерного размера наночастицы НПА. Эффект синхронизации парциальных мод происходит за счет электрон-фононного взаимодействия и, по-видимому, может служить аналогом захвата частоты в связанных автогенераторах, в частности — аналогом синхронизации мод в лазерах. Синфазная область когерентной моды соответствует колебанию вдоль так называемой эффективной координаты сопряжения (ЭКС) [230], которая оказалась очень плодотворным понятием для анализа колебательных свойств многих π -сопряженных систем [159, 230, 247]. Заметим, что аналогичный эффект усиления активности колебательных мод, согласованных с колебаниями плотности *п*-электронов, наблюдается в полосах ИК поглощения ароматических углеводородов, что также связывалось с коллективной ЭКС модой, охватывающей всю сопряженную молекулу [255]. С другой стороны, ранее отмечалось, что ЭКС мода — «эвристически сконструированная внутренняя координата» [256], которая, в общем случае, не является нормальной модой. В настоящей работе мы постулировали, что когерентная мода — нелинейная самосогласованная мода ипорядоченных цепей транс-ПА, где когерентность появляется как результат нелинейной связи парциальных СС колебаний. Таким образом, когерентная мода обобщение понятия ЭКС моды, сконструированной из нормальных мод π -сопряженной системы. Подчеркнем, что сильные межцепные взаимодействия в структуре ПА (см., например, [257]) позволяют предположить, что когерентная мода может охватывать заметные расстояния также и поперек цепей, образуя новый тип макроколебаний.

Спектр возбуждения КРС подробно измерялся в глубоко охлажденных микрокристаллах транс-*β*-каротина [248] — конечном аналоге транс-ПА, содержащим 9 ячеек С=С. Для упорядоченных образцов измеренный спектр возбуждения КРС моды ν_3 (C=C) в полосе поглощения и ниже ее представлял собой франк-кондоновскую последовательность, причем сечение КРС было одинаково как в пике полосы поглощения, так и на несколько характерных ширин линии ниже нее. Существенно, что в менее упорядоченных образцах, например для β -каротина в растворе, сечение КРС вблизи полосы поглощения сильно падало [248]. Высокое сечение КРС в упорядоченных микрокристаллах β -каротина естественно связать с синхронными колебаниями длин связей C=C в ячейках β -каротиновой цепи. Таким образом, эффект когерентного электронно-ядерного движения, по-видимому, может быть наблюдаем для упорядоченных полиеновых цепей длиной порядка 10 связей C=C.

Предположим, что внутрищелевые состояния A_g типа НПА участвуют в КРС. Тогда, следуя теории КРС, например, в формулировке Альбрехта [246], необходим механизм, обеспечивающий перенос силы осциллятора с основного дипольно-разрешенного состояния 1B_u на состояние A_q типа. Такой подход был использован для интерпретации «пререзонансных» спектров КРС в различных молекулах, например в транс- β -каротине [248]. При этом следует предположить, что дипольно-запрещенное состояние A_g типа, близко расположенное к разрешенному $1B_u$, становится видимым как в оптическом поглощении, так и в спектре возбуждения КРС. Вместе с тем, этот механизм вряд ли существенен для наших измерений в транс-НПА, поскольку мы должны предположить наличие глубокого состояния А_q типа в оптической щели на ~1.2 эВ, которое активно в КРС, но невидимо в оптическом поглощении. Напомним, что уровень оптического поглощения в НПА на ≃1.2 эВ по крайней мере на 4 порядка ниже, чем на $\simeq 2$ эВ. Наконец, отметим роль интерференционных эффектов при сложении амплитуд вероятности КРС. Известно, что они могут усиливать вклад запрещенных состояний в поляризуемость КРС в сравнении с таковым в оптическое поглощение. Однако, такие эффекты наблюдаются как слабо-выраженная особенность на хвосте дипольно-разрешенной полосы поглощения [258].

Заметим, что неожиданно долгое время распада фотоиндуцированного сигнала антистоксова КРС моды ν_1 транс-ПА типа Ширакавы наблюдалось при пикосекундном возбуждении в [259], указывая на длительный процесс релаксации населенности фононов в транс-ПА. В самое последнее время было показано, что когерентные колебания СС связей в π -сопряженных системах могут иметь значительное время жизни, что наблюдалось по долгоживущему (~1 пс) отклику СС колебаний, возбужденных предельно коротким оптическим импульсом длительностью не более 5–10 фс, в транс- β -каротине [173, 260], в полидиацетилене [172] и, наконец, в транс-НПА [171].

В заключение отметим, что наши работы по спектроскопии КРС в НПА стимулировали теоретические исследования природы необычного поведения электронноколебательного отклика НПА. Так, в [261] была предложена квантово-механическая модель цепи ПА, где за основу было взято два набора осцилляторов, отвечающих С=С и С-С связям, ангармонически связанных друг с другом. Для анализа этой модели использовался подход Н.Н.Боголюбова. Важной особенностью данной модели является наличие оптической накачки, которая постоянно возбуждает колебательную подсистему ПА. Это приводит к нарушению взаимнооднозначного соответствия между температурой и числами заполнения фононных мод, характерного для термодинамического равновесия. Авторам удалось показать, что даже при комнатной температуре за счет оптической накачки значительная часть колебательных возбуждений в системе коллективизируется. При этом в системе возникают такие состояния, как колебательный «конденсат» и «квантовый газ», которые из-за спонтанного нарушения симметрии локализуются на С=С или С-С связях. Рассеяние на конденсате и связанной с ним части квантового газа способно объяснить появление низкочастотного крыла сложной структуры у антистоксовой линии в спектре КРС и аномальное, с точки зрения общепринятых теорий, соотношение интенсивностей стоксовой и антистоксовой компонент.

5.6.4 Основные результаты

В заключение сформулируем основные результаты настоящего параграфа:

 В транс-ПА впервые обнаружено, что температурная эволюция спектров оптического поглощения и КРС в диапазоне 200–300 К отражает обратимую перестройку основного состояния цепей транс-ПА с температурой: при охлаждении в спектрах КРС транс-НПА появляются новые частоты и модифицируется вибронная структура спектра оптического поглощения.

- Впервые показано, что эффективность спонтанного КРС на валентных СС колебаниях в структуре транс-НПА на несколько порядков величины выше, чем в структуре алмаза, и это не связано с эффектом резонасного КРС. Измеренное абсолютное сечение КРС СС колебаний составило σ ≃10⁻²⁴ см²/ср в расчете на атом углерода при длине волны возбуждения 514 нм.
- 3. Предложена качественная нелинейная модель электронно-колебательной когерентности валентных колебаний углерод-углеродных связей в упорядоченных цепях транс-ПА. Модель объясняет наблюдаемые аномалии в отклике спонтанного КРС транс-НПА, несовместимые с общепринятой теорией этого явления, как проявление долгоживущей мезоскопической когерентности в сильной нелинейной и упорядоченной системе. Аномальное поведение заключается в том, что при возбуждении транс-НПА лазерным излучением с длиной волны в полосе прозрачности наблюдаются закономерности, присущие случаю резонансного КРС (высокое сечения рассеяния, высокое соотношение интенсивностей антистоксовых компонент к стоксовым, интенсивные обертона и комбинационные частоты).

§ 5.7 Оценки нелинейной восприимчивости и поляризуемости нанополиацетилена

В данном разделе мы сопоставим полученные нами экспериментальные данные о нелинейно-оптических свойствах НПА в терминах нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$, вычисленной по формуле (1.29) и отнесенной к пленкам НПА, содержащим 1% транс-ПА. Также вычислим соответствующую гиперполяризуемость $\gamma^{(3)}$ сопряженной полимерной цепи, используя грубую оценку³¹ $\gamma^{(3)} = \chi^{(3)}/N_C$ в расчете на углеродный атом, где $N_C = 5 \times 10^{22}$ см⁻³ [257] — их концентрация в кристаллической структуре транс-ПА. Под $\chi^{(3)}$ и $\gamma^{(3)}$ будем понимать некие эффективные величины, усредненные по ориентациям. Поправочный коэффициент для пересчета к гиперполяризуемости вдоль цепи сопряжения $\gamma^{(3)}_{zzzz}$ может быть легко вычислен, если задать соответствующую функцию

³¹Мы не будем принимать в расчет эффекты локального поля, которые очень сильны в структуре транс-ПА и требуют отдельного рассмотрения [257].

распределения цепей по углам и параметры анизотропии тензора $\gamma^{(3)}$, как, например, это сделано в § 1.4.

В таблице 4 приведены оценки $\chi^{(3)}$ и $\gamma^{(3)}$, рассчитанные из наших экспериментов по спектроскопии ФИП (§ 5.3), ЭП (§ 5.5), КРС (раздел 5.6.2) и оптического эффекта Керра (раздел 5.4.2).

Из спектра ЭП на рис. 5.22 нами были вычислены величина и спектр $\operatorname{Re}\chi^{(3)}(\omega;\omega,0,0)$ с помощью соотношения Крамерса—Кронига (формула (1.28)) [61]. В таблице 4 приведены данные в области полосы прозрачности НПА, где $\operatorname{Im}\chi^{(3)}$ в несколько раз меньше и гораздо быстрее падает с уменьшением ω , чем $\operatorname{Re}\chi^{(3)}$. Сечениям КРС на СС колебаниях в НПА, оцененным в разделе 5.6.2, можно сопоставить соответствующую восприимчивость $\operatorname{Im}\chi^{(3)}$, которая имеет резонансы на колебательных частотах [207]. Далее, используя соотношения Крамерса—Кронига, можно связать сечение КРС с колебательным вкладом в n_2 [262, 263]. Соответствующие этому вкладу значения $\operatorname{Re}\chi^{(3)}$ (см. формулу (1.29)) и $\operatorname{Re}\gamma^{(3)}$ приведены в таблице 4. Значения $\chi^{(3)}$ и $\gamma^{(3)}$ в полосе прозрачности, полученные из спектроскопии ЭП, ОК и КРС (первые три колонки в таблице 4), относятся к нерезонансным (безынерционным) электронным и электронно-колебательным вкладам, поэтому их можно сопоставлять (см. ниже).

Спектры ФИП можно описывать в терминах резонансной по всем частотам Im $\chi^{(3)}$, поскольку сигналы ФИП линейно зависели от интенсивности возбуждения. Профиль полосы ФИП связан с компонентой Im $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega_p, -\omega_p)$, где ω_p – частота оптического возбуждения. Im $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega_p, -\omega_p)$ достигает пика через ≈ 200 фс после возбуждения и имеет наиболее длительное время релаксации в микросекундном диапазоне (см. § 5.3). Медленная компонента Im $\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega_p, -\omega_p)$ в области прозрачности ($\hbar\omega \lesssim 1.58$ эВ) достигает значения $\sim 8 \times 10^{-4}$ СГС при $\hbar\omega_p = 2.81$ эВ, а рассчитанная по формуле (1.28) действительная часть максимальна в полосе прозрачности при $\hbar\omega \simeq 1.45$ эВ, где ФИП мало, достигая значения Re $\chi^{(3)} \sim 5 \times 10^{-4}$ СГС.

Тепловая и ориентационная нелинейность

Заметим, что высокую чувствительность положения края поглощения транс-НПА к температуре можно выразить в терминах тепловой нелинейности. Учитывая, что время термодиффузии на расстояние ~10 нм между глобулами НПА составляет ~1 нс, а так-

	ЭП	OK^1	КРС		ФИП ²	
	$\operatorname{Re}(\chi_{1111}^{(3)} + \chi_{2211}^{(3)})$	$\operatorname{Re}(\chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)})$	Re		$\mathrm{Im}(\chi^{(3)}_{1111} {+} \chi^{(3)}_{1221})$	
λ , мкм	~ 0.8	0.83	~ 1	~ 0.5	0.8	0.8
τ		<100 фс			0.2-1 пс	10 мкс
$\chi^{(3)}$, CΓC	210^{-11}	$\sim \! 4 10^{-11}$	${\sim}310^{-13}$	${\sim}110^{-11}$	$\sim 10^{-9}$	$\sim 10^{-4}$
$\gamma^{(3)}$, CLC	${\sim}410^{-32}$	$\sim \! 8 10^{-32}$	${\sim}510^{-34}$	${\sim}210^{-32}$	${\sim}210^{-30}$	$\sim \! 210^{-25}$

 1 Оптический эффект Керра 2 Длина волны возбуждения ${\approx}0.4\,{\rm мкm}$

Таблица 4. Характерные величины $\chi^{(3)}$ для изотропной пленки НПА, содержащей 1% транс-ПА, и $\gamma^{(3)}$ в расчете на атом углерода при комнатной температуре по экспериментальным данным Главы 5. Во второй строке приведены комбинации компонент тензора $\chi^{(3)}$, соответствующие указанному методу спектроскопии. Отметим, что в изотропной среде $\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{2211}^{(3)} + \chi_{1212}^{(3)} + \chi_{1221}^{(3)}$ [207].

же теплоемкость матрицы (ПВБ) и величину относительного изменения пропускания пленки НПА при нагреве на градус Кельвина (см. раздел 5.3.2), нетрудно оценить тепловую восприимчивость $\chi_T^{(3)}(\omega;\omega,\omega_p,-\omega_p)$ $\sim 10^{-7}\,{
m C\Gamma C}$ для $\hbar\omega_p~\simeq 2\,{
m sB}$ (максимум спектра поглощения) и $\hbar\omega \simeq 1.6 \, \mathrm{sB}$ (край спектра поглощения — максимум тепловой полосы ФИП). Заметим, что оценка ориентационной нелинейности растворе НПА, связанная с переориентацией наночастиц, составляет $\chi^{(3)}_{op} \sim 10^{-9} \, {
m C\Gamma C}$ при характерном времени 0.1 мкс и комнатной температуре [61]. Для наших экспериментальных условий вклад ориентационной нелинейности пренебрежимо мал. В частности, в методе спектроскопии ЭП ориентационный вклад должен быть пропорционален спектру оптического поглощения [215], что не наблюдалось.

Обсуждение

Как видно из таблицы 4 спектроскопия ЭП и оптический эффект Керра, дают значения $\chi^{(3)}$ одного порядка в спектральной области несколько ниже края поглощения НПА ($\lambda \sim 0.8$ мкм). Если пренебречь дисперсией: $\chi^{(3)}_{OK}(\omega;\omega,\omega,-\omega) \approx \chi^{(3)}_{\Im\Pi}(\omega;\omega,0,0)$, то согласно правилам Клейнмана $\chi^{(3)}_{2211} = \chi^{(3)}_{1212} = \chi^{(3)}_{1221}$. Поскольку из поляризационных измерений ЭП $\chi_{1111}^{(3)}/\chi_{2211}^{(3)}=2.5$ (см. § 5.5), то отношение $\operatorname{Re}\chi_{\Im\Pi}^{(3)}/\operatorname{Re}\chi_{OK}^{(3)}$ должно быть 1.8, тогда как из экспериментальных данных оно ~0.5 (таблица 4). При сопоставлении следует учесть, что поле «нулевой» частоты, действующее на наночастицы ПА в спектроскопии ЭП, отличается от оптического поля частоты ω за счет различия диэлектрической проницаемости полярной матрицы (ПВБ) ($\varepsilon(0)=3.4$, $\varepsilon(\omega)=2.25$). Согласно стандартной поправке на эффект локального поля для изотропного шарика в изотропной среде, действующее «постоянное» поле будет выше оптического на множитель ($\varepsilon(0) + 2$)/($\varepsilon(\omega) + 2$)= $\sqrt{1.6}$, что дает поправку, сближающую экспериментальные значения: $\text{Re}\chi^{(3)}_{OK} \approx 0.8$. Оставшееся отличие $\chi^{(3)}_{\Theta\Pi}$ и $\chi^{(3)}_{OK}$ от ожидаемого (в ≈ 2 раза) вполне можно отнести на счет дисперсии по частоте возбуждения, которой мы пренебрегли, поскольку $\chi^{(3)}_{OK}$ измерялась вблизи полосы поглощения НПА, а также на отличия в образцах НПА, использовавшихся в этих двух типах измерений. Таким образом, данные спектроскопии ЭП и оптического эффекта Керра вполне удовлетворительно согласуются друг с другом.

Обращает внимание, что значение $\chi^{(3)}$ из данных КРС для λ =1.064 мкм на два порядка ниже значений для $\lambda \sim 0.8$ мкм, полученных из измерений ЭП и оптического эффекта Керра. Это отличие требует отдельного рассмотрения. Прежде всего подчеркнем, что метод КРС дает только колебательный вклад в $\chi^{(3)}$, который, как показано в расчетах гиперполяризуемостей коротких сопряженных молекул с несколькими сопряженными связями на уровне *ab initio* [264], сравним или даже больше электронного вклада в нерезонансную $\gamma^{(3)}$. Аналогичные результаты дают менее точные расчеты для более длинных сопряженных молекул [265, 266]. Эксперименты с короткими сопряженными молекулами в растворах подтверждают эту точку зрения [247]. Действительно, при валентных СС колебаниях распределение плотности *π*-электронов вдоль сопряженной цепи заметно меняется, так и наоборот - смещение электронной плотности вдоль цепи при электронном возбуждении увлекает за собой углеродные остовы. Такие особенности сопряженных систем ставят под вопрос возможность разделения электронных и колебательных вкладов в $\gamma^{(3)}$ [266]. Так, в рамках простой двухуровневой модели были сделаны попытки показать однозначное соответствие между электронным и колебательными вкладами (см. [267] и дискуссию в [268]). Отметим, что сечение КРС для НПА в расчете на атом углерода на порядок величины выше, чем сечение КРС для *β*-каротина — самой длинной из исследованных в [247]

 π -сопряженных молекул.

Таким образом, сильное превышение $\chi_{9\Pi}^{(3)}$ над $\chi_{\rm KPC}^{(3)}$ связано с большим электронным вкладом в $\chi^{(3)}$, причем, как мы полагаем, этот вклад — от внутрицепных дефектов НПА с высокой поляризуемостью. В самом деле, как показано в разделе 5.5.3, если концентрация дефектов невелика, то их почти незаметно в спектре оптического поглощения, однако такие дефекты, благодаря сильной делокализации волновой функции вдоль сопряженной цепи, дают существенный вклад в низкочастотный пик ЭП НПА, который, в свою очередь, дает наиболее ощутимый вклад в нерезонансную $\chi^{(3)}$ [61]. Заслуживает внимания вопрос: можно ли управлять концентрацией таких дефектов с целью получения высокой электронной $\chi^{(3)}$ при сохранении стабильности материала? Например, в ПА Ширакавы высокая концентрация дефектов, по-видимому, может сильно увеличить $\chi^{(3)}$, но неизбежно теряется стабильность материала против окисления.

Сопоставим также наши данные с результатами измерений $\chi^{(3)}$ в ориентированном ПА Ширакавы методом генерации третьей оптической гармоники [16], где $\chi^{(3)}$ имела пик в области 0.55 эВ, достигая 2×10^{-7} СГС, который авторы связывали с одновременными двухфотонным и трехфотонным резонансами по соответственно «солитонным» состояниям и краю оптического поглощения. Вдали от этих резонансов $\chi^{(3)} \sim 10^{-8} - 10^{-9}$, что дает $\gamma^{(3)}$ такого же порядка, что и для НПА с учетом фактора ориентации цепей (1/5) (см. таблицу 4).

Таким образом, квазиодномерная делокализация π -электронов и сильная электронно-колебательная связь выступают основными источниками высоких $\gamma^{(3)}$ и $\chi^{(3)}$ в сопряженных полимерах. Подчеркнем, что для приложений важно не столько значение нерезонансной $\chi^{(3)}$, сколько отношение величины $\chi^{(3)}$ к коэффициенту поглощения, включающего в себя все многофотонные вклады, на интересующей длине волны [269]. Это отношение, называемое «критерием качества» материала, среди многих разных нелинейно-оптических материалов оказывается наивысшим у плавленного кварца [270], разумеется, — за счет исключительно малого оптического поглощения. Существенно, что вопрос о перспективности органических материалов для быстрой оптической обработки информации не очевиден и остро дискутируется, имея своих сторонников [271, 272, 273] и противников [270].

Заключение к Главе 5

Основные результаты данной главы приведены в конце параграфов, посвященных спектроскопии ФИП, ЭП, КРС и поляриметрии, см. разделы 5.3.5, 5.5.4, 5.6.4 и 5.4.3, соответственно. Проведенное нами первое систематическое исследование НПА методами оптической спектроскопии показало, что транс-НПА существенно отличается от других типов транс-ПА. Оказалось, что часть свойств, которые раньше были отнесены к свойствам цепей транс-ПА, например «заряженные солитоны», связаны с дефектами. Отметим, что НПА является единственной известной формой ПА, в которой нейтральные состояния наблюдаются при комнатной температуре. Заряженные фотовозбуждения в НПА не наблюдаются и, по-нашему мнению, в других типах ПА они связаны с дефектами. Тем не менее, дискуссия о природе низших возбужденных состояний в транс-ПА продолжается — в частности, Хигер с сотрудниками продолжают отстаивать точку зрения, состоящую в том, что фотовозбуждение сопряженных полимеров быстро релаксирует в зарядовые состояния. Так, в самое последнее время были приведены данные субпикосекундных измерений в средней ИК области на образцах ПА Ширакавы, указывающие на эффективное возбуждение заряженных солитонов в транс-ПА [175].

Вместе с тем, наши исследования методом спектроскопии КРС показали, что упорядоченность НПА дает новые уникальные свойства, которые раньше не наблюдались. Предложенная модель мезоскопической электронно-колебательной когерентности, повидимому, — важный шаг на пути к созданию материалов с макроскопическими когерентными свойствам электронно-колебательной природы.

Таким образом, мы приходим к выводу, что нанополиацетилен — уникальная форма полиацетилена, которая по своей упорядоченности и низкому содержанию дефектов качественно отличается от всех других известных сопряженных полимеров. Нанополиацетилен — перспективный материал нового поколения для фотоники и связанных с ней областей благодаря наличию делокализованной *π*-сопряженной системы с сильным электронно-колебательным взаимодействием.
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные РЕЗУЛЬТАТЫ диссертации заключаются в следующем:

- Разработаны методы и создана аппаратура высокочувствительных модуляционных оптических измерений, основанные на технике «возбуждение—зондирование», позволяющие:
 - (а) измерять малые фотоиндуцированные изменения состояния поляризации пробного пучка (поворот азимута поляризации, изменение эллиптичности и деполяризации) с чувствительностью к углу поворота азимута поляризации 0.01–1 мкрад и с временным разрешением в диапазонах 0.1–10 пс, 0.1–3 нс, 1 мкс–0.1 с для ряда длин волн видимого и ближнего ИК диапазона;
 - (б) с помощью фотодефлекционного метода регистрировать малые смещения отражающей поверхности твердого тела на уровне единиц пикометров с разрешением во времени ≃100 пс на длинах волн 532 и 1064 нм;
 - (в) измерять относительные изменения спектра пропускания образцов в видимом и ближнем ИК диапазонах на уровне до 10⁻⁵ и спектральным разрешением ≃1 нм, вызванные фотовозбуждением образца или приложенным к нему постоянным электрическим полем.
- 2. Развиты методы высокочувствительной лазерной поляриметрии:
 - (а) позволяющие выделять вклады индуцированных поворота азимута поляризации, эллиптичности и деполяризации в поляризационный сигнал и измерять их величины на уровне, задаваемом в случае дробовых шумов фототока — мощностью пробного пучка, а в случае технических шумов — шумами мощности пробного пучка и параметром экстинкции поляриметра.
 - (б) Разработаны прецизионные поляризаторы и анализаторы лазерного излучения на основе нелинейных кристаллов—преобразователей оптической частоты. Показано, что на основе кристаллов DKDP можно обеспечить степень линейной поляризации, то есть отношение интенсивностей ортогональных линейно поляризованных компонент, лучше чем 10⁸.

- (в) Впервые предложено неклассическое состояние света, в котором подавлены квантовые флуктуации в одном из параметров Стокса, что дает принципиальную возможность реализовать чувствительность поляриметрии ниже стандартного квантового предела, связанного с пуассоновской статистикой фотонов. Показано, что такое поляризационно-сжатое состояние может быть получено при распространении света в среде с кубической нелинейностью.
- 3. Экспериментально исследован эффект поворота плоскости поляризации света при нормальном отражении от оптически возбужденного полупроводника симметрии 43m: измерения выполнены для плоскопараллельных пластин GaAs, ориентированных по оси [001], методом «возбуждение—зондирование» с пикосекундным временным разрешением на длинах волн 532 и 550 нм. Обнаружено, что эффект чувствителен к ориентации образца в его плоскости с характерной угловой зависимостью соs2*φ*, где *φ* — угол между осью [100] и вектором электрического поля пробного импульса, а его знак не меняется при переходе к другой поверхности образца. Типичный угол поворота плоскости поляризации составил ~10 мкрад, время жизни — ≈300 пс. Показано, что наблюдаемый поляризационный эффект связан с фотовозбужденной электронно-дырочной плазмой (ЭДП) плотностью 10¹⁹−10²⁰ см⁻³ и может быть объяснен электрооптическим эффектом во «встроенном» приповерхностном поле GaAs, которое глубоко модулируется фотовозбужденной ЭДП.
- 4. Разработан метод пикосекундной лазерной гиперзвуковой спектроскопии полупроводников, основанный на измерении форм субнаносекундных акустических импульсов и их анализе в рамках известных теоретических моделей возбуждения и распространения гиперзвука. Исследованы профили импульсов гиперзвука в монокристаллах Ge, Si и GaAs, возбуждаемых ~100 пс лазерными импульсами с длиной волны 1064 и 532 нм. Измерения проведены при длинах распространения импульсов гиперзвука 0–2 мм, размерах области возбуждения 20–50 мкм, плотностях энергии возбуждения 5–50 мкДж/см². Показано, что:

- (а) при поглощении пикосекундного оптического импульса и концентрации возбуждаемой ЭДП ~10¹⁸ см⁻³ в монокристалле Ge электронно-деформационный механизм возбуждения звука на порядок величины более эффективен, чем термоупругий (по амплитуде);
- (б) из профиля гиперзвукового импульса можно получить коэффициенты диффузии фотовозбужденной ЭДП и затухания звука.
- 5. Впервые показано, что фотовозбуждение транс-нанополиацетилена (НПА) приводит к образованию *только* нейтральных долгоживущих состояний, тогда как заряженные состояния, наблюдаемые в других типах полиацетилена (ПА), связаны с дефектами. Нейтральные возбужденные состояния проявляют себя в виде полосы фотоиндуцированного поглощения (ФИП) на ~1.6 эВ с характерными зависимостями от частоты модуляции (0.01–100 кГц) пучка возбуждения мощностью до 0.5 Вт/см² и от температуры образца (90–300 К). При этом:
 - (а) Впервые экспериментально наблюдался рост эффективности фотогенерации нейтральных состояний в транс-ПА с увеличением энергии фотона возбуждения. Эффективность возрастала более чем в 30 раз при изменении энергии фотона в диапазоне 1.4–3.5 эВ. Предложена интерпретация, согласно которой энергия фотона выше края оптического поглощения вкладывается в возбуждение колебательной подсистемы, приводя к резкому увеличению вероятности релаксации цепи в деформированное нейтральное состояние с большим временем жизни.
 - (б) Нейтральные возбуждения в транс-НПА возникают в пределах 200 фс после фотовозбуждения и характеризуются экспоненциальной кинетикой релаксации на пикосекундной (τ ≃1 пс) и микросекундной временных шкалах (τ ≃10 мкс при 300 К и ≃100 мкс при 85 К) при плотности поглощенных фотонов в возбуждающем импульсе не более одного на наночастицу ПА. При этом произведение квантовой эффективности формирования нейтрального фотовозбужденного состояния на сечение поглощения из этого состояния в транс-НПА падает в ≈300 раз при переходе от субпикосекундной времен-

ной шкалы к микросекундной.

- 6. Впервые измерен дихроизм в фотовозбужденном состоянии сопряженного полимера на миллисекундных временах: из поляриметрических измерений показано, что соотношение коэффициентов поглощения поперек и вдоль сопряженных цепей транс-НПА составляет ~0.6:1. Получены оценки величины фотоиндуцированного дихроизма в транс-НПА на временных диапазонах 0.1–10 пс и 0.1–1 нс. Из сопоставления экспериментальных данных с моделью поляризуемости сопряженных цепей транс-ПА в основном и низшем возбужденном состоянии следует, что возбужденные π-электроны делокализованы вдоль сопряженных цепей на временных шкалах 0.1–10 пс и 0.1–1 нс, а на миллисекундных временах локализованы на нескольких длинах углерод-углеродных связей.
- 7. В рамках центросимметричной трехуровневой системы построена модель квадратичного эффекта Штарка, связывающая спектр электропоглощения (ЭП) либо с первой, либо со второй производными спектра линейного поглощения. Показано, что отношение энергетического зазора между возбужденными состояниями противоположной симметрии Δ к однородной ширине линии Г определяет профиль спектра ЭП, так при Δ/Г>1 он приблизительно пропорционален первой производной (штарковский сдвиг), а при Δ/Г<1 — второй производной (штарковское уширение) и квадрату модуля дипольного момента перехода между возбужденными состояниями. В модели учтены эффекты неоднородного уширения и вибронной структуры возбужденных состояний.
- 8. Впервые исследованы спектры ЭП НПА: измерения проведены на неориентированных пленках НПА в спектральном диапазоне 1.5–2.5 эВ при температурах ≃90 и 300 К и напряженности приложенного электрического поля до 50 кВ/см, а также для скрещенных и параллельных поляризаций пробного пучка и приложенного поля. Получено, что спектры ЭП пропорциональны второй производной спектра линейного поглощения, а анизотропия индуцированного полем поглощения в цепи ПА превышает отношение 10:1. Показано, что механизмом ЭП в НПА в спектральной области выше края фундаментального поглощения НПА

является квадратичный эффект Штарка, при этом колебательные мультиплеты возбужденных состояний различной симметрии A_g и B_u перекрываются (вырождены), а дипольный момент перехода $A_g - B_u$ составляет ≈20 Д.

9. Предложена качественная нелинейная модель электронно-колебательной когерентности валентных колебаний углерод-углеродных связей в упорядоченных цепях транс-полиацетилена. Модель объясняет наблюдаемые аномалии в отклике спонтанного комбинационного рассеяния света транс-НПА (высокое сечения рассеяния, высокое отношение интенсивностей антистоксовых компонент к стоксовым, интенсивные обертона и комбинационные частоты *при нерезонансном возбуждении*), несовместимые с общепринятой теорией этого явления, как проявление долгоживущей мезоскопической когерентности в сильно нелинейной и упорядоченной системе.

Основные ВЫВОДЫ диссертации заключаются в следующем:

- Нанополиацетилен является уникальной формой полиацетилена, которая по своей упорядоченности и низкому содержанию дефектов качественно отличается от всех других известных сопряженных полимеров. Нанополиацетилен — перспективный материал нового поколения для фотоники и областей с ней связанных, благодаря наличию делокализованной π-сопряженной системы с сильным электронно-колебательным взаимодействием.
- Предложенная модель мезоскопической электронно-колебательной когерентности в цепях полиацетилена — по-видимому, важный шаг на пути к созданию материалов с макроскопическими когерентными свойствами электронно-колебательной природы.
- Разработанный метод высокочувствительной поляриметрии позволяет измерять параметры слабой анизотропии фотоиндуцированного оптического отклика макроскопически изотропных образцов сопряженных полимеров и получать оценки степени делокализации фотовозбужденных π-электронов.

- Развитая модель квадратичного эффекта Штарка, связывающая спектр электропоглощения с производными спектра оптического поглощения, выступает ценным инструментом для анализа спектра состояний π-сопряженных молекул и полимеров.
- 5. Метод лазерной гиперзвуковой спектроскопии, основанный на анализе формы сверхкороткого акустического импульса, может давать информацию о пространственно-временной динамике фотовозбужденной электронно-дырочной плазмы в полупроводниках.
- Отражательная поляризационная спектроскопия с высоким временным разрешением по методу «возбуждение—зондирование» может служить эффективным инструментом для исследования анизотропных свойств припоповерхностных слоев полупроводников.

ПРИЛОЖЕНИЕ. Параметры монокристаллов Ge, Si и GaAs при комнатной температуре [136, 138].

		Ge	Si	GaAs
<i>ρ</i> , г/см ³		5.3	2.3	5.4
β, 1/K		1.7×10^{-5}	7.6×10^{-6}	1.7×10^{-5}
К, ГПа		75	101	75
$ ho C$, Дж/см 3 К		1.7	1.7	1, 8
E_g , эВ; симметрия низшей долины		0.66L	1.1X	1.43 <i>Г</i>
$d = -K\partial E_g/\partial P$, эВ		-4	1.4	9
$lpha(532{\rm Hm})[39]/lpha(1064{\rm Hm})[133],{\rm cm}^{-1}$		$5.5 \times 10^5 / 1.4 \times 10^4$	1.2×10^4	8×10^4
$R(532{ m hm})[39]/R(1064{ m hm})$		0.51/0.4	0.37	0.37
$c_a, 10^5 \; { m cm/c}$	[111]	5.56	9.4	5.4
	[110]	5.4	9.1	5.2
	[100]	4.9	8.4	4.7
<i>D</i> , см ² /с		65	35	20
χ , cm ² /c		0.35	0.73	0,33

Авторский список литературы

- [A1] Руилова-Завгородний В. А., Паращук Д. Ю., Гвоздкова И. А. Метод «возбуждение—зондирование» в высокочувствительной поляриметрии: измерение поворота поляризации, эллиптичности и деполяризации // ПТЭ. — 2003. — Т. 46, № 6. — С. 100–106.
- [A2] Pan X. Y., Chigarev N. V., Jiang H. B., Huang W. T., Gong Q., Liu C. L., Kobryanskii V. M., Paraschuk D. Yu. Wavelength dependence of ultrafast and large third-order non-linear optical response of polyacetylene nanoparticles. // Chem. Phys. Lett. - 2002. - Vol. 365, no. 1-2. - Pp. 117-121.
- [A3] Chigarev N. V., Pan X. Y., Gong Q., Paraschuk D. Yu., Kobryanskii V. M. Transient photoinduced anisotropy of absorption in nanopolyacetylene. // Opt. Commun. - 2002. - Vol. 209, no. 4-6. - Pp. 363-367.
- [A4] Чигарев Н. В., Паращук Д. Ю., Пан Ю. С., Гусев В. Э. Лазерная гиперзвуковая спектроскопия монокристалла германия // ЖЭТФ. 2002. Т. 121, № 3. С. 728–738.
- [А5] Чигарев Н. В., Паращук Д. Ю. Субнаносекундный оптоакустический отклик германия в постоянном электрическом поле // Квантовая электроника. — 2002. — Т. 32, № 1. — С. 76–78.
- [А6] Паращук Д. Ю., Головнин И. В., Смехова А. Г., Кобрянский В. М. Аномально высокое сечение комбинационного рассеяния углерод-углеродных колебаний в транс-нанополиацетилене // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76, № 9. С. 669–672.
- [A7] Ruilova-Zavgorodniy V. A., Chigarev N. V., Paraschuk D. Yu. Highly sensitive polarimetry. // Proc. SPIE. – 2002. – Vol. 4750. – Pp. 141–147.

- [A8] Chigarev N. V., Ruilova-Zavgorodniy V. A., Paraschuk D. Yu., Kobryanskii V. M.
 Photothermal probing A_g states of trans-nanopolyacetylene in its transparency range // Proc. SPIE. 2002. Vol. 4748. Pp. 398-400.
- [A9] Chigarev N. V., Paraschuk D. Yu. Laser hypersound spectroscopy in Si and GaAs. // Proc. SPIE. - 2002. - Vol. 4749. - Pp. 167-171.
- [A10] Paraschuk D. Yu., Kobryanskii V. M. Coherent electron-lattice vibrations in trans-nanopolyacetylene probed by Raman scattering // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87, no. 20. Pp. 207402:1-4.
- [A11] Golovnin I. V., Paraschuk D. Yu., Pan X. Y., Chigarev N. V., Knize R. J., Zhdanov B. V., Kobryanskii V. M. Probing of the 2A_g state in nanopolyacetylene on the time scale from femtoseconds to milliseconds. // Synth. Met. – 2001. – Vol. 116, no. 1-3. – Pp. 53–56.
- [A12] Паращук Д. Ю., Кобрянский В. М. Синхронные электронно-ядерные колебания в π-сопряженной цепи нанополиацетилена // Письма в ЖЭТФ. — 2001. — Т. 73, № 3. — С. 171–175.
- [A13] Chigarev N. V., Ruilova-Zavgorodnii V. A., Paraschuk D. Yu., Kobryanskii V. M. Highly sensitive cw and transient polarization spectroscopy of photoexcited states in nanopolyacetylene. // Proc. SPIE. – 2001. – Vol. 4429. – Pp. 144–147.
- [A14] Kulakov T. A., Paraschuk D. Yu. First and second derivative analysis of electroabsorption spectra in conjugated molecules and polymers: Stark shift and Stark broadening. // Chem. Phys. Lett. - 2000. - Vol. 325, no. 5-6. - Pp. 517-522.
- [A15] Chigarev N. V., Paraschuk D. Yu., Pan X. Y., Gusev V. E. Coherent phonon emission in the supersonic expansion of photoexcited electron-hole plasma in Ge. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 2000. – Vol. 61, no. 23. – Pp. 15837–15840.
- [A16] Руилова-Завгородний В. А., Паращук Д. Ю., Кобрянский В. М. Локализация долгоживущих состояний в транс-полиацетилене: зондирование методом фотоиндуцированной поляриметрии // Письма в ЖЭТФ. — 2000. — Т. 72, № 5. — С. 371–376.

- [A17] Kobryanskii V. M., Paraschuk D. Yu., Shchegolikhin A. N., Kuptsov A. N., Melnik N. N. Raman spectroscopy in nanopolyacetylene. // Proc. SPIE. – 2000. – Vol. 4098. – Pp. 182–191.
- [A18] Чигарев Н. В., Паращук Д. Ю., Пан Ю. С. Разделение оптического и акустического вкладов в методе фотодефлекционной спектроскопии полупроводников // Изв. РАН, сер. физическая. — 2000. — Т. 64, № 12. — С. 2443–2447.
- [A19] Gusev V. E., Wright O. B., Paraschuk D. Idealized limiting models for semiconductor energy gap depth-profiling with picosecond optoacoustics. // Photoacoustic and Photothermal Phenomena. Tenth International Conference, Rome, Italy, 23–27, Aug. 1998. – AIP. American Institute of Physics, Conference Proceedings, no. 463, 1999. – Pp. 506–508.
- [А20] Рокицкий Р. И., Паращук Д. Ю., Кулаков Т. А., Кобрянский В. М. Долгоживущие электронно-деформационные возбуждения в цепи полиацетилена — спектр фотовозбуждения // Письма в ЖЭТФ. — 1998. — Т. 67, № 10. — С. 765–770.
- [A21] Чигарев Н. В., Недопекин О. Ю., Пан Ю. С., Паращук Д. Ю. Радиочастотная техника синхронного приема в двойной модуляцией для лазеров сверхкоротких импульсов // ПТЭ. — 1998. — Т. 41, № 4. — С. 111–115.
- [A22] Paraschuk D. Yu., Kulakov T. A., Nedopekin O. Yu., Chigarev N. V., Pan X. Y. Shot-noise-limited radio-frequency lock-in photodetection with a continuous wave mode-locked laser. // Rev. Sci. Instrum. – 1997. – Vol. 68, no. 11. – Pp. 3989–3991.
- [A23] Paraschuk D. Yu., Kulakov T. A., Rokitskii R. I., Kobryanskii V. M. Electroabsorption spectroscopy of *trans-cis* blend of highly ordered polyacetylene. // Synth. Met. – 1997. – Vol. 84, no. 1-3. – Pp. 949–950.
- [A24] Paraschuk D. Yu., Kobryanskii V. M., Shchegolikhin A. N., Arnautov S. A. Thermochromism, Raman activity, and electroabsorption in highly ordered transand cis-polyacetylene. // Synth. Met. 1997. Vol. 84, no. 1-3. Pp. 371–372.

- [A25] Паращук Д. Ю., Чигарев Н. В. Измерения с предельной чувствительностью малых поперечных смещений пучка квазинепрерывного лазера с синхронизацией мод // Оптика и спектроскопия. — 1997. — Т. 82, № 6. — С. 908–912.
- [A26] Paraschuk D. Yu., Arnautov S. A., Shchegolikhin A. N., Kobryanskii V. M. Temperature evolution of electronic and lattice configurations in highly ordered trans-polyacetylene. // Письма в ЖЭТФ. – 1996. – Т. 64, № 9. – С. 613–617.
- [A27] Paraschuk D. Yu., Kulakov T. A., Rokitskii R. I., Kobryanskii V. M. Photoinduced and electroabsorption spectroscopy studies of a highly stable form of transpolyacetylene. // Proc. SPIE. - 1996. - Vol. 2801. - Pp. 235-238.
- [A28] Paraschuk D. Yu., Kulakov T. A., Nedopekin O. Yu., Chigarev N. V., Pan X. Y., Avanesyan S. M. Precise photodetection with shot-noise-limit sensitivity for picosecond laser measurements: detection of small surface gradients with photodeflection technique. // Proc. SPIE. – 1996. – Vol. 2799. – Pp. 392–396.
- [A29] Laptev G. D., Chigarev N. V., Golovnin I. V., Paraschuk D. Yu. Depolarization degree of diode-pumped single frequency monolithic ring Nd³⁺:YAG laser. // Proc. SPIE. – 1996. – Vol. 2799. – Pp. 397–399.
- [АЗ0] Паращук Д. Ю., Лаптев Г. Д., Чигарев Н. В., Головнин И. В., Чиркин А. С. Степень деполяризации излучения одночастотного кольцевого монолитного YAG:Nd-лазера с диодной накачкой // Квантовая электроника. — 1996. — Т. 23, № 3. — С. 231–232.
- [A31] Paraschuk D. Yu., Kulakov T. A., Nedopekin O. Yu., Chigarev N. V., Avanesyan S. M., Gusev V. E. Photodeflection picosecond technique with shot-noise-limited sensitivity: probing of sound generation and propagation in semiconductor plate // First Ultrasonics World Congress, Berlin. Proceedings. Part 1. – 1995. – Pp. 229–232.
- [A32] Paraschuk D. Yu., Kulakov T. A., Kobryanskii V. M. Photoinduced steady-state spectroscopy of a highly stable soluble polyacetylene blend: neutral soliton states and thermal effects. // Synth. Met. – 1995. – Vol. 71, no. 1-3. – Pp. 1715–1716.

- [АЗЗ] Паращук Д. Ю., Чиркин А. С. Прецизионные поляризаторы и анализаторы лазерного излучения на нелинейно-оптических кристаллах // Измерительная техника. — 1995. — Т. 38, № 5. — С. 26–28.
- [A34] Zheludev N. I., Popov S. V., Svirko Yu. P., Malinowski A., Paraschuk D. Yu.
 Observation of time-nonreversible optical interaction with zinc-blende semiconductors. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1994. Vol. 50, no. 16. Pp. 11508-11513.
- [A35] Paraschuk D. Yu., Kulakov T. A., Kobryanskii V. M. Photoinduced neutral solitons up to room temperature in soluble trans-polyacetylene. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1994. - Vol. 50, no. 2. - Pp. 907-913.
- [A36] Malinowski A., Paraschuk D., Popov S. V., Zheludev N. I. Transient optical excitation breaks time-reversibility in GaAs and InSb crystals. // J. Lumin. – 1994. – Vol. 58, no. 1-6. – Pp. 244–247.
- [A37] Paraschuk D. Yu., Chirkin A. S. Ultimate potentialities of laser precise polarimetry: application of high-precision nonlinear-optical polarization devices and polarization-squeezed states of light. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 1994. – Vol. 58, suppl., no. 2. – Pp. 63–69.
- [АЗ8] Чиркин А. С., Орлов А. А., Паращук Д. Ю. Квантовая теория двухмодового взаимодействия в оптически-анизотропных средах с кубической нелинейностью. генерация квадратурно-сжатого и поляризационно-сжатого света // Квантовая электроника. — 1993. — Т. 20, № 10. — С. 999–1005.
- [A39] Paraschuk D. Yu., Zheludev N. I., Gusev V. E. Physical mechanisms of lightinduced polarization effects 'on reflection' in GaAs. // Proc. SPIE. – 1993. – Vol. 1856. – Pp. 220–228.
- [А40] Кобрянский В. М., Кулаков Т. А., Паращук Д. Ю. Оптически индуцированные солитонные возбуждения в растворимом полиацетилене // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. 57, № 9. – С. 530–533.

- [A41] Paraschuk D. Yu., Zaitseva N. P., Zheludev N. I. Nonlinear frequency converters as sources and detectors of polarized light with linear polarization degree of 10⁹. // Proc. SPIE. - 1992. - Vol. 1841. - Pp. 148-155.
- [А42] Паращук Д. Ю. Нестационарная нелинейная поляризационная спектроскопия полупроводниковых кристаллов «на отражение»: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21. — Физический факультет МГУ, Москва, 1991. — 159 с.
- [A43] Желудев Н. И., Зотов А. В., Ковригин А. И., Паращук Д. Ю. Исследование характеристик RAC-n-UP лазера // Квантовая электроника. — 1991. — Т. 18, № 6. — С. 723–726.
- [А44] Желудев Н. И., Паращук Д. Ю. Эффекты пространственной дисперсии первого порядка при отражении пикосекундных импульсов света от горячей электроннодырочной плазмы арсенида галлия // Обращение волнового фронта лазерного излучения в нелинейных средах. / Под ред. А. С. Рубанова. — Минск, 1990. — С. 377–380.
- [А45] Желудев Н. И., Паращук Д. Ю. Пространственная дисперсия первого порядка в горячей электронно- дырочной плазме арсенида галлия: поляризационная диагностика с пикосекундным временным разрешением // Письма в ЖЭТФ. — 1990. — Т. 52, № 1. — С. 683–686.

Список литературы

- Сверхчувствительная лазерная спектроскопия. Пер. с англ. / Под ред. Д. Клайджера. — М.: Мир, 1986. — 520 с.
- [2] Алексеев В. А., Зельдович Б. Ю., Собельман И. И. Об эффектах несохранения четности в атомах // УФН. — 1976. — Т. 118, № 3. — С. 385–408.
- [3] Запасский В. С. Методы высокочуствительных поляриметрических исследований // ЖПС. — 1982. — Т. 37, № 2. — С. 181–196.
- [4] Желудев Н. И. Поляризационная нелинейная оптика самовоздействия и взаимодействия линейно-поляризованнных волн: Дис... докт. физ.-мат. наук: 01.04.05. — Физический факультет МГУ, Москва, 1992. — 431 с.
- [5] Такер Дж., Рэмптон В. Гиперзвук в твердых телах. М.: Мир, 1975. 453 с.
- [6] Там Э. Фотоакустика: спектроскопия и другие применения // Сверхчувствительная лазерная спектроскопия. Пер. с англ. / Под ред. Д. Клайджера. — М.: Мир, 1986. — С. 13–137.
- [7] Дюкуэнг Д. Оптические нелинейности сопряженных одномерных систем // Нелинейная спектроскопия. Пер. с англ. / Под ред. Н. Бломбергена. — М.: Мир, 1979. — С. 369–389.
- [8] Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Bredas J. L., Logdlund M., Salaneck W. R. Electroluminescence in conjugated polymers // Nature. — 1999. — Vol. 397, no. 6715. — Pp. 121–128.
- [9] Crone B., Dodabalapur A., Lin Y. Y., Filas R. W., Bao Z., LaDuca A., Sarpeshkar R., Katz H. E., Lin W. Large-scale complementary integrated circuits based on organic transistors // Nature. – 2000. – Vol. 403, no. 6769. – Pp. 521–523.

- [10] Wegmann G., Giessen H., Greiner A., Mahrt R. F. Laser emission from a solid conjugated polymer: gain tunability, and coherence // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1998. - Vol. 57, no. 8. - Pp. R4218-R4221.
- [11] Heeger A. J., Kivelson S., Schrieffer J. R., Su W. P. Solitons in conducting polymers // Rev. Mod. Phys. – 1988. – Vol. 60, no. 3. – Pp. 781–850.
- [12] Бразовский С. А. Электронные возбуждения в состоянии Пайерлса—Фрелиха // Письма в ЖЭТФ. — 1978. — Т. 28, № 10. — С. 656–660.
- [13] Su W. P., Schrieffer J. R., Heeger A. J. Solitons in polyacetylene // Phys. Rev.
 Lett. 1979. Vol. 42, no. 25. Pp. 1698-1701.
- [14] Hagler T. W., Heeger A. J. Soliton-antisoliton configurations and the linear and nonlinear-optical response of degenerate-ground-state conjugated polymers // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1994. - Vol. 49, no. 11. - Pp. 7313-7336.
- [15] Chiang C. K., Fincher C. R. J., Park Y. W., Heeger A. J., Shirakawa H., Louis E. J., Gau S. C., MacDiarmid A. G. Electrical conductivity in doped polyacetylene // Phys. Rev. Lett. - 1977. - Vol. 39, no. 17. - Pp. 1098-1101.
- [16] Halvorson C., Hagler T. W., Moses D., Cao Y., Heeger A. J. Conjugated polymers with degenerate ground-state — the route to high-performance 3rd-order nonlinear optical-response // Chem. Phys. Lett. — 1992. — Vol. 200, no. 4. — Pp. 364–368.
- [17] Кардона М. Модуляционная спектроскопия. Пер. с англ. М.: Мир., 1972. —
 416 с.
- [18] Birich G. N., Bogdanov Yu. V., Kanorskii S. I., Sobelman I. I., Sorokin V. N., Struk I. I., Yukov E. A. Precision laser spectropolarimetry // Journal of Russian Laser Research. - 1994. - Vol. 15, no. 6. - Pp. 455-76.
- [19] Желудев Н. И., Свирко Ю. П. Нелинейная поляризационная спектроскопия полупроводников. В сер.: Итоги науки и техники. Современные проблемы лазерной физики. / Под ред. С. А. Ахманова, Н. И. Желудева. — М.: ВИНИТИ, 1990. — С. 82–183.

- [20] Zeug A., Rückmann I., Röder B. Picosecond transient dichroism and birefringence spectroscopy on pheophorbide — a molecules in solution. // J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt. – 2001. – Vol. 3, no. 2. – Pp. S251–S258.
- [21] Pfeffer N., Charra F., Nunzi J. M. Phase and frequency resolution of picosecond optical kerr nonlinearities // Opt. Lett. – 1991. – Vol. 16, no. 24. – Pp. 1987–1989.
- [22] Желудев Н. И., Салтиел С., Янков П. Генераторы второй гармоники новый класс поляризаторов и анализаторов света // Квантовая электроника. 1987. Т. 14, № 7. С. 1495–1500.
- [23] Saltiel S. M., Yankov P. D., Zheludev N. I. Second harmonic generation as a method for polarizing and analyzing laser light // Appl. Phys. B. - 1987. - Vol. 42, no. 3. -Pp. 115-119.
- [24] Eimerl D. Thermal aspects of high average-power electrooptic switchers // IEEE J.
 Quantum. Electron. 1987. Vol. 23, no. 12. Pp. 2238-2251.
- [25] Karassiov V. P. Polarization structure of quantum light fields: a new insight. 1.
 General outlook. M.: Preprint FIAN 63, 18p., 1992.
- [26] Розенберг Г. В. Вектор-параметр стокса (Матричные методы учета поляризации излучения в приближении лучевой оптики) // УФН. 1955. Т. 56, № 1. С. 77–110.
- [27] Tanas R., Keilich S. Quantum fluctuations in the Stokes parameters of light propogating in a Kerr medium // J. Mod. Opt. – 1990. – Vol. 37, no. 12. – Pp. 1935–1945.
- [28] Ахманов С. А., Белинский А. В., Чиркин А. С. Фазовая бистабильность и мультистабильность в сосредоточенных и распределенных системах: классический и квантовый аспекты // Новые физические принципы оптической обработки информации: сборник статей / С. А. Ахманов, Н. Н. Ахмедиев, А. В. Белинский, и др.; Под ред. С. А. Ахманова, М. А. Воронцова. — М.: Наука, 1990. — С. 83–94.

- [29] Haus H. A., Bergman K., Shirasaki M. Squeezing of optical pulses in fiber ring // Laser Physics. - 1992. - Vol. 2, no. 2. - Pp. 164-171.
- [30] Bowen W. P., Schnabel R., Bachor H.-A., Lam P. K. Polarization squeezing of continuous variable stokes parameters // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 88, no. 9. Pp. 093601-4.
- [31] Josse V., Dantan A., Vernac L., Bramati A., Pinard M., Giacobino E. Polarization squeezing with cold atoms // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91, no. 10. Pp. 103601-4.
- [32] Schnabel R., Bowen W. P., Treps N., Ralph T. C., Bachor H.-A., Lam P. K. Stokes-operator-squeezed continuous-variable polarization states // Phys. Rev. A. 2003. Vol. 67, no. 1. Pp. 012316–11.
- [33] Fournier D., Boccara A. C. Photothermal displacement spectroscopy: an optical for solids and surfaces // Appl. Phys. - 1983. - Vol. A32. - Pp. 141-154.
- [34] Sontag H., Tam A. C. Optical detection of nanosecond acoustic pulses // IEEE UFFC. - 1986. - Vol. 33, no. 5. - Pp. 500-506.
- [35] *Dieulesaint E., Royer D.* Probing of acoustic wave surface diplacements // Elastic wave propogation. North-Holland: Elsevier Science Publishers, 1989. Pp. 17–32.
- [36] Справочник по лазерам. М.: Сов. Радио, 1978. Т. 2. 400 с.
- [37] Пан С. Ю. Лазерная гиперзвуковая спектроскопия монокристаллов кремния и германия: Дис... канд. физ. мат. наук: 01.04.21. — Физический факультет МГУ, Москва, 2000. — 133 с.
- [38] Rothenberg J. E. Observation of the transient expansion of heated surfaces by picosecond photothermal deflection spectroscopy // Opt. Lett. 1988. Vol. 13. Pp. 713-715.
- [39] Aspnes D. E., Studna A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1982. Vol. 27, no. 2. Pp. 985-1009.

- [40] Зеленый В. П., Карабутов А. А., Мусаев М. А., Османов С. Ф. Формирование фотоакустического сигнала в поглощающей среде при наличии на поверхности прозрачной пленки // Акустический журнал. — 1992. — Т. 38, № 1. — С. 53–58.
- [41] Phillips S. D., Worland R., Yu G., Hagler T., Freedman R., Cao Y., Yoon V., Chiang J., Walker W. C., Heeger A. J. Electroabsorption of polyacetylene // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1989. - Vol. 40, no. 14. - Pp. 9751-9759.
- [42] Hagler T. W., Pakbaz K., Heeger A. J. Polarized-electroabsorption spectroscopy of a soluble derivative of poly(p-phenylenevinylene) oriented by gel processing in polyethylene — polarization anisotropy, the off-axis dipole moment, and excitedstate delocalization // Phys. Rev. B: Condens. Matter. — 1994. — Vol. 49, no. 16. — Pp. 10968–10975.
- [43] Чигарев Н. В. Высокочувствительная пикосекундная оптоакустическая и поляризационная спектроскопия конденсированных сред: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21. — Физический факультет МГУ, Москва, 1998. — 157 с.
- [44] Ахманов С. А., Довченко Д. Н., Желудев Н. И., Симонов А. В. Перестраиваемые пико- и фемтосекундные лазерные источники на базе волоконных ВКР конверторов // Квантовая электроника. — 1989. — Т. 16, № 4. — С. 649–651.
- [45] Дианов Е. М., Мамашев П. В., Прохоров А. М. Нелинейная волоконная оптика (обзор) // Квантовая электроника. — 1988. — Т. 15, № 1. — С. 5–29.
- [46] Stolen R. H., Lee C., Jain R. K. Development of stimulated Raman generation in single mode silica fibers // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. – 1984. – Vol. 1, no. 4. – Pp. 652–657.
- [47] *Ахманов С. А., Выслоух В. А., Чиркин А. С.* Оптика фемтосекундных световых импульсов. Наука: М., 1988. 310 с.
- [48] Александровский А. Л., Ахманов С. А., Дьяков В. А., Желудев Н. И., Прялкин В. И. Эффективные нелинейно-оптические преобразователи на кристаллах калий-титанил-фосфата // Квантовая электроника. — 1985. — Т. 12, № 7. — С. 1333–1334.

- [49] Дьяков В. А., Красников В. В., Прялкин В. И., Пшеничников М. С., Разумихина Т. Б., Соломатин В. С., Холодных А. И. Уравнения Селемейера и перестроечные и перестроечные характеристики преобразователей частоты на кристалле КТР в области 0.4-4.0 мкм // Квантовая электроника. — 1988. — Т. 15, № 9. — С. 1703–1704.
- [50] Головнин И. В., Жданов Б. В., Кравцов Н. В., Ковригин А. И., Лаптев Г. Д., Наний О. Е., Макаров А. А., Фирсов В. В. Флуктуации излучения кольцевых чип-лазеров на YAG:Nd // Квантовая электроника. — 1993. — Т. 20, № 11. — С. 1063–1067.
- [51] Ахманов С. А., Дьяков Ю. Е., Чиркин А. С. Введение в статистическую радиофизику и оптику. — М.: Наука, 1981. — 640 с.
- [52] Зверев Г. М., Голяев Ю. Д. Лазеры на кристаллах и их применение. М.: Радио и связь, 1994. — 312 с.
- [53] Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях: Пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — Т. 2. — С. 5.
- [54] Vanexter M., Lagendijk A. Converting an am radio into a high-frequency lock-in amplifier in a stimulated Raman experiment // Rev. Sci. Instrum. 1986. Vol. 57, no. 3. Pp. 390-392.
- [55] Scott J. L. Digital lock-in amplifiers minimize noise and distortion // Laser Focus
 World. 1991. Vol. 27, no. 12. P. 111.
- [56] Andor L., Lorinica A., Siemion J., Smith D. P., Rice S. A. Shot-noise-limited detection scheme for two-beam laser spectroscopies // Rev. Sci. Instrum. 1984. Vol. 55, no. 1. Pp. 64-67.
- [57] Bado P., Wilson S. B., Wilson K. R. Multiple modulation for optical pump-probe spectroscopy // Rev. Sci. Instrum. - 1982. - Vol. 53, no. 5. - Pp. 706-707.
- [58] Аксененко М. Д., Бараночников М. Л. // Приемники оптического излучения. М.: Радио и связь, 1987. — С. 55–56.

- [59] Sontag H., Tam A. C. Optical detection of photoacoustic pulses in thin silicon wafers // Can. J. Phys. – 1986. – Vol. 64, no. 9. – Pp. 1330–1333.
- [60] Руилова-Завгородний В. А. Поляризационная спектроскопия фотоиндуцированных состояний нанополиацетилена: Дипломная работа. — Физический факультет МГУ, Москва, 1999. — 34 с.
- [61] Кулаков Т. А. Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения и электропоглощения высокоупорядоченного полиацетилена: Дис... канд. физ.-мат. наук: 01.04.21. — Физический факультет МГУ, Москва, 1997. — 150 с.
- [62] *Kuwata M*. Optical nonlinearities in the exciton resonance region studied by polarization spectroscopy // *J. Lumin.* 1987. Vol. 38, no. 1-6. Pp. 247–249.
- [63] Голубков А. А., Макаров В. А. Граничные условия для электромагнитного поля на поверхности сред со слабой пространственной дисперсией // УФН. 1995. Т. 165, № 3. С. 339–346.
- [64] Лукьянов А. Ю., Новиков М. А. Об отражении света от границы киральной гиротропной среды // Письма в ЖЭТФ. 1990. Т. 51, № 11. С. 591–593.
- [65] Bungay A. R., Svirko Yu. P., Zheludev N. I. Experimental observation of specular optical activity // Phys. Rev. Lett. – 1993. – Vol. 70, no. 20. – Pp. 3039–3042.
- [66] Kostov Z. M., Zheludev N. I. Intensity-dependent change of polarization of light normally reflected from a (100) GaAs surface (nonlinear-optical activity on reflection) // Opt. Lett. - 1988. - Vol. 13, no. 8. - Pp. 640-642.
- [67] Ахманов С. А., Желудев Н. И., Задоян Р. С. Пикосекундная спектроскопия нелинейной оптической активности и нелинейного поглощения в арсениде галлия // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 91, № 3(9). – С. 984–1000.
- [68] Aspnes D. E., Studna A. A. Chemical etching and cleaning procedures for Si, Ge, and some III-V compound semiconductors // Appl. Phys. Lett. 1981. Vol. 39, no. 4. Pp. 316–318.

- [69] Murakami K., Masuda K. Dynamic behavior of picosecond and nanosecond pulsed laser annealing in ion-implanted semiconductors // Ultrafast laser spectroscopy / Ed. by R. R. Alfano. – N.-Y.: Academic Press, 1984. – Vol. 2. – Pp. 171–195.
- [70] van Vechten J. A. Physics of transient phenomena during pulsed laser annealing and sputtering // Ultrafast laser spectroscopy / Ed. by R. R. Alfano. – N.-Y.: Academic Press, 1984. – Vol. 2. – Pp. 95–169.
- [71] Дитрих Т., Чеченин Н. Г. Образование структур, пятен, кратеров и волн на поверхности GaP при импульсном лазерном воздействии // ЖТФ. 1988. Т. 56, № 8. С. 1537–1538.
- [72] Кашкаров П. Н., Киселев В. Ф. Нетермические процессы в полупроводниках при лазерном облучении // Изв АН СССР, сер физ. 1986. Т. 50, № 3. С. 435–439.
- [73] Володин Б. Л., Емельянов В. И. Лазерная накачка дислокаций и механизм анизотропного плавления поверхности полупроводников // Квантовая электроника. — 1990. — Т. 17, № 5. — С. 648–650.
- [74] Rosenthal W. Band-to-band Auger processes at high carrier concentration // Solid
 State Commun. 1973. Vol. 13, no. 8. Pp. 1215-1218.
- [75] Mc Lean D. G., Roe M. G., D'Sousa A. I., Wigen P. E. Picosecond recombination of charged carriers in GaAs // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 48, no. 15. – Pp. 992–993.
- [76] Hoffman C. A., Jarasiunas K., Gerritsen H. J., Nurmikko A. V. Measurement of surface recombination velocity in semiconductors by diffraction from picosecond transient free-carrier gratings // Appl. Phys. Lett. – 1978. – Vol. 33, no. 6. – Pp. 536–538.
- [77] Auston D. H., Shank C. V. Picosecond ellipsometry of transient electron-hole plasma in germanium // Phys. Rev. Lett. - 1974. - Vol. 32, no. 20. - Pp. 1120-1123.

- [78] van Driel H. M. Physics of pulsed laser processing of semiconductors. 1984. Pp. 57–94.
- [79] Electronic archive. New Semiconductor Materials. Characteristics and Properties. http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/: Ioffe Physico-Technical Institute.
- [80] Ландау Л. Д., Лившиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1992. — Т. VII. — 664 с.
- [81] Физическая энциклопедия / Под ред. А. М. Прохорова. М.: Советская Энциклопедия, 1988. — Т. 1. — С. 491.
- [82] Конуэлл Э. Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях. — М.: Мир, 1970. — 384 с.
- [83] Min L., Miller D. R. J. Picosecond elctro-optic sampling of electron-hole vertical transport in surface space charge fields // Chem. Phys. Lett. - 1989. - Vol. 163, no. 1. - Pp. 55-60.
- [84] Zhou X., Hsiang T. Y., Miller R. J. D. Monte Carlo study of photogenerated carrier transport in GaAs surface space-charge fields // J. Appl. Phys. - 1989. - Vol. 66, no. 7. - Pp. 3066-3073.
- [85] Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1990. — 688 с.
- [86] Смит Р. Полупроводники. Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 558 с.
- [87] Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. — 639 с.
- [88] Koda T., Murahashi T., Mitani T., Sakoda S., Onodera Y. Effect of uniaxial stress on excitons in CuCl // Physical Review. – 1972. – Vol. B5, no. 2. – Pp. 705–718.
- [89] Bungay A. R., Kugler N., Zheludev N. I. Specular optical activity in GaAs // Phys. Lett. A. - 1993. - Vol. 174, no. 4. - Pp. 335-338.

- [90] Lew Yan Voon L. C., Fainstein A., Etchegoin P., Santos P., Cardona M. Comment on "Observation of time-nonreversible optical interaction with zinc-blende semiconductors" // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1995. Vol. 52, no. 3. Pp. 2201-2202.
- [91] Zheludev N. I., Popov S. V., Svirko Yu. P., Malinowski A., Bungay A. R. Reply to 'Comment on 'Observation of time-nonreversible optical interaction with zinc-blende semiconductors" // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1995. - Vol. 52, no. 3. -Pp. 2203-2205.
- [92] Blank R., Haug H. Quasiclassical approximation and dynamical renormalizations of the energy bands in highly excited bulk semiconductors // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1991. - Vol. 44, no. 19. - Pp. 10513-10520.
- [93] Bungay A. R., Popov S. V., Svirko Yu. P., Zheludev N. I. Time-non-invariant linear birefringence and dichroism due to spin-orbit interaction // Chem. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 217, no. 3. – Pp. 249–253.
- [94] Valdmanis J. A., Mourou G. A., Gabel C. W. Picosecond electro-optic sampling system // Appl. Phys. Lett. - 1982. - Vol. 41, no. 3. - Pp. 211-212.
- [95] Weingarten K. J., Rodwell M. J. W., Bloom D. M. Picosecond optical sampling of GaAs integrated circuits // IEEE J. Quantum. Electron. - 1988. - Vol. 24, no. 2. -Pp. 198-220.
- [96] Min L., Miller R. J. D. Subpicosecond reflective electro-optic sampling of electronhole vertical transport in surface-space-charge fields // Appl. Phys. Lett. - 1990. --Vol. 56, no. 6. - Pp. 524-526.
- [97] Zhang X. C., Hu B. B., Darrow J. T., Auston D. H. Generation of femtosecond electromagnetic pulses from semiconductor surfaces // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56, no. 11. Pp. 1011–1013.
- [98] Darmo J., Strasser G., Müller T., Bratschitsch R., Unterrainer K. Surface-modified GaAs terahertz plasmon emitter. // Appl. Phys. Lett. - 2002. - Vol. 81, no. 5. -Pp. 871-873.

- [99] Johnston M. B., Whittaker D. M., Corchia A., Davies A. G., Linfield E. H. Simulation of terahertz generation at semiconductor surfaces. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2002. Vol. 65, no. 16. Pp. 165301:1-8.
- [100] Cho G. C., Kütt W., Kurz H. Subpicosecond time-resolved coherent-phonon oscillations in GaAs // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65, no. 6. Pp. 764–766.
- [101] Kuznetsov A. V., Stanton C. J. Coherent phonon oscillations in GaAs. // Phys.
 Rev. B: Condens. Matter. 1995. Vol. 51, no. 12. Pp. 7555-7565.
- [102] Bungay A. R., Popov S. V., Zheludev N. I., Svirko Yu. P. Specular nonlinear anisotropic polarization effect along fourfold crystal symmetry axes // Opt. Lett. – 1995. – Vol. 20, no. 4. – Pp. 356–358.
- [103] Zheludev N. I., Bennett P. J., Loh H., Popov S. V., Shatwell I. R., Svirko Yu. P., Gusev V. E., Kamalov V. F., Slobodchikov E. V. Cubic optical nonlinearity of free electrons in bulk gold // Opt. Lett. – 1995. – Vol. 20, no. 12. – Pp. 1368–1370.
- [104] Bennett P. J., Albanis V., Svirko Yu. P., Zheludev N. I. Femtosecond cubic optical nonlinearity of thin nickel films. // Opt. Lett. – 1999. – Vol. 24, no. 19. – Pp. 1373–1375.
- [105] Popov S. V., Svirko Yu. P., Zheludev N. I. Pump-probe reflective polarization-sensitive nonlinear optics // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. 1996. Vol. 13, no. 12. Pp. 2729-2738.
- [106] White R. M. Elastic wave generation by electron bombardment or electromagnetic wave absorption // J. Appl. Phys. – 1963. – Vol. 34, no. 7. – Pp. 2123–2124.
- [107] Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. —
 М.: Наука, 1984. 320 с.
- [108] Thomsen C., Strait J., Vardeny Z., Maris H. J., Tauc J., Hauser J. J. Coherent phonon generation and detection by picosecond light pulses // Phys. Rev. Lett. – 1984. – Vol. 53, no. 10. – Pp. 989–992.

- [109] Sessler G. M., Gerhard-Multhaupt R., West J. E., Seggern H. Optoacoustic generation and electrical detection of subnanosecond acoustic pulses // J. Appl. Phys. - 1985. - Vol. 58, no. 1. - Pp. 119-121.
- [110] Zhu T. C., Maris H. J., Tauc J. Attenuation of longitudinal-acoustic phonons in amorphous SiO₂ at frequencies up to 440 GHz // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1991. – Vol. 44, no. 9. – Pp. 4281–4289.
- [111] Maris H. J. Hao H.-Y. Dispersion of the long-wavelength phonons in Ge, GaAs, quartz and sapphire // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 2001. - Vol. 63. -Pp. 224301:1-10.
- [112] Wright O. B., Kawashima K. Coherent phonon detection from ultrafast surface vibrations // Phys. Rev. Lett. - 1992. - Vol. 69. - Pp. 1668-1671.
- [113] Hurley D. H., Wright O. B. Detection of ultrafast phenomena by use of a modified sagnac interferometer // Opt. Lett. - 1999. - Vol. 24, no. 18. - Pp. 1305-1307.
- [114] Wright O. B., Perrin B., Matsuda O., Gusev V. E. Ultrafast carrier diffusion in Gallium Arsenide probed with picosecond acoustic pulses // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 2001. - Vol. 64, no. 8. - Pp. 081202(R):1-4.
- [115] Laurich B., Forchel A. Luminescence spectroscopy on highly excited Si experimental determinat of the plasma drift velocity // Energy Beam-Solid Interactions and Transient Thermal Processing SymposiumBoston, MA, USA, 14–17 Nov. 1983. – NY, USA: North-Holland, 1984. – Pp. 75–80.
- [116] Collins L. P., Yu P. Y. Light scattering from nonequilibrium electron-hole plasma excited by picosecond laser pulses in GaAs // Solid State Commun. 1984. Vol. 51, no. 3. Pp. 123–126.
- [117] Tsen K. T., Sankey O. F. Expansion of the electron-hole plasma in si: a picosecond time-resolved raman probe // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1988. - Vol. 37. -Pp. 4321-4324.

- [118] Greenstein M., Tamor M. A., Wolfe J. P. Time-resolved images of electron-hole droplets produced by intense pulsed-laser excitation of Germanium // Solid State Commun. – 1983. – Vol. 45, no. 4. – Pp. 355–359.
- [119] Tamor M. A., Greenstein M., Wolfe J. P. Time-resolved studies of electron-holedroplet transport in Ge // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1983. - Vol. 27, no. 12. - Pp. 7353-7371.
- [120] Tamor M. A., Wolfe J. P. Electron-hole droplet transport to near-sonic velocity in Si // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1982. - Vol. 26, no. 10. - Pp. 5743-5755.
- [121] Кукушкин И. В., Кулаковский В. Д. Разрушение капель электронно-дырочной жидкости в германии в сильном поле неоднородной деформации // ФТТ. — 1983. — Т. 25, № 8. — С. 2360–2369.
- [122] Дьяконов М. И., Субашиев А. В. Сила трения при движении электронно-дырочной капли со скоростью, близкой к скорости звука // ЖЭТФ. — 1978. — Т. 75, № 5(11). — С. 1943–1951.
- [123] Tsen K. T., Morkoc H. Picosecond time-resolved raman studies of the expansion of eletron-hole plasma in GaAs-Al_xGa_{1-x}As multiple-quantum-well structures // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1986. Vol. 34, no. 8. Pp. 6018-6021.
- [124] Gao W., Gusev V., Glorieux C., Thoen J., Borghs G. Supersonic radiative transport of electron-hole plasma in semiconductors at room temperature studied by laser ultrasonics // Opt. Commun. - 1997. - Vol. 143, no. 1-3. - Pp. 19-24.
- [125] Гусев В. Э. Когерентное акустическое сопротивление движению фронта электронно-дырочной плазмы с околозвуковой скоростью // ФТТ. — 1987. — Т. 29, № 8. — С. 2316-2322.
- [126] Гусев В. Э. Торможение сверхзвукового дрейфа фотовозбужденной электроннодырочной плазым в процессе вынужденного излучения акустических фононов // ФТТ. — 1989. — Т. 31, № 5. — С. 97–104.

- [127] Гусев В. Э. Нелинейное ограничение когерентных акустических полей противодействующих расширению электронно-дырочной плазмы с околозвуковыми скоростями // Письма в ЖЭТФ. — 1987. — Т. 45, № 6. — С. 288–291.
- [128] Гусев В. Э. О возможностях акустической регистрации быстрого гидродинамического расширения электронно-дырочной плазмы и динамики процесса плавления-рекристаллизации поверхности // Акустический журнал. — 1987. — Т. 33, № 5. — С. 863–870.
- [129] Ахманов С. А., Гусев В. Э. Лазерное возбуждение сверхкоротких акустических импульсов: новые возможности в спектроскопии твердого тела, диагностика быстропротекающих процессов и нелинейной акустике // УФН. — 1992. — Т. 162, № 3. — С. 5–36.
- [130] Thomsen C., Grahn H. T., Maris H. J., Tauc J. Surface generation and detection of phonons by picosecond light pulses // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1986. Vol. 34, no. 6. Pp. 4129-4138.
- [131] Гусев В. Э., Карабутов А. А. Лазерная оптоакустика. М.: Наука, 1991. 304 с.
- [132] Gallant M. I., van Driel H. M. Infrared reflectivity probing of thermal and spatial properties of laser-generated carriers in Germanium // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1982. - Vol. 26, no. 4. - Pp. 2133-2146.
- [133] Smirl A. L. Dynamics of high-density transient electron-hole plasmas in Germanium // Ultrafast laser spectroscopy / Ed. by R. R. Alfano. – N.-Y.: Academic Press, 1984. – Vol. 1. – Pp. 197–273.
- [134] Виноградова М. Б., Руденко О. В., Сухоруков А. П. Теория волн. М.: Наука, 1990. — С. 257.
- [135] Ахманов С. А., Никитин С. Ю. Физическая оптика. М.: Изд-во МГУ, 1998. —
 С. 373.

- [136] Бабичев А. П., Бабушкина Н. А., Братковский А. М., и др. Физические величины. Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
- [137] Gerritsen H. J., Nurmikko A. V., Hoffman C. A., Jarasiunas K. Measurement of surface recombination velocity in semiconductors by diffraction from picosecond transient free-carrier gratings // Appl. Phys. Lett. – 1978. – Vol. 33, no. 6. – Pp. 536–538.
- [138] Bimberg D., Blachnik R., Cardona M., et al. Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group III, V.17. Semiconductors / Ed. by O. Madelung, M. Schluz, H. Weiss. New-York: Springler, 1982. Vol. 17a. 642 pp.
- [139] Wright O. B. Thickness and sound velocity measuremants in thin transparent films with laser picosecond acoustics // J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 71, no. 4. – Pp. 1617–1629.
- [140] Tas G., Loomis J. J., Maris H. J., Bailes III A. A., Seiberling L. E. Picosecond ultrasonics study of the modification of interfacial bonding by ion implantation // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 72, no. 18. – Pp. 2235–2237.
- [141] Сапожников О. А. Фокусировка мощных акустических импульсов // Акустический журнал. — 1991. — Т. 37, № 4. — С. 760–769.
- [142] Northrop G. A., Wolfe J. P. Ballistic phonon imaging in Ge // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1980. - Vol. 22, no. 12. - Pp. 6196-6212.
- [143] Greenstein M., Wolfe J. P. Phonon-wind-induced anisotropy of the electron-hole droplet cloud in Ge // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1981. - Vol. 24, no. 6. -Pp. 3318-3348.
- [144] Hauser M. R., Weaver R. L., Wolfe J. P. Internal diffraction of ultrasound in crystals: Phonon focusing at long wavelengths // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68, no. 17. Pp. 2604-2607.

- [145] Balsev I. Influence of uniaxial stress on the indirect absorption edge in silicon and germanium // Phys. Rev. – 1966. – Vol. 143, no. 2. – Pp. 636–647.
- [146] Блистанов А. А., Бондаренко В. С., Чкалова В. В., и др. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
- [147] Давыдов А. С. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976. 640 с.
- [148] Коулсон Ч. Валентность : Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 426 с.
- [149] *Пайерлс Р*. Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956. — 260 с.
- [150] Heeger A. J. Polyacetylene: new concepts and new phenomena // Handbook of conducting polymers / Ed. by T. A. Skotheim. – N.-Y.: Marcel Dekker, 1986. – Vol. II. – Pp. 729–756.
- [151] Salem L. The molecular orbital theory of conjugated systems. N.-Y.: Benjamin, 1966. — 576 pp.
- [152] Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
- [153] Кобрянский В. М. Анализ электронной структуры полиацителена по оптическим спектрам поглощения // Химическая физика. — 1991. — Т. 10, № 4. — С. 572–582.
- [154] Orenstein J., Baker G. L., Vardeny Z. Photogenerated gap states in polyacetylene //
 J. Phys. (Paris) Collog. 1983. Vol. 44, no. C3. Pp. 407-412.
- [155] Townsend P. D., Friend R. H. Photoexcitation in Durham-route polyacetylene: self localization and charge transport // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1989. -Vol. 40, no. 5. - Pp. 3112-3120.
- [156] Weinberger B. R., Roxlo C. B., Etemad S., Baker G. L., Orenstein J. Optical absorption in polyacetylene: a direct measurement using photothermal deflection spectroscopy // Phys. Rev. Lett. - 1984. - Vol. 53, no. 1. - Pp. 86-89.

- [157] Kobryanskii V. M. Principles of increase of stability of polyacetylene. System analysis, experimental and model // Polym. Degrad. Stab. – 1991. – Vol. 33, no. 3. – Pp. 387–395.
- [158] Kobryanskii V. M. Compositions of nanopolyacetylene: preparation, structure, optical properties, and fields of usage // Proc. SPIE. - 2000. - Vol. 3937. -Pp. 132-142.
- [159] Painelli A., Del Freo L., Girlando A., Soos Z. G. Polyacetylene oligomers: π-electron fluctuations, vibrational intensities, and soliton confinement // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1999. – Vol. 60, no. 11. – Pp. 8129–8137.
- [160] Heeger A. J. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // Rev. Mod. Phys. - 2001. - Vol. 73, no. 3. -Pp. 681-700.
- [161] Brivio G. P., Mulazzi E. Theoretical analysis of absorption and resonant Raman scattering spectra of trans-(CH)_x // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1984. Vol. 30, no. 2. Pp. 876–882.
- [162] Orenstein J. Photoexcitations of conjugated polymers // Handbook of conducting polymers / Ed. by T. A. Skotheim. – N.-Y.: Marcel Dekker, 1986. – Vol. II. – Pp. 1297–1335.
- [163] Vardeny Z., Orenstein J., Baker G. L. Photo induced infrared active phonons in trans-polyacetylene // J. Phys. (Paris) Colloq. – 1983. – Vol. 44, no. C3. – Pp. 325–328.
- [164] Lanzani G., Kanner G., Jeglinski S., Vardeny Z. V. Photomodulation spectroscopy of soluble polyacetylene // Synth. Met. – 1992. – Vol. 50, no. 1-3. – Pp. 461–467.
- [165] Shank C. V., Yen R., Fork R. L., Orenstein J., Baker G. L. Picosecond dynamics of photoexcited gap states in polyacetylene // Phys. Rev. Lett. - 1982. - Vol. 49, no. 22. - Pp. 1660-1663.

- [166] Lerey C. G., Lang D. V., Etemad S., Baker G. L., Orenstein J. Photogeneration of spins of trans-polyacetylene // Synth. Met. – 1987. – Vol. 17, no. 1-3. – Pp. 569–576.
- [167] Wei X., Hess B. C., Vardeny Z. V., Wudl F. Studies of photoexcited states in polyacetylene and poly(paraphenylenevinylene) by absorption detected magnetic resonance: the case of neutral photoexcitations // Phys. Rev. Lett. - 1992. - Vol. 68, no. 5. - Pp. 666-669.
- [168] Chance R. R., Bourdeaux D., Brēdas J. L., Silvey R. Solitons, polarons and bipolarons in conjugated polymers // Handbook of conducting polymers / Ed. by T. A. Skotheim. N.-Y.: Marcel Dekker, 1986. Vol. II. Pp. 825–857.
- [169] Bishop A. R., Campbell D. K., Lomdahl P. S., Horovitz B., Phillpot S. R. Breathers and photoinduced absorption in polyacetylene // Phys. Rev. Lett. - 1984. - Vol. 52, no. 8. - Pp. 671-674.
- [170] Phillpot S. R., Bishop A. R., Horovitz B. Amplitude breathers in conjugated polymers // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1989. – Vol. 40, no. 3. – Pp. 1839–1855.
- [171] Adachi S., Kobryanskii V. M., Kobayashi T. Excitation of a breather mode of bound soliton pairs in *trans*-polyacetylene by sub-five-femtosecond optical pulses // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 89, no. 2. Pp. 027401:1–4.
- [172] Kobayashi T., Shirakawa A., Matsuzawa H., Nakanishi H. Real-time vibrational mode-coupling associated with ultrafast geometrical relaxation in polydiacetylene induced by sub-5-fs pulses // Chem. Phys. Lett. - 2000. - Vol. 321, no. 5-6. -Pp. 385-393.
- [173] Lanzani G., Cerullo G., Zavelani-Rossi M., de Silvestri S. Sub-10 fs time resolved study of excited state relaxation in all-trans-β-carotene // Synth. Met. 2001. Vol. 116, no. 1-3. Pp. 1–3.

- [174] Lanzani G., Cerullo G., Brabec C., Sariciftci N. S. Time domain investigation of the intrachain vibrational dynamics of a prototypical light-emitting conjugated polymer. // Phys. Rev. Lett. - 2003. - Vol. 90, no. 4. - Pp. 047402:1-4.
- [175] Miranda P. B., Moses D., Heeger A. J., Park Y. W. Excitation spectrum for ultrafast photogeneration of charged solitons in polyacetylene // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 2002. - Vol. 66, no. 12. - Pp. 125202:1-5.
- [176] Orenstein J., Vardeny Z., Baker G. L., Eagle G., Etemad S. Mechanism for photogeneration of charge carriers in polyacetylene // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1984. - Vol. 30, no. 2. - Pp. 786-794.
- [177] Келдыш Л. В. О влиянии сильного электрического поля на оптические характеристики непроводящих кристаллов // ЖЭТФ. — 1958. — Т. 34, № 5. — С. 1139–1141.
- [178] Aspnes D. E., Rowe J. E. Resonant nonlinear optical susceptibility: electroreflectance in the low-field limit // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1972. --Vol. 5, no. 19. - Pp. 4022-4030.
- [179] Aspnes D. E. Third-deriviative modulation spectroscopy with low-field electroreflectance // Surf. Sci. – 1973. – Vol. 37. – Pp. 418–442.
- [180] Rohlfing F., Bradley D. D. C., Eberhardt A., Müllen K., Cornil J., Beljonne D., Brēdas J. L. Electroabsorption spectroscopy of β-carotene and α, ω-bis(1,1-dimethylheptyl)-1,3,5,7,9,11,13,15-hexadecaoctaene // Synth. Met. – 1996. – Vol. 76, no. 1-3. – Pp. 35–38.
- [181] Worland R., Phillips S. D., Walker W. C., Heeger A. J. Electroabsorption and nonlinear optical constants of *trans*-polyacetylene and poly(3-hexylthiophene) // Synth. Met. - 1989. - Vol. 28, no. 3. - Pp. D633-D667.
- [182] Jeglinski S., Vardeny Z. V. Electroabsorption in polydiethynylsilane and soluble trans-(CH)_x // Synth. Met. – 1992. – Vol. 50, no. 1-3. – Pp. 509–516.

- [183] Smilowitz L., Sariciftci N. S., Hagler T., Pakbaz K., Heeger A. J., Kobryanskii V. Photoinduced and electroabsorption spectroscopy of a new, stable and soluble polyacetylene blend // Synth. Met. – 1993. – Vol. 55, no. 1. – Pp. 159–164.
- [184] Hagler T. W., Pakbaz K., Heeger A. J. Polarized electroabsorption spectroscopy of highly ordered poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl-hexoxy)-p-phenylene vinylene) // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1995. Vol. 51, no. 20. Pp. 14199-14206.
- [185] Weiser G. Stark effect of one-dimensional Wannier excitons in polydiacetylene single crystals // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1992. - Vol. 45, no. 24. -Pp. 14076-14084.
- [186] Weiser G. Electric field effect on Wannier excitons in polydiacetylenes and their contribution to third-order susceptibility // Synth. Met. – 1992. – Vol. 50, no. 1-3. – Pp. 655–664.
- [187] Крутий К. В. Спектроскопия фотоиндуцированного поглощения нанополиацетилена и комплексов полифениленвинилена в ближней инфракрасной области спектра: Дипломная работа. — Физический факультет МГУ, Москва, 2001. — 34 с.
- [188] Kobayashi T. Ultrafast relaxation in conjugated polymers with large optical nonlinearity // Synth. Met. – 1992. – Vol. 50, no. 1-3. – Pp. 565–581.
- [189] Kanner G. S., Wei X., Hess B. C., Chen L. R., Vardeny Z. V. Evolution of excitons and polarons in polythiophene from femtoseconds to milliseconds // Phys. Rev. Lett. - 1992. - Vol. 69, no. 3. - Pp. 538-541.
- [190] Kivelson S., Wu C. Photoproduction of neutral soliton pairs in trans-(CH)_x // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1986. – Vol. 34, no. 8. – Pp. 5423–5429.
- [191] Рашба Э. И. Теория сильного взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки в молекулярных кристаллах // Оптика и спектроскопия. — 1957. — Т. 2, № 1. — С. 88–98.
- [192] Baskin J. S., Banares L., Pederson S., Zewail A. H. Femtosecond realtime probing of reaction. Dynamics of twisting, alignment, and IVR in the

trans-stilbene isomerization reaction // *J Phys Chem.* – 1996. – Vol. 100, no. 29. – Pp. 11920–11933.

- [193] Sension R. J., Repinec S. T., Szarka A. Z., Hochstrasser R. M. Femtosecond laser studies of the *cis*-stilbene photoisomerization reactions // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, no. 8. Pp. 6291-6315.
- [194] Guo D., Mazumdar S., Dixit S. N., Kajzar F., Jarka F., Kawabe Y., Peyghambarian N. Role of the conduction-band in electroabsorption, 2-photon absorption, and 3rd-harmonic generation in polydiacetylenes // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1993. - Vol. 48, no. 3. - Pp. 1433-1459.
- [195] Takeuchi S., Masuda T., Kobayashi T. Visible to near-infrared femtosecond dynamics of photoexcited gap states in substituted polyacetylenes // J. Chem. Phys. – 1996. – Vol. 105, no. 7. – Pp. 2859–2874.
- [196] Gillbro T., Andersson P. O. Photophysics and dynamics of the lowest excited singlet state in long substituted polyenes with implications to the very long-chain limit // J. Chem. Phys. - 1995. - Vol. 103, no. 7. - Pp. 2509-2519.
- [197] Wohlgenannt M., Graupner W., Leising G., Vardeny Z. V. Photogeneration and recombination processes of neutral and charged excitations in films of a ladder-type poly(para-phenylene) // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1999. - Vol. 60, no. 8. -Pp. 5321-5330.
- [198] Ozaki M., Ehrenfreund E., Benner R. E., Barton T. J., Yoshino K., Vardeny Z. V. Dispersion of resonant Raman scattering in π-conjugated polymers: role of the even parity excitons // Phys. Rev. Lett. – 1997. – Vol. 79, no. 9. – Pp. 1762–1765.
- [199] Leising G. Anisotropy of the optical constants of pure and metallic polyacetylene // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1988. - Vol. 38, no. 15. - Pp. 10313-10322.
- [200] Sinclair M., Moses D., Akagi K., Heeger A. J. Anisotropy of the thirdorder nonlinear-optical susceptibility in a generate-ground-state conjugated polymer: trans-(CH)_x // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1988. – Vol. 38, no. 15. – Pp. 10724–10733.

- [201] Vardeny Z., Strait J., Moses D., Chung T. C., Heeger A. J. Picosecond photoinduced dichroism in trans-(CH)_x: direct measurement of soliton diffusion // Phys. Rev. Lett. - 1982. - Vol. 49, no. 22. - Pp. 1657-1660.
- [202] Rosenberg A., Wiedman D. L., Fitchen D. B. Picosecond dynamics of band-edge photoexcitation in trans-polyacetylene // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1987. Vol. 36, no. 11. Pp. 6235-6238.
- [203] Hagler T. W. Nonparallel transition dipole-moments and the polarization dependence of electroabsorption in nonoriented conjugated polymer films // Chem. Phys. Lett. - 1994. - Vol. 218, no. 3. - Pp. 195-199.
- [204] Friend R. H., Bradley D. D. C., Townsend P. D. Photo-excitation in conjugated polymers. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. Vol. 20, no. 11. Pp. 1367–1384.
- [205] Bourdin E., Davey A., Blau W., Delysse S., Nunzi J. M. Picosecond excited states in poly(aryleneethynylene)s // Chem. Phys. Lett. - 1997. - Vol. 275, no. 1-2. -Pp. 103-107.
- [206] Bursill R. J., Barford W. Electron-lattice relaxation, and soliton structures and their interactions in polyenes // Phys. Rev. Lett. - 1999. - Vol. 82, no. 7. -Pp. 1514-1517.
- [207] Шен И. Р. Принципы нелинейной оптики. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 560 с.
- [208] Minoshima K., Taiji M., Kobayashi T. Femtosecond time-resolved interferometry for the determination of complex nonlinear susceptibility // Opt. Lett. – Vol. 16, no. 21. – Pp. 1683–1685.
- [209] Nishioka T., Yamada T., Shibahara S., Ishikawa K., Takezoe H., Fukuda A. 2A_g exciton state below 1B_u exciton state in *trans*-polyacetylene observed by second-harmonic-generation spectroscopy // Jpn. J. Appl. Phys., Part 1. 1997. Vol. 36, no. 3A. Pp. 1099–1104.

- [210] Rohlfing F., Bradley D. D. C. Optical non-linearity in β-carotene: new insight from electroabsorption spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 277, no. 5-6. Pp. 406-416.
- [211] Weiser G., Horvath A. Variation with disorder of absorption and electroabsorption spectra of a π-conjugated polymer: 4BCMU // Chem. Phys. 1998. Vol. 227, no. 1-2. Pp. 153-166.
- [212] Horvath A., Weiser G., Baker G. L., Etemad S. Influence of disorder on the field-modulated spectra of polydiacetylene films // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1995. – Vol. 51, no. 5. – Pp. 2751–2758.
- [213] Soos Z. G., Mukhopadhyay D., Hennessy M. H. Stark profiles of singlet excitons in conjugated polymers // Chem. Phys. - 1996. - Vol. 210, no. 1-2. - Pp. 249-257.
- [214] Petelenz P. Electro-absorption spectra of degenerate charge transfer states // Chem.
 Phys. 1993. Vol. 171, no. 3. Pp. 397-405.
- [215] Poga C., Brown T. M., Kuzyk M. G., Dirk C. W. Characterization of the excited states of a squaraine molecule with quadratic electroabsorption spectroscopy // J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys. - 1995. - Vol. 12, no. 4. - Pp. 531-543.
- [216] Orr B. J., Ward J. F. Perturbation theory of the non-linear optical polarization of an isolated system // Mol. Phys. - 1971. - Vol. 20, no. 3. - Pp. 513-526.
- [217] Bloembergen N., Lotem H., Lynch R. T. J. Lineshapes in coherent resonant Raman scattering // Indian J. Pure Appl. Phys. 1978. Vol. 16, no. 3. Pp. 151–158.
- [218] Mukamel S. // Principles of nonlinear optical spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1995. — P. 290.
- [219] Liess M., Jeglinski S., Vardeny Z. V., Ozaki M., Yoshino K., Ding Y., Barton T. Electroabsorption spectroscopy of luminescent and nonluminescent π-conjugated polymers. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1997. Vol. 56, no. 24. Pp. 15712–15724.
- [220] Mukhopadhyay D., Soos Z. G. Nonlinear optical and electroabsorption spectra of polydiacetylene crystals and films // J. Chem. Phys. - 1996. - Vol. 104, no. 4. -Pp. 1600-1610.
- [221] Kohler B. E., Spangler C., Westerfield C. The 2¹A_g state in the linear polyene
 2,4,6,8,10,12,14,16-octadecaoctaene // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 89, no. 9. Pp. 5422-5428.
- [222] Halvorson C., Heeger A. J. 2-photon absorption-spectrum of oriented trans-polyacetylene // Chem. Phys. Lett. - 1993. - Vol. 216, no. 3-6. - Pp. 488-492.
- [223] Kajzar F., Etemad S., Baker G. L., Messier J. $\chi^{(3)}$ of trans-(CH)_x: experimental observation of 2A_g states // Synth. Met. 1987. Vol. 17, no. 1-3. Pp. 563-567.
- [224] Липтэй В. Дипольные моменты в возбужденных состояниях молекул и влияение внешнего электрического поля на оптическое поглощение молекул в растворе // Современная квантовая химия: Пер. с англ. / Под ред. А. М. Бродского, В. В. Толмачева. — М.: Мир, 1968. — Т. 1. — С. 274–296.
- [225] *Сущинский М. М.* Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. — М.: Наука, 1969. — 576 с.
- [226] Займан Дж. // Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. С. 85.
- [227] Kuzmany H. Resonance Raman scattering from neutral and doped polyacetylene // Phys. Stat. Sol. (b). - 1980. - Vol. 97, no. 2. - Pp. 521-531.
- [228] Harada I., Furukawa Y., Tasumi M., Shirakawa H., Ikeda S. Spectroscopic studies on doped polyacetylene and β-carotene // J. Chem. Phys. – 1980. – Vol. 73, no. 10. – Pp. 4746–4757.
- [229] Coter F., Vardeny Z. V., Ehrenfreund E., Brafman O. Resonant Raman scattering from amplitude modes in trans-polyacetylene: temperature effects // Synth. Met. – 1987. – Vol. 17, no. 1-3. – Pp. 331–336.

- [230] Gussoni M., Castiglioni C., Zerbi G. Vibrational spectroscopy of polyconjugated matrials: polyacetylene and polyenes // Spectroscopy of advanced materials. / Ed. by R. J. H. Clark, R. E. Hester. New-York: Wiley, 1991. Pp. 251–290.
- [231] Berrehar J., Fave J. L., Lapersonne C., Schott M., Eckhardt H. Resonance Raman scattering of undoped trans-polyacetylene in the region of the absorption edge // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1985. – Vol. 117, no. 1-4. – Pp. 393–400.
- [232] Vardeny Z. V., Brafman O., Ehrenfreund E. Photoinduced absorption and resonant Raman scattering in trans-(CD)_x // Mol. Cryst. Liq. Cryst. - 1985. - Vol. 117, no.
 1-4. - Pp. 355-362.
- [233] Zheng L. X., Hess B. C., Benner R. E., Vardeny Z. V., Baker G. L. Resonant Raman-scattering spectroscopy of polydiacetylene films at high-pressure // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1993. - Vol. 47, no. 6. - Pp. 3070-3077.
- [234] Ehrenfreund E., Vardeny Z., Brafman O., Horovitz B. Amplitude and phase modes in trans-polyacetylene: resonant Raman scattering and induced infrared activity // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1987. - Vol. 36, no. 3. - Pp. 1535-1553.
- [235] Girlando A., Painelli A., Soos Z. G. Infrared and Raman modes of polyacetylene and its isotopes: transferable coupling constants. // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 198, no. 1-2. Pp. 9-14.
- [236] Horovitz B. Infrared activity of Peierls systems and application to polyacetylene //
 Solid State Commun. 1982. Vol. 41, no. 10. Pp. 729-734.
- [237] Nakahara M., Maki K. Quantum correlations to solitons in polyacetylene // Phys.
 Rev. B: Condens. Matter. 1982. Vol. 25, no. 12. Pp. 7789-7797.
- [238] Vardeny Z., Ehrenfreund E., Brafman O., Horovitz B. Classification of disorder and exctrinsic order in polymer by resonant Raman scattering // Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol. 54, no. 1. – Pp. 75–78.

- [239] Basiev T. T., Sobol A. A., Zverev P. G., Ivleva L. I., Osiko V. V., Powell R. C.
 Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering // Optical
 Materials. 1999. Vol. 11, no. 4. Pp. 307-314.
- [240] Горелик В. С., Сущинский М. М. Сечения КРС некоторых монокристаллов // ФТТ. — 1970. — Т. 12, № 5. — С. 1475–1478.
- [241] Кобрянский В. М. Комбинационное рассеяние света композициями низкодефектного транс-нано-полиацетилена // ДАН. — 1998. — Т. 362, № 2. — С. 213–216.
- [242] Флитцанис К. Размерные жффекты и скейлинговые законы в описании нелинейных оптических восприимчивостей // Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. Пер. с англ. / Под ред. Д. Шемлы, Ж. Зисса. — М.: Мир, 1989. — Т. 2. — С. 131–145.
- [243] Wagner J., Cardona M. Absolute efficiency and dispersion of Raman scattering by phonons in silicon // Solid State Commun. – 1983. – Vol. 48, no. 3. – Pp. 301–303.
- [244] Лоудон Р. Квантовая теория света: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 488 с.
- [245] Lauchlan L., Chen S. P., Etemad S., Kletter M., Heeger A. J., MacDiarmid A. G. Absolute Raman scattering cross sections of trans-(CH)_x // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1983. Vol. 27, no. 4. Pp. 2301-2307.
- [246] Albrecht A. C. On the theory of Raman intensities // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34, no. 5. Pp. 1476-1484.
- [247] Rumi M., Zerbi G., Müllen K., Müller G., Rehahn M. Nonlinear optical and vibrational properties of conjugated polyaromatic molecules // J. Chem. Phys. – 1997. – Vol. 106, no. 1. – Pp. 24–34.
- [248] Hashimoto H., Koyama Y., Mori Y. Mechanism activating the $2^{1}A_{g}$ state in all-trans- β -carotene crystal to resonance Raman scattering // Japanese Journal of Applied Physics, Part 2 (Letters). 1997. Vol. 36, no. 7B. Pp. L916–L918.
- [249] Orlandi G., Zerbetto F., Zgierski M. Z. Theoretical analysis of spectra of short polyenes // Chem. Rev. – 1991. – Vol. 91, no. 5. – Pp. 867–891.

- [250] Wang W. Z., Tinka Gammel J., Bishop A. R., Salkola M. I. Quantum breathers in a nonlinear lattice // Phys. Rev. Lett. - 1996. - Vol. 76, no. 19. - Pp. 3598-35601.
- [251] Wang W. Z., Bishop A. R., Gammel J. T., Silver R. N. Quantum breathers in electron-phonon systems // Phys. Rev. Lett. – 1998. – Vol. 80, no. 15. – Pp. 3284–3287.
- [252] Swanson B. I., Brozik J. A., Love S. P., Strouse G. F., Shreve A. P., Bishop A. R., Wang W. Z., Salkola I. Observation of intrinsically localized modes in a discrete lowdimensional material. // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 82, no. 16. – Pp. 3288–3291.
- [253] Vardeny Z. V., Ehrenfreund E., Brafman O., Horovitz B. Resonant Raman scattering from amplitude modes in trans- $(CH)_x$ and $-(CD)_x$ // Phys. Rev. Lett. 1983. Vol. 51, no. 25. Pp. 2326–2329.
- [254] Colles M. J., Griffiths J. E. Relative and absolute Raman scattering cross sections in liquids // J. Chem. Phys. – 1972. – Vol. 56, no. 7. – Pp. 3384–3391.
- [255] Torii H. The role of electrical property derivatives in intermolecular vibrational interactions and their effects on vibrational spectra // Vibrational Spectroscopy. – 2002. – Vol. 29, no. 1-2. – Pp. 205–209.
- [256] Kurti J., Kuzmany H. Resonance Raman scattering from finite and infinite polymer chains // Phys. Rev. B: Condens. Matter. – 1991. – Vol. 44, no. 2. – Pp. 597–613.
- [257] Kirtman B., Dykstra C. E., Champagne B. Major intermolecular effects on nonlinear electrical response in a hexatriene model of solid state polyacetylene. // Chem. Phys. Lett. - 1999. - Vol. 305, no. 1-2. - Pp. 132-138.
- [258] Friedman J., Hochstrasser R. M. Interference effects in resonance Raman spectroscopy // Chem. Phys. Lett. - 1975. - Vol. 32, no. 3. - Pp. 414-419.
- [259] Lanzani G., Benner R. E., Vardeny Z. V. Picosecond dynamics of nonequilibrium phonons in *trans*-polyacetylene studied by transient photoinduced resonance Raman scattering. // Solid State Commun. – 1997. – Vol. 101, no. 4. – Pp. 295–259.

- [260] Cerullo G., Lanzani G., Zavelani-Rossi M., De Silvestri S. Early events of energy relaxation in all-trans-β-carotene following sub-10 fs optical-pulse excitation // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2001. Vol. 63, no. 24. Pp. 241104:1-4.
- [261] Воронов А. В., Петникова В. М., Шувалов В. В. Конденсация колебательного возбуждения и специфика комбинационного рассеяния цепочками сопряженных полимеров // Квантовая Электроника. — 2003. — Т. 33, № 3. — С. 219–225.
- [262] Owyoung A., Hellwarth R. W., George N. Intensity-induced changes in optical polarization in glasses // Phys. Rev. B. – 1972. – Vol. 5, no. 2. – Pp. 628–33.
- [263] Heiman D., Hellwarth R. W., Hamilton D. S. Raman scattering and nonlinear refractive index measurements of optical glasses // J. Non-Cryst. Solids. – 1979. – Vol. 34, no. 1. – Pp. 63–79.
- [264] Torrent-Sucarrat M., Solà M., Duran M., Luis J. M., Kirtman B. Initial convergence of the perturbation series expansion for vibrational nonlinear optical properties // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 116, no. 13. – Pp. 5363–5373.
- [265] Castiglioni C., Tommasini M., Del Zoppo M. Experimental vibrational contributions to molecular hyperpolarisabilities: Methods and measurements // J. Mol. Struct. - 2000. - Vol. 521, no. 1-3. - Pp. 137-155.
- [266] Del Zoppo M. Vibrational spectroscopy of polyconjugated systems and molecular nonlinear optical responses // Vibrational Spectroscopy. - 2000. - Vol. 24, no. 1. -Pp. 63-73.
- [267] Castiglioni C., Del Zoppo M., Zerbi G. Molecular first hyperpolarizability of push-pull polyenes: relationship between electronic and vibrational contribution by a two-state model // Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1996. - Vol. 53, no. 20. -Pp. 13319-13325.
- [268] Bishop D. M., Kirtman B. Comment on "Molecular first hyperpolarizability of push-pull polyenes: relationship between electronic and vibrational contribution by a two-state model-// Phys. Rev. B: Condens. Matter. - 1997. - Vol. 56, no. 4. -Pp. 2273-2274.

- [269] Brédas J. L., Adant C., Taskx P., Persoons A., Pierce B. M. Third-order nonlinear optical response in organic materials: theoretical and experimental aspects // Chem. Rev. - 1994. - Vol. 94, no. 1. - Pp. 243-278.
- [270] Greene B. I., Orenstein J., Schmitt-Rink S. All-optical nonlinearities in organics // Science. - 1990. - Vol. 247, no. 4943. - Pp. 679-687.
- [271] Halvorson C., Hays A., Kraabel B., Wu R. L., Wudl F., Heeger A. J.
 A 160-femtosecond optical-image processor based on a conjugated polymer // Science. - 1994. - Vol. 265, no. 5176. - Pp. 1215-1216.
- [272] Halvorson C., Hays A., Kraabel B., Wu R. L., Wudl F., Heeger A. J. 3 presidents
 reply // Science. 1995. Vol. 267, no. 5206. Pp. 1892-1893.
- [273] H. Kishida H., Matsuzaki H., Okamoto H., Manabe T., Yamashita M., Taguchi Y., Tokura Y. Gigantic optical nonlinearity in one-dimensional Mott– Hubbard insulators // Nature. - 2000. - Vol. 405, no. 6789. - Pp. 929-932.

В заключение выражаю благодарность преподавателям и сотрудникам кафедры общей физики физического факультета МГУ и Международного лазерного центра МГУ за создание благоприятной атмосферы для выполнения настоящей работы. Особую признательность хочу высказать своим первым наставникам Довченко Д.Н., Желудеву Н.И., Выслоуху В.А. и Мурадяну Л.Х. Также отдельно благодарю Кобрянского В.М., Шувалова В.В., Чиркина А.С. и Гусева В.Э. за плодотворное общение, сильно повлиявшее на научное мировоззрение автора и сформировавшее подходы к решению научных задач. Также в этой связи хотелось бы поблагодарить безвременно ушедших Прялкина В.И. и Ковригина А.И. Приношу искреннюю благодарность тесно работавшим со мной Головнину И.В, Недопекину О.Ю., Теленкову С.А., а также своим аспирантам Кулакову Т.А, Чигареву Н.В, Руилова-Завгороднему В.А. и Рокицкому Р.И. Благодарю Мартьянова Д.С. за внимательное чтение рукописи. Отдельное спасибо Кузнецову В.И. за неоценимую организационную и материально-техническую помощь. Наконец, спасибо тем, без которых данная работа не состоялась — жене Гвоздковой И.А. и детям.