

На правах рукописи

Паращук Дмитрий Юрьевич

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ  
КЛАССИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И НАНОПОЛИАЦЕТИЛЕНА

01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

МОСКВА – 2005

Работа выполнена на физическом факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
старший научный сотрудник Бункин  
Алексей Федорович  
доктор физико-математических наук,  
профессор Витухновский Алексей  
Григорьевич  
доктор физико-математических наук,  
профессор Пенин Александр Николае-  
вич

Ведущая организация: Институт спектроскопии Российской  
академии наук

Защита состоится 21 апреля 2005 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 в МГУ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ул. Академика Хохлова, д.1/62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан " \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2005 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.31  
кандидат физико-математических наук,  
доцент

Т.М. Ильинова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Развитие методов высокочувствительных оптических измерений обычно приводит к появлению более мощных спектроскопических методов. В частности, особый интерес в нелинейной спектроскопии представляют поляризационные методы, поскольку они позволяют получать существенно больше информации об индуцированном отклике исследуемой среды в сравнении с теми, где измеряют только пропускание или отражение. Сочетание поляризационных методов с высоким временным разрешением в пикосекундном и фемтосекундном диапазоне, в котором происходят фундаментальные процессы преобразования оптической энергии в возбуждения различных подсистем конденсированной среды, еще более расширяет их спектроскопический потенциал. В 80-х годах прошлого века в пикосекундной поляриметрии была достигнута чувствительность к углу поворота азимута поляризации пробного пучка около 1 мрад, что позволило провести исследования объемного поляризационного отклика полупроводниковых кристаллов. Тем не менее, такая чувствительность явно недостаточна для наблюдения поляризационных эффектов от поверхности, тонких пленок и других объектов, где длина оптического взаимодействия волн не превышает длины волны света. Вместе с тем, именно к таким микро и нанообъектам сместился фокус исследований в последние годы. В данной работе был разработан метод высокочувствительной поляризационной спектроскопии, в том числе с высоким временным разрешением, и применен для исследования отражательного отклика GaAs и пленок нанополиацетилена.

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. Кроме того, пространственное разрешение акустических методов очевидно растет с сокращением длительности упругого импульса, давая возможность исследовать наноструктурированные объекты. В пикосекундной оптоакустике одной из ключевых проблем оказывается разработка

адекватных методов измерения длительности и формы сверхкоротких акустических импульсов, то есть гиперзвуковых импульсов. 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 настоящей работе развит метод лазерной гиперзвуковой спектроскопии полупроводников, основанный на измерении профиля сверхкоротких акустических импульсов.

Объектами исследований в настоящей работе были два типа материалов: классические полупроводники (Ge, Si, GaAs) и химически простейший  $\pi$ -сопряженный полимер — полиацетилен ( $\dots-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\dots$ ). Классические полупроводники, как хорошо изученные и характеризованные, могут служить надежными тестовыми объектами для апробации и отладки спектроскопических методов, развиваемых в настоящей работе. Сопряженные полимеры — сравнительно новые объекты, сочетающие в себе привлекательные свойства полииеров и важные электронные свойства полупроводников. Среди недавних ярких достижений в этой области отметим демонстрации высокоэффективных светодиодов, солнечных фотоэлементов, нелинейно-оптических материалов и т.д. на основе  $\pi$ -сопряженных полимеров. В то же время, понимание физических механизмов, ответственных за эти демонстрации, явно не достаточно. Прежде всего речь идет о свойствах элементарных возбуждений, ответственных за транспорт заряда, энергии и спина, а также механизмы нелинейного оптического отклика. Подчеркнем, что беспорядок и дефекты существенно меняют свойства реальных образцов в сравнении с имеющимися теоретическими моделями. В настоящей работе исследованы основные свойства низшего и первых возбужденных состояний высокоупорядоченной формы полиацетилена — нанополиацетилена — рядом методов нелинейной спектроскопии, в частности фотоиндуцированного поглощения, электропоглощения, комбинационного рассеяния света (КРС).

**Цели** диссертационной работы заключались в следующем:

- установить свойства основного и низших электронных возбужденных состояний упорядоченных  $\pi$ -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 время-разрешенные 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  $\pi$ -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:

1. 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 от оптически возбужденного кристалла симметрии  $\bar{4}3m$  (GaAs),
  - получены данные об анизотропии тензора поляризуемости в долгоживущих фотовозбужденных состояниях  $\pi$ -сопряженного полимера (полиацетилена).
2. Разработан метод лазерной гиперзвуковой спектроскопии, основанный на измерении и анализе профиля сверхкороткого продольного акустического импульса в твердом теле.
3. Показано, что при пикосекундном лазерном возбуждении эффективность электронно-деформационного механизма возбуждения звука в полупроводниках может быть существенно выше, чем универсального термоупругого механизма.

4. Проведено систематическое исследование нанополиацетилена методами нелинейной оптической спектроскопии.
5. Экспериментально установлено, что низшие возбужденные состояния цепей транс-полиацетилена — нейтральные, а эффективность их формирования растет с увеличением энергии фотона возбуждения.
6. Предложена качественная нелинейная модель электронно-колебательной когерентности в упорядоченных цепях транс-полиацетилена.
7. В рамках центросимметричной трехуровневой системы построена микроскопическая модель статического эффекта Штарка, связывающая вторую производную спектра линейного поглощения и спектр электропоглощения среды.
8. Предложены новые неклассические состояния оптического поля: поляризационно-сжатый свет.

### **Защищаемые положения**

1. 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 в непрерывных измерениях, так и в измерениях с временным разрешением на фемтосекундной и пикосекундной временных шкалах;
  - регистрировать малые смещения отражающей поверхности твердого тела на уровне 1 пм с пикосекундным разрешением во времени.
2. Фотодефлекционный метод дает возможность измерять профиль продольного импульса гиперзвука в полупроводнике.
3. 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.
- 4. Если спектр электропоглощения centrosymmetric 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.
- 5. Нейтральные состояния — низшие возбужденные состояния транс-полиацетилена, тогда как заряженные образуются при участии дефектов.
- 6. Необычные закономерности отклика спонтанного КРС валентных углерод-углеродных связей в транс-полиацетилена (высокое сечение рассеяния, интенсивные обертона и комбинационные частоты, высокое соотношение интенсивностей антистоксовых компонент к стоксовым) объясняются моделью электронно-колебательной когерентности.

### **Практическая ценность результатов работы**

1. 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 диапазоне, 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.

3. 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), X Международной конференции по фотоакустическим и фототепловым явлениям (Рим, 1998), Международной конференции молодых ученых и специалистов «Оптика—99» (Санкт-Петербург, 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» (Саутгемптон, 2000), Рос-



сийско-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).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 99 печатных работ, в числе которых 31 статья в реферируемых журналах Письма в ЖЭТФ, ЖЭТФ, Квантовая электроника, Оптика и спектроскопия, Phys. Rev. Lett., Phys. Rev. B, Chem. Phys. Lett., Synth. Metals и др., а также 13 статей в сборниках трудов конференций.

**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.

**Структура и состав диссертации.** Диссертация состоит из Введения, пяти глав, Заключения, Приложения и двух списков литературы, включающих работы автора (45 ссылок) и другие работы (273 ссылки); работа изложена на 328 страницах, содержит 89 рисунков и 9 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обсуждается актуальность темы исследований, сформулированы цели, задачи, научная новизна, практическая ценность работы и защищаемые положения, приведена краткая аннотация содержания глав.

В первой главе изложены методы высокочувствительных оптических измерений, которые разрабатывались и применялись в настоящей работе. Представлены результаты разработки высокочувствительных методов регистрации состояния поляризации света. Затем описана оригинальная реализация известной фотодефлекционной техники измерения малых смещений поверхности твердых тел, что позволило выйти на предельный уровень чувствительности в измерениях с пикосекундным лазером. Далее изложены хорошо известные методы спектроскопии фотоиндуцированного поглощения и электропоглощения, которые применялись для спектроскопии нанополиацетилена.

В высокочувствительной поляриметрии обычно измеряют малый поворот плоскости поляризации линейно поляризованного света, взаимо-

действующего с исследуемым объектом. Для достижения высокой чувствительности в поляриметрии используются модуляционные методы измерений с синхронным приемом, используя зависимость величины поляризационного эффекта от внешних параметров, например длины волны света, постоянного магнитного поля, интенсивности световых полей, если это нелинейно-оптический эффект. В настоящей работе 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.

Прецизионные поляризационные методы обычно основаны на использовании поляризованного света с высокой степенью линейной поляризации, от которой зависит чувствительность поляризационных измерений. 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. Для получения света с высокой степенью поляризации обычно применяют высококачественные поляризационные призмы из кальцита, обеспечивающие степень линейной поляризации света на уровне  $10^4$ – $10^6$ . Вместе с тем, можно повысить степень линейной поляризации по сравнению с этой величиной на несколько порядков, применяя в качестве поляризаторов нелинейно-оптические преобразователи частоты.

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 или необыкновенной линейной поляризацией. Тот же процесс преобразования оптической частоты в кристаллах можно использовать для анализа состояния поляризации возбуждающего излучения. Наши исследования показали, что для прецизионных лазерных поляризационных устройств лучше всего подходят кристаллы водорастворимой группы DKDP ( $KD_2PO_4$ ) прежде всего в силу их высокого оптического качества. Здесь удалось поляризовать свет со степенью линейной поляризации на уровне  $10^9$  в поляриметре 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. Было установлено, что максимальная степень линейной поляризации ограничивалась ростовыми напряжениями в исследуемых образцах кристаллов DKDP. Отметим, что путем подбора типа нелинейного кристалла и условий синхронизма можно добиться высокой пространственной и спектральной избирательности лазерных поляризационных устройств, которые могут служить одновременно узкополосными пространственными и спектральными фильтрами.

Далее рассмотрены введенные нами новые состояния электромагнитного поля — поляризационно-сжатый свет. Когда речь идет о применениях сжатого света в прецизионных физических измерениях, обычно имеют в виду подавление пуассоновских флуктуаций интенсивности света. Учет векторного характера электромагнитного поля, то есть поляризационных свойств света, позволяет ввести новые типы сжатых состояний, что сделано с помощью четырехкомпонентного оператора Стокса. 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 — поляризационно-сжатое состояние. Такому состоянию будет соответствовать область неопределенности в форме деформированного шара с центром на сфере Пуанкаре, причем флуктуации одного из стоксовых параметров будут ниже уровня флуктуаций в когерентном состоянии. Отметим, что в последние несколько лет были выполнены эксперименты, демонстрирующие возможность формирования поляризационно-сжатого света.

В работе проанализирован известный фотодефлекционный метод измерения смещений поверхности твердых тел, основанный на измерении малых наклонов поверхности, вызванных ее деформацией. 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 позиционно-чувствительном детекторе (см. рис. 2). Проанализирована предельная чувствительность фотодефлекционного метода к смещению поверхности и к углу отклонения лазерного пучка, рассмотрены вклады в фотодефлекционный сигнал, не связанные со смещением поверхности.

В последней части первой главы описаны известные методы спектроскопии фотоиндуцированного поглощения и электропоглощения, приме-

няемые, в частности, для спектроскопии сопряженных полимеров. В методе фотоиндуцированного поглощения (электропоглощения) измеряется изменение спектра пропускания образца с помощью пробного пучка, индуцированное промодулированным пучком возбуждения (приложенным электрическим полем). Проведен анализ тепловых и интерференционных эффектов, существенных при измерении спектров фотоиндуцированного поглощения тонких пленок.

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

В данной работе разработан перестраиваемый пикосекундный лазер, основанный на преобразовании частоты вверх излучения континуума вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в волоконном световоде — RAC-n-UP лазер (RAman Continuum-and-UP-converter). Мощный пикосекундный световой импульс при распространении в волоконном световоде вызывает ВКР, развивающееся при определенных условиях в однородный спектральный континуум. RAC-n-UP лазер — комбинация генератора континуума (волоконного световода) и селективного преобразователя частоты «вверх» (нелинейного кристалла), преобразующего узкую часть спектрального состава континуума в более высокочастотную область спектра. 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. Для накачки RAC-n-UP лазера использовался квазинепрерывный пикосекундный YAG:Nd<sup>3+</sup> лазер, работающий в режиме модуляции добротности и синхронизации мод. В качестве преобразователей частоты вверх применялись кристаллы калий-титанил фосфата и йодата лития. В работе исследованы спектральные, временные, мощностные и шумовые характеристики RAC-n-UP лазера. Перестройка частоты в широком спектральном диапазоне 532–650 нм осуществляется одним параметром — углом синхронизма. Несмотря на то, что селективная конверсия только части распределенной по широкому спектру энергии континуума предполагает неизбежные значительные потери, высокая эффективность ВКР процесса и практически полное преобразование энергии в нелинейном кристалле обеспечивают пиковую мощность излучения диапазоне сотен ватт, что соответствует энергии одиночного импульса в десятки наноджоулей.

Далее приведены результаты измерений степени деполяризации излучения одночастотного кольцевого монолитного  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  лазера с диодной накачкой, составляющей величину  $3 \times 10^{-3}$ . Показано, что дифракция на неоднородностях индуцированного двулучепреломления активного элемента приводит к частичной деполяризации лазерного излучения.

В настоящей работе разработана высокочувствительная система фоторегистрации для лазерных экспериментов типа «возбуждение—зондирование», реализующая технику синхронного усиления с двойной модуляцией на высокой  $f_0$  и низкой  $f_1 \sim 1$  кГц частотах. Система фоторегистрации работает на фиксированной частоте  $f_0 = 6.2$  МГц 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  $\delta P/P \sim 5 \times 10^{-7} 1/\sqrt{\Gamma\text{ц}}$ , которая определяется дробовыми шумами фототока на частоте детектирования  $f_0$ . Разработанная техника применена с пикосекундным  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  лазером в экспериментах по оптоакустической (Глава 4) и поляризационной спектроскопии с высоким временным разрешением (Глава 5).

Для проведения оптоакустических экспериментов, описанных в Главе 4, была создана пикосекундная установка, реализующая фотодифракционный метод измерений малых смещений поверхности образца. Установка собрана на основе пикосекундного непрерывно-накачиваемого  $\text{YAG:Nd}^{3+}$  лазера, работающего в режиме активной синхронизации мод и разработанной нами радиочастотной системы регистрации, она позволяет проводить измерения смещения поверхности образцов на уровне 0.1 пм с временным разрешением  $\simeq 100$  пс. Существенно, что в данной установке возбуждение и зондирование акустических импульсов проводится с разных сторон образца (см. рис. 2), что дает возможность исключить оптическое взаимодействие пучков возбуждения и зондирования в образце. Достигнутый уровень чувствительности ограничивался дробовыми шумами фототока пробного пучка, что позволило нам измерять *профиль* субнаносекундных акустических импульсов с высоким соотношением сигнал—шум.

Далее описаны схемы и аппаратура поляриметрии, позволяющие 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 и временным

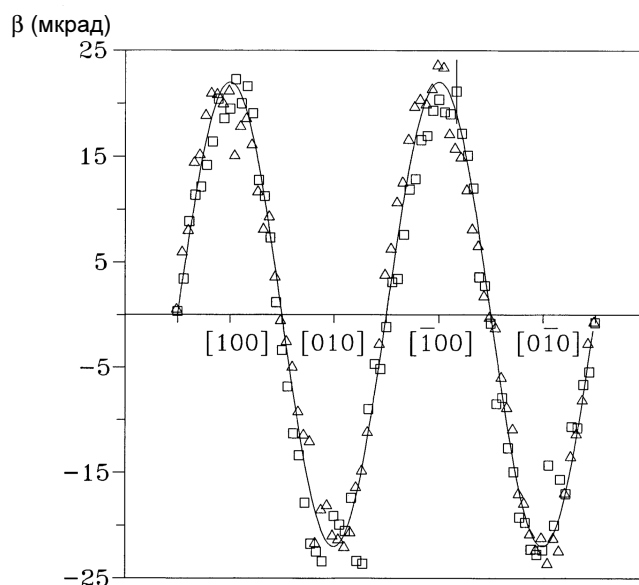


Рис. 1. Зависимость угла  $\beta$  от ориентации азимута поляризации пробного и возбуждающего пучков относительно осей симметрии GaAs; интенсивность возбуждения  $50 \text{ МВт/см}^2$ , длительность импульсов  $\simeq 50 \text{ пс}$ , длины волн возбуждения и зондирования  $532 \text{ нм}$ . Измерения проведены при повороте образца в его плоскости;  $\square$  и  $\triangle$  отвечают возбуждению противоположных граней кристалла — после его поворота на угол  $180^\circ$  вокруг направления поляризаций пучков возбуждения и зондирования.

разрешением в пикосекундном и миллисекундном диапазоне для ряда длин волн видимого и ближнего ИК диапазона.

В заключительной части второй главы изложена техника спектроскопии фотоиндуцированного поглощения и электропоглощения, дающая возможность измерять относительные изменения спектра пропускания образцов в видимом и ближнем ИК диапазоне на уровне до  $10^{-6}$  и спектральным разрешением  $\sim 1 \text{ нм}$ , вызванных фотовозбуждением образца или приложением к нему постоянного электрического поля.

В третьей главе представлены результаты исследований поляризационного эффекта при нормальном отражении от полупроводникового монокристалла GaAs методом «возбуждение—зондирование» с пикосекундным временным разрешением. Существенно, что GaAs в линейной оптике — изотропный и негиротропный кристалл. Было обнаружено, что азимут поляризации пробного пучка при отражении от фотовозбужденного GaAs поворачивается, причем угол поворота  $\beta$  имеет характерную зависимость от ориентации образца (рис. 1). Время жизни поляризационного эффекта составляет  $\simeq 300 \text{ пс}$ , что соответствует времени жизни фотовозбужденной электронно-дырочной плазмы (ЭДП) у поверхности GaAs плотностью  $\simeq 1 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . В работе проанализированы возможные механизмы наблюдаемого поляризационного эффекта, основное внима-

ние уделено модели нелокального отклика и электрооптическому эффекту во «встроенном» приповерхностном поле GaAs, которое экранируется фотовозбужденной ЭДП. Показано, что последний эффект объясняет экспериментальные данные наиболее адекватным образом.

Четвертая глава посвящена лазерной гиперзвуковой спектроскопии полупроводников, где представлены оригинальные данные по измерению и анализу профилей субнаносекундных акустических импульсов в монокристаллах Ge, Si и GaAs. Вначале главы дан обзор основных достижений и проблем пикосекундной оптоакустики, затем подробно обсуждаются работы, посвященные различным методам диагностики динамики движения фотовозбужденной ЭДП в полупроводниках. Проанализирована возможность диагностики расширения ЭДП оптоакустическим методом, что позволяет оценить параметры фотовозбужденной ЭДП, например коэффициент амбиполярной диффузии. Существенно, что этот метод чувствителен к отличию скорости движения фронта концентрации ЭДП от скорости продольного звука, позволяя анализировать вопрос о возможности сверхзвукового движения коллектива электронов и дырок. Отметим, что связь динамики ЭДП и упругого отклика возникает благодаря электронно-деформационному механизму возбуждения звука, который может быть существенно более эффективным в неполярных полупроводниках, чем универсальный термоупругий механизм.

Далее представлена известная модель возбуждения звука по электронно-деформационному и термоупругому механизмам, сформулированная для наших экспериментальных условий: длительность фотовозбуждения  $\sim 100$  пс, одномерная геометрия возбуждения звука и т.д. Рассчитаны спектры и профили импульсов гиперзвука, учтены эффекты дифракции и поглощения.

Основная часть экспериментов была выполнена с образцами в виде клинообразных пластин из нелегированных монокристаллов Ge, Si или GaAs по схеме, показанной на рис. 2. На рис. 3а показаны нормированные на амплитуду первого максимума акустические импульсы, прошедшие путь длиной  $z=110$ ,  $550$  и  $\simeq 1800$  мкм. 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 появляется еще одна положительная фаза и импульс несколько длиннее  $\simeq 1$  нс (рис. 3б). При этом длительность фронта импульсов была  $\simeq 250$  пс (по уровню  $1/e$ ) и почти не зависела от длины пути распространения. Соответствующие спектры, полученные с помощью быстрого преобразования Фурье, приведены на рис. 3б. На больших длинах распространения

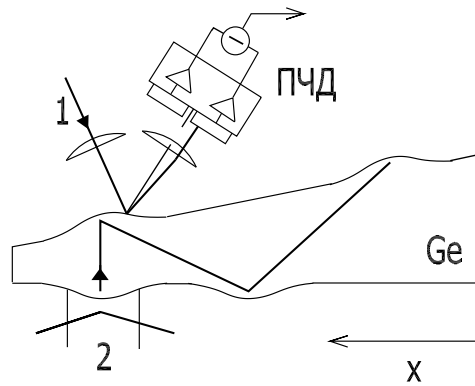


Рис. 2. Геометрия эксперимента с клиновидными образцами (угол клина  $1.5\text{--}3^\circ$ ). Пучок возбуждения (2) генерирует акустический импульс, распространяющийся в образце, профиль и временное положение которого измеряются с помощью пучка зондирования (1), используя фотодефлекционную методику и позиционно-чувствительный детектор (ПЧД). Перемещение клина вдоль оси  $X$  позволяет измерять профили акустических импульсов при различных длинах распространения.

( $z > 1$  мм) акустический импульс существенным образом изменялся: его амплитуда заметно уменьшалась, длительность увеличивалась (рис. 3а), а спектр сужался (рис. 3б). 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. 3б: поглощение ослабляло высокочастотные компоненты спектра, а дифракция — низкочастотные. Из профилей экспериментальных импульсов был получен коэффициент поглощения звука в Ge, составивший  $\simeq 4.5 \text{ см}^{-1} \text{ ГГц}^{-2}$ , что согласуется со справочным значением.

Поскольку профили лазерно-возбуждаемых акустических импульсов могут быть весьма чувствительны к глубине поглощения света, был проведен сравнительный эксперимент по регистрации импульсов гиперзвука на двух длинах волн возбуждения  $\lambda_1 = 1064$  и  $\lambda_2 = 532$  нм. Полученные профили оказались 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  $\alpha^{-1}(\lambda_1) \gg \alpha^{-1}(\lambda_2)$  ( $\alpha$  — коэффициент поглощения). Действительно, глубина термодиффузии за время возбуждения  $\tau_L \simeq 100$  пс  $L_T = (\chi\tau_L)^{1/2} \simeq 0.1$  мкм ( $\chi$  — коэффициент термодиффузии), при этом глубина диффузии ЭДП на порядок величины выше  $L_N = (D\tau_L)^{1/2} \simeq 1$  мкм ( $D$  — коэффициент амбиполярной диффузии), причем  $L_N \simeq \alpha^{-1}(\lambda_1)$ . Следовательно, области локализации фотовозбужденной ЭДП для возбуждения на  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  на временах  $\sim \tau_L$



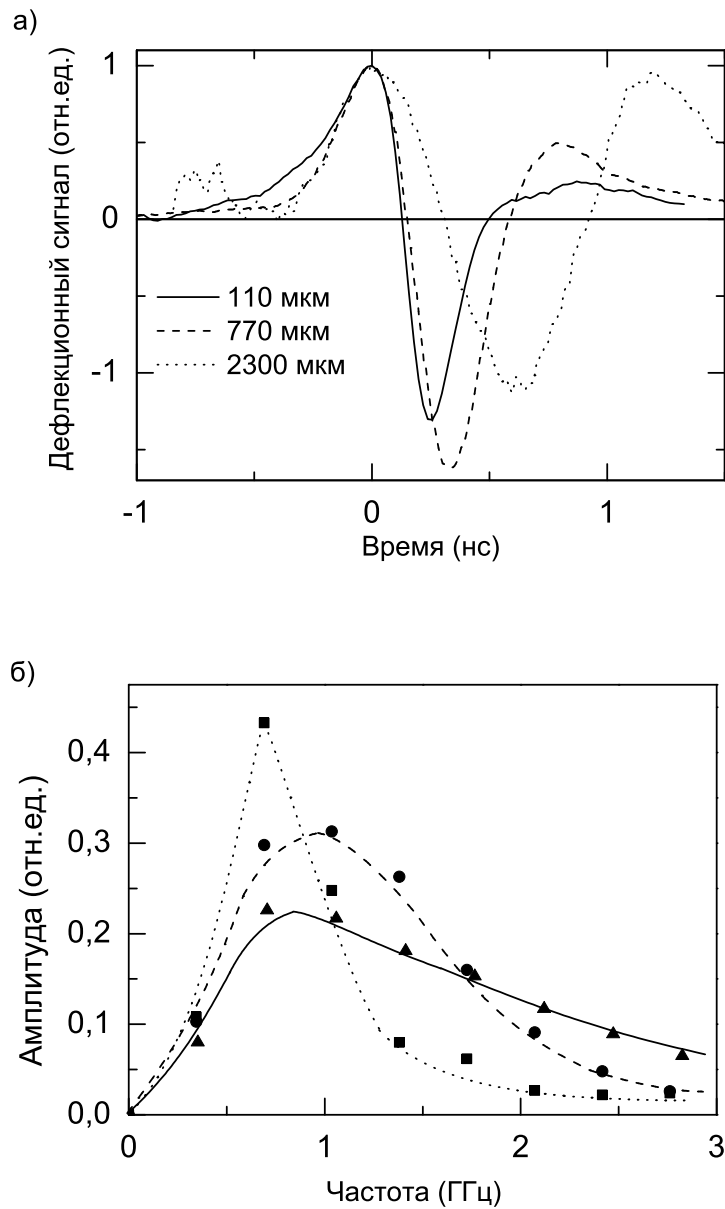


Рис. 3. Акустические импульсы (а) и их фурье-спектры (б) при  $z=110$ , 550 и  $\approx 1800$  мкм, длина волны возбуждения 1064 нм, размер пучка возбуждения на поверхности  $\approx 50$  мкм. Характерные смещения поверхности составляли 5–10 нм. Линии на спектрах (б) приведены для удобства представления.

примерно одинаковы, а области нагрева, задаваемые максимальной из длин ( $L_T, \alpha^{-1}$ ), сильно отличаются. Таким образом, мы заключаем, что *основной вклад в формирование импульсов гиперзвука на  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  дает электронно-деформационный механизм*. Также был проведен отдельный эксперимент с образцом Ge, покрытым пленкой Al, что позволило непосредственно сравнить эффективности термоупругого и электронно-деформационного механизмов в Ge. Показано, что электронно-деформационный механизм в Ge при возбуждении на длине волны 1064 нм на порядок величины эффективнее термоупругого по амплитуде.

Эффекты распространения импульса гиперзвука могут изменять его профиль, поэтому был выполнен эксперимент по детектированию импульсов гиперзвука вблизи области фотовозбуждения. Поскольку при измерениях на фотовозбужденной поверхности Ge дефлекционный сигнал следовал динамике фотоиндуцированного отражения, а не динамике смещения поверхности, были приготовлены образцы Ge с напыленными на них дихроичными диэлектрическими зеркалами, пропускающими пучок возбуждения ( $\lambda=1064$  нм) и отражающими пучок зондирования ( $\lambda=532$  нм). Было получено, что фотодефлекционный сигнал в таких образцах отвечает однополярным импульсам гиперзвука (ср. с рис. 3а). В работе обсуждаются особенности возбуждения и детектирования импульсов гиперзвука в образцах зеркало–Ge, связанные с интерференцией света и звука в многослойном диэлектрическом зеркале.

Далее был исследован оптоакустический отклик пластины Ge толщиной 60 мкм при приложении постоянного электрического поля  $\sim 100$  В/см. Обнаружено, что оно приводит к временному смещению импульса гиперзвука на  $\simeq 200$  пс. 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.

В диссертации также приведены результаты исследований возбуждения и распространения импульсов гиперзвука в образцах монокристаллического Si и GaAs.

Заключительная часть Главы 4 посвящена анализу экспериментальных результатов и их сопоставлению с используемой моделью возбуждения и распространения гиперзвука. Показано, что электронно-деформационная модель хорошо описывает фронты экспериментальных импульсов в Ge. Однако расчетные спады импульсов гиперзвука получаются

существенно более медленные, чем в эксперименте. Возможные причины такого рассогласования подробно обсуждаются в диссертационной работе; предполагается, что отличие модели и эксперимента связано с наличием субмикронного переходного слоя у поверхности Ge с акустическим импедансом, отличным от объемного. Показано, что за фронты импульсов гиперзвука в Ge отвечает диффузия фотовозбужденной ЭДП с коэффициентом, соответствующим справочному значению. Сделан вывод, что в Ge в течении  $\sim 200$  пс с момента фотовозбуждения реализуется сверхзвуковой режим диффузии фотоиндуцированной ЭДП.

В пятой главе представлены результаты исследований нанополиацетилена (НПА) методами нелинейной спектроскопии. Вначале приведены наиболее важные свойства полиацетиленов и изучаемых образцов, затем представлен обзор исследований НПА методами спектроскопии фотоиндуцированного поглощения (ФИП) и электропоглощения (ЭП), использованных в настоящей работе. Далее изложены оригинальные результаты, полученные методами спектроскопии ФИП и поляриметрии, в том числе с временным разрешением в фемто и пикосекундном диапазонах, а также методами спектроскопии ЭП и комбинационного рассеяния света (КРС).

НПА представляет собой глобулы ПА с типичным размером  $\sim 100$  Å, находящиеся в матрице из поливинилбутираля (ПВБ) с весовой концентраций  $\sim 2\%$  (пленки) или в композиции бутанол–ПВБ (растворы). Исследовались растворы и пленки толщиной в диапазоне 1–50 мкм, политые на стеклянные или сапфировые подложки.

Характерный спектр ФИП пленки НПА показан на рис. 4. Проведенная идентификация полос ФИП, основанная на анализе литературных данных и исследованных зависимостей сигналов ФИП от температуры, частоты модуляции и интенсивности возбуждения, показала, что полоса на 1.6 эВ связана с нейтральными долгоживущими состояниями в транс-ПА, а полосы на 1.7 и 1.85 эВ обусловлены температурной модуляцией положения края поглощения НПА. Существенно, что в спектрах ФИП транс-НПА отсутствовала низкочастотная полоса ( $\Delta T/T < 10^{-5}$ ) с энергией ниже 1 эВ, индуцированная заряженными возбуждениями, что всегда наблюдалось в других известных типах ПА. В настоящей работе показано, что нейтральное состояние имеет минимальную энергию возбуждения в транс-ПА. Вместе с тем, можно утверждать, что наблюдающиеся в других типах ПА заряженные состояния образуются на дефектах и они не связаны с собственными состояниями цепей транс-ПА. Действительно, в первых образцах НПА, имеющих более высокое

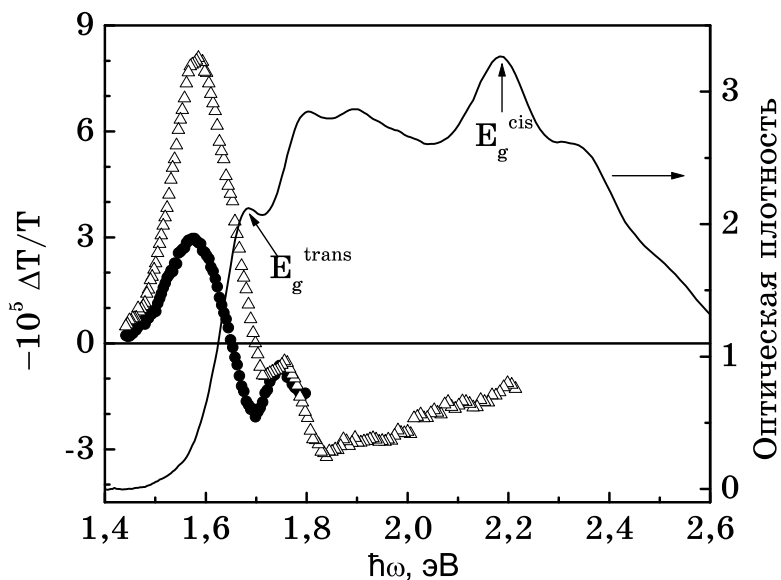


Рис. 4. Спектры ФИП при лазерном возбуждении с энергией фотона 2.81 эВ ( $\Delta$ ) и 1.96 эВ ( $\bullet$ ), интенсивностях возбуждения  $\simeq 0.2$  и  $0.6 \text{ Вт/см}^2$ , соответственно, частоте модуляции 140 Гц и комнатной температуре. Сплошной линией показан спектр линейного поглощения, на котором отмечены бесфонные пики поглощения транс и цис-изомеров НПА.

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.

Спектр фотовозбуждения полосы ФИП нейтральных состояний НПА показывает, что эффективность генерации нейтральных долгоживущих состояний  $\varepsilon$  в цепях транс-ПА резко нарастает с энергией фотона возбуждения (рис. 5). В работе предложена интерпретация такого возрастания, согласно которой энергия фотона выше края оптического поглощения транс-ПА вкладывается в возбуждение колебательной подсистемы, приводя к резкому увеличению вероятности релаксации цепи в деформированное нейтральное состояние с большим временем жизни.

Динамика возникновения и релаксации полосы ФИП нейтральных состояний в транс-НПА была исследована с помощью фемтосекундного титан-сапфирового лазера: вторая гармоника его излучения (3.1 эВ) использовалась в канале возбуждения, а излучение на основной частоте (1.55 эВ) — в пробном канале (рис. 6). Время нарастания сигнала было  $\approx 0.2 \text{ пс}$ , что примерно в два раза больше времени нарастания кросс-корреляционной функции импульсов возбуждения и зондирова-

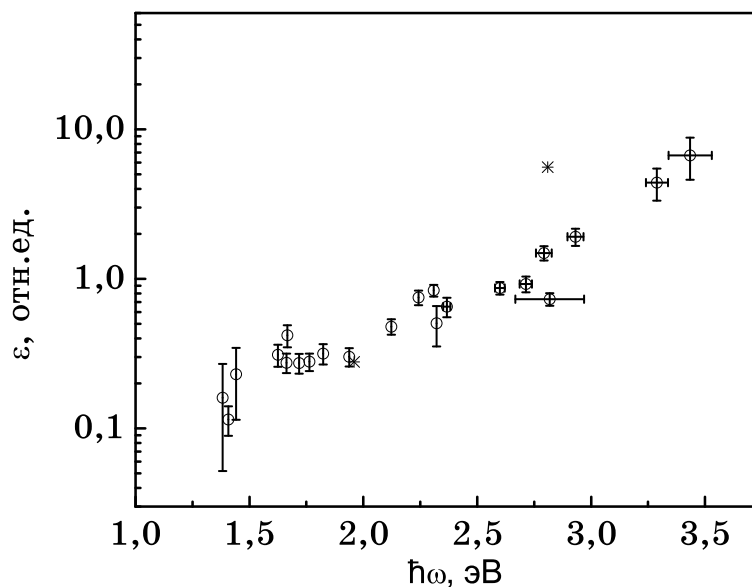


Рис. 5. Зависимость эффективности возбуждения полосы ФИП на 1.6 эВ в расчете на поглощенный фотон возбуждения от его энергии (спектр фотовозбуждения), температура  $\simeq 85$  К. Две точки (\*) соответствуют данным рис. 4.

ния. Отметим, что время установления в несколько сотен фемтосекунд было измерено для других известных типов ПА. Показано, что в транс-НПА произведение квантовой эффективности формирования нейтрального состояния на сечение поглощения из этого состояния падает в  $\approx 300$  раз при переходе от субпикосекундной временной шкалы к микросекундной.

Делокализация  $\pi$ -электронов вдоль сопряженных цепей ведет к сильной анизотропии их оптических и электронных свойств, поэтому можно ожидать, что отклик фотовозбужденных цепей будет также анизотропен. В работе проведено исследование поляризационного отклика фотовозбужденного НПА во временных диапазонах 0.1–10 пс, 0.1–3 нс и на миллисекундной временной шкале развитым в настоящей работе методом высокочувствительной поляриметрии. Схема поляриметра приведена на рис. 7, а характерные сигналы на выходе поляриметра для возбуждения на длине волны 633 нм показаны на рис. 8. Сигналы слева и справа от положения затемнения поляриметра ( $\beta=0$ ) имеют разные знаки (рис. 8а), указывая, что основной вклад в поляризационный сигнал связан с поворотом азимута поляризации пробного пучка. Из угловой зависимости сигналов поляриметра рис. 8б следует, что наблюдаемый сигнал обусловлен в основном фотоиндуцированным дихроизмом. Из величины угла поворота поляризации получен параметр анизотропии

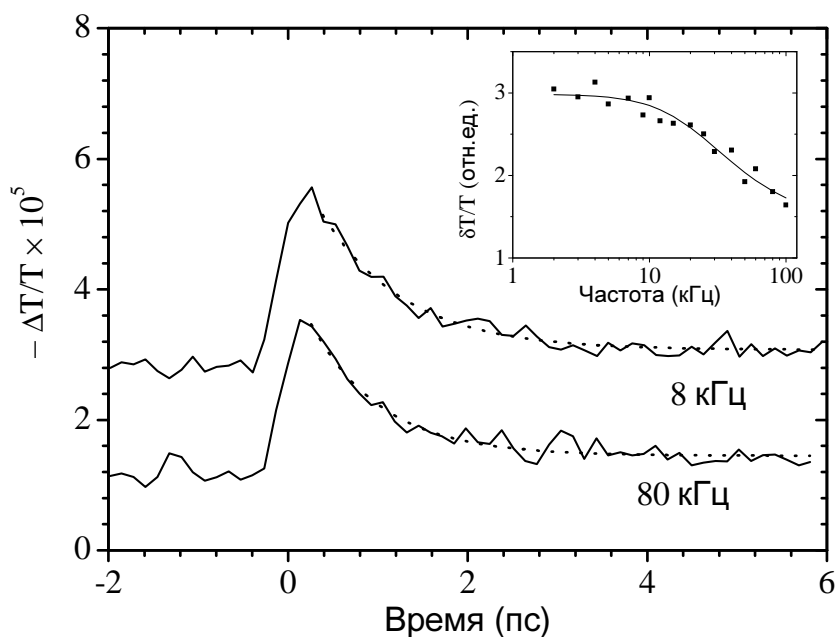


Рис. 6. Модуль сигнала ФИП на 1.55 эВ как функция времени задержки между импульсами зондирования и возбуждения для двух частот модуляции. Экспоненциальные кинетики с временными константами 0.9 и 0.8 пс показаны пунктирными линиями для частот модуляции 8 и 80 кГц, соответственно. На вставке показан модуль сигнала ФИП на 1.55 эВ как функция частоты модуляции, сплошная линия соответствует мономолекулярной кинетике с характерным временем 7 мкс.

$\mu \simeq 0.6$ , характеризующий отношение коэффициентов поглощения поперек и вдоль цепи транс-НПА в фотоиндуцированном состоянии. Отметим, что для переходов из основного электронного состояния транс-НПА  $\mu \ll 1$ , что следует из данных спектроскопии ЭП (см. ниже). Разумно связать более слабую анизотропию в фотовозбужденном состоянии со существенно меньшей степенью делокализации  $\pi$ -электронов вдоль полимерной цепи, чем в основном. Вместе с тем, проведенные в данной работе время-разрешенные поляризационные измерения дают  $\mu \ll 1$ , что указывает на высокую степень делокализации  $\pi$ -электронов на временных шкалах 0.1–10 пс и 0.1–3 нс.

В работе проведено исследование пленок НПА методом спектроскопии ЭП. Исследованы спектры ЭП для различных температур, ориентаций поляризаций приложенного и зондирующего поля и других условий. Показано, что спектр ЭП следует второй производной спектра оптического поглощения НПА (рис. 9), причем ЭП может быть адекватно описано с помощью тензора нелинейно-оптической восприимчивости  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, 0, 0)$ . Разработана модель квадратичного эффекта Штарка для centrosymmetric трехуровневой системы, объясняющая преобладание второй производной в спектре ЭП как проявление штарковского

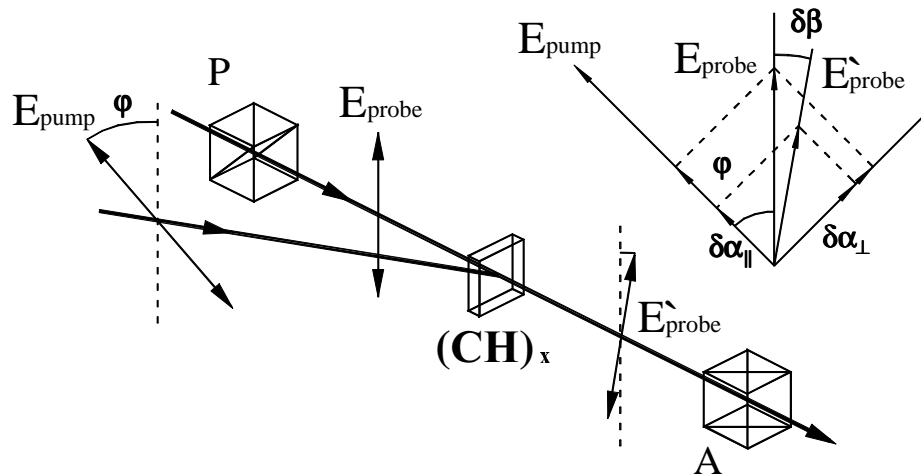


Рис. 7. Схема поляриметра.  $P$  — призма—поляризатор,  $A$  — призма—анализатор,  $E_{pump}$ ,  $E_{probe}$  — поляризации пучков возбуждения и зондирования,  $\delta\beta = \angle(E_{probe}, E'_{probe})$  — угол поворота поляризации пучка зондирования после взаимодействия с образцом НПА. На вставке указаны вектора взаимодействующих полей; величины ФИП и дихроизма сильно увеличены.

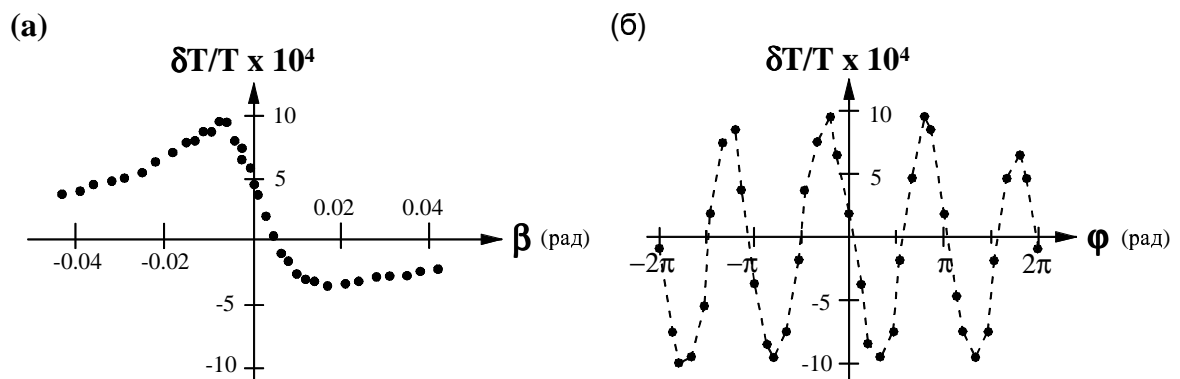


Рис. 8. Зависимость сигнала пропускания поляриметра с пленкой НПА от: (а) — угла отстройки анализатора от положения затемнения  $\beta$  при  $|\phi| = \pi/4$ ; (б) — угла между поляризациями пучков возбуждения и зондирования  $\phi$  при  $\beta \approx -0.01$  рад. Поляризация пучка возбуждения менялась с помощью волновой пластинки  $\lambda/2$ .

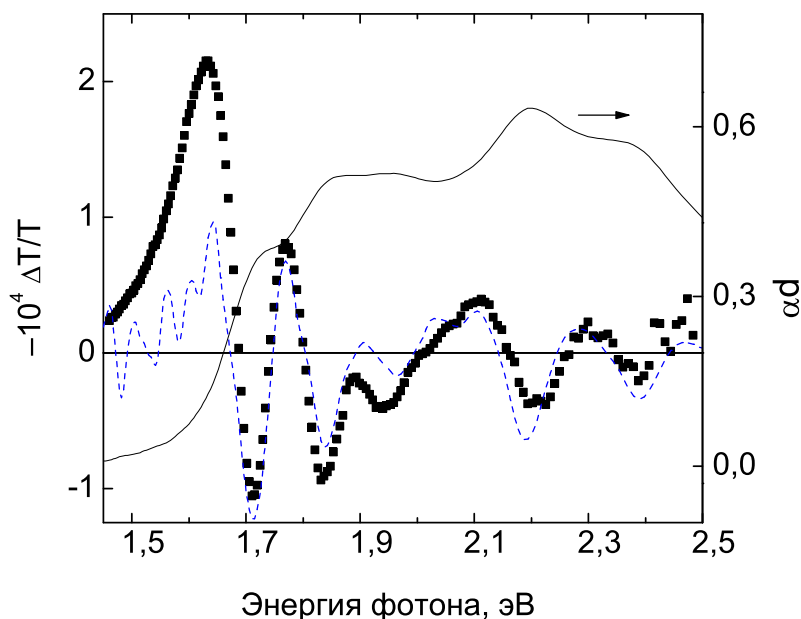


Рис. 9. Спектр электропоглощения пленки НПА при комнатной температуре (точки); амплитуда электрического поля 50 кВ/см, частота 400 Гц. Сплошная линия — спектр поглощения пленки, штрихи — вторая производная спектра поглощения.

уширения. Показано, что спектру ЭП в виде второй производной отвечают вырожденные возбужденные состояния противоположной симметрии, связанные дипольным моментом перехода  $\sim 20$  Д. В модели учтены неоднородное уширение и колебательная структура электронных состояний.

Взаимодействие  $\pi$ -электронов с движениями остова полимерной цепи в транс-НПА оказалось весьма чувствительно к температуре, приводя к обратимой перестройке электронно-решеточной конфигурации транс-НПА. Исследования спектров поглощения и КРС растворов НПА при охлаждении от 300 до 190 К показали, что помимо известных красных сдвигов оптической щели и колебательных частот происходят качественные изменения в вибронной структуре оптического спектра поглощения и на полосе КРС колебаний С=C связей возникает выраженное низкочастотное плечо.

В диссертационной работе проведены измерения величины абсолютного сечения спонтанного КРС на валентных углерод-углеродных колебаниях транс-НПА при длине волны возбуждения 514 нм. Из проведенных измерений следует, что углерод-углеродные связи в структуре транс-НПА рассеивают свет на несколько порядков величины более эффективно, чем в структуре алмаза. Показано, что наблюдаемые высо-



кие сечения КРС нельзя отнести только на счет эффектов резонансного КРС.

Основные особенности спектров КРС в НПА заключаются в том, что при возбуждении образцов светом с длиной волны  $\nu$  в *полосе прозрачности* наблюдается: неожиданно высокое сечение КРС; длинная последовательность интенсивных обертонов и комбинационных частот линий C—C 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. Такие особенности выходят за рамки общепринятой теории спонтанного КРС. В диссертационной работе представлена качественная модель когерентных электронно-решеточных колебаний в упорядоченных цепях транс-ПА, объясняющая данные экспериментов. Основное в данной модели — предположение о существовании когерентной моды — коллективного возбуждения нелинейно связанных парциальных валентных СС колебаний. Мы полагаем, что когерентная мода включает в себя большое количество СС связей в наночастице ПА. Синфазная область когерентной моды отвечает оптическому фону 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 возрасти с длиной цепи, поскольку она пропорциональна квадрату суммы амплитуд рассеяния парциальных СС колебаний, которые синфазно складываются. В рамках предложенной модели рассмотрены также и другие особенности КРС в транс-НПА.

В конце данной главы приведены оценки нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$  НПА, полученные с помощью методов нелинейной спектроскопии, использованных в настоящей работе. Обсуждаются резонансные и нерезонансные значения, электронно-колебательный вклад и роль дефектов.

Основные **РЕЗУЛЬТАТЫ** диссертационной работы заключаются в следующем:

1. 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, из-

- менение эллиптичности и деполяризации) с чувствительностью к углу поворота азимут 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  $\simeq 100$  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  $\simeq 1$  нм, вызванные фотовозбуждением образца или приложенным к нему постоянным электрическим полем.
2. Развита методика 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  $10^8$ .
  - (в) Предложены новые неклассические состояния света: поляризационно-сжатый свет. В этих состояниях подавлены квантовые флуктуации в одной из измеряемых компонент — параметре Стокса, что дает принципиальную возможность реализовать чувствительность поляриметрии ниже стандартного квантового предела, связанного с пуассоновской статистикой фотонов.
3. Экспериментально исследован эффект поворота плоскости поляризации света при нормальном отражении от оптически возбужденного полупроводника симметрии  $\bar{4}3m$ : 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  $\cos 2\varphi$ , где  $\varphi$  — 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  $\sim 10$  мкрад, время жизни —  $\simeq 300$  пс. Показано, что наблюдаемый поляризационный эффект связан с фотовозбужденной электронно-дырочной плазмой (ЭДП) плотностью  $10^{19}–10^{20}$  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  $\sim 100$  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/см $^2$ . Показано, что:

- (а) при поглощении пикосекундного оптического импульса и концентрации возбуждаемой ЭДП  $\sim 10^{18}$  см $^{-3}$  в монокристалле Ge электронно-деформационный механизм возбуждения звука на порядок величины более эффективный, чем термоупругий (по амплитуде);
- (б) из профиля гиперзвукового импульса можно получить оценку коэффициента диффузии фотовозбужденной ЭДП и коэффициент затухания звука.

5. Впервые показано, что фотовозбуждение транс-напополиацетилена (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  $\sim 1.6$  эВ с характерными зависимостями от частоты модуляции (0.01–100 кГц) пучка возбуждения

мощностью до  $0.5 \text{ Вт/см}^2$  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 возростала 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 ( $\tau \simeq 1 \text{ пс}$ ) и микросекундной временных шкалах ( $\tau \simeq 10 \text{ мкс}$  при 300 К и  $\simeq 100 \text{ мкс}$  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  $\approx 300$  раз при переходе от субпикосекундной временной 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  $\simeq 0.6:1$ . Получены оценки на 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  $\pi$ -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  $\Delta$  к однородной ширине линии  $\Gamma$  определяет профиль спектра ЭП, так при  $\Delta/\Gamma > 1$  он приблизительно пропорционален первой производной (штарковский сдвиг), а при  $\Delta/\Gamma < 1$  — 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  $\simeq 90$  и 300 К и напряженности приложенного электрического поля до 50 кВ/см, а также для скрещенных и параллельных поляризацій 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 между этими состояниями составляет  $\approx 20$  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 соотношение 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** диссертационной работы заключаются в следующем:

1. 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  $\pi$ -сопряженной системы с сильным электронно-колебательным взаимодействием.

2. 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.
3. Разработанный метод высокочувствительной поляриметрии позволяет измерять параметры слабой анизотропии фотоиндуцированного оптического отклика макроскопически изотропных образцов сопряженных полимеров и получать оценки степени делокализации фотовозбужденных  $\pi$ -электронов.
4. Развита модель квадратичного эффекта Штарка, связывающая спектр электропоглощения с производными спектра оптического поглощения, выступает ценным инструментом для анализа спектра состояний  $\pi$ -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.
6. Время-разрешенная отражательная поляризационная спектроскопия по методу «возбуждение—зондирование» может служить эффективным инструментом для исследования анизотропных свойств приповерхностных слоев полупроводников.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. 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.
2. 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.
3. 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.
  4. 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.
  5. Чигарев Н. В., Паращук Д. Ю. Субнаносекундный оптоакустический отклик германия в постоянном электрическом поле // *Квантовая электроника.* — 2002. — Т. 32, № 1. — С. 76–78.
  6. 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.
  7. Ruilova-Zavgorodniy V. A., Chigarev N. V., Paraschuk D. Yu. Highly sensitive polarimetry. // *Proc. SPIE.* — 2002. — Vol. 4750. — Pp. 141–147.
  8. 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.
  9. Chigarev N. V., Paraschuk D. Yu. Laser hypersound spectroscopy in Si and GaAs. // *Proc. SPIE.* — 2002. — Vol. 4749. — Pp. 167–171.
  10. 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.
  11. 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.

12. *Паращук Д. Ю., Кобрянский В. М.* Синхронные электронно-ядерные колебания в  $\pi$ -сопряженной цепи нанополиацетилена // *Письма в ЖЭТФ*. — 2001. — Т. 73, № 3. — С. 171–175.
13. *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.
14. *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.
15. *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.
16. *Руилова-Завгородний В. А., Паращук Д. Ю., Кобрянский В. М.* Локализация долгоживущих состояний в транс-полиацетиле: зондирование методом фотоиндуцированной поляриметрии // *Письма в ЖЭТФ*. — 2000. — Т. 72, № 5. — С. 371–376.
17. *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.
18. *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.
19. *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.



20. 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.
21. Чигарев Н. В., Недопекин О. Ю., Пан Ю. С., Паращук Д. Ю. Радиочастотная техника синхронного приема в двойной модуляции для лазеров сверхкоротких импульсов // *ПТЭ*. — 1998. — Т. 41, № 4. — С. 111–115.
22. 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.
23. 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.
24. Paraschuk D. Yu., Kobryanskii V. M., Shchegolikhin A. N., Arnautov S. A. Thermochromism, Raman activity, and electroabsorption in highly ordered *trans*- and *cis*-polyacetylene. // *Synth. Met.* — 1997. — Vol. 84, no. 1-3. — Pp. 371–372.
25. 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.
26. 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.
27. Paraschuk D. Yu., Kulakov T. A., Rokitskii R. I., Kobryanskii V. M. Photoinduced and electroabsorption spectroscopy studies of a highly stable form of *trans*-polyacetylene. // *Proc. SPIE*. — 1996. — Vol. 2801. — Pp. 235–238.
28. 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.
29. *Laptev G. D., Chigarev N. V., Golovnin I. V., Paraschuk D. Yu.* Depolarization degree of diode-pumped single frequency monolithic ring Nd<sup>3+</sup>:YAG laser. // *Proc. SPIE.* — 1996. — Vol. 2799. — Pp. 397–399.
30. *Паращук Д. Ю., Лантев 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.
31. *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.
32. *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.
33. *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.
34. *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.
35. *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.
36. *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.
37. *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.
38. 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.
39. Paraschuk D. Yu., Zheludev N. I., Gusev V. E. Physical mechanisms of light-induced polarization effects 'on reflection' in GaAs. // *Proc. SPIE.* — 1993. — Vol. 1856. — Pp. 220–228.
40. 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.
41. Paraschuk D. Yu., Zaitseva N. P., Zheludev N. I. Nonlinear frequency converters as sources and detectors of polarized light with linear polarization degree of  $10^9$ . // *Proc. SPIE.* — 1992. — Vol. 1841. — Pp. 148–155.
42. 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.
43. Желудев Н. И., Паращук Д. Ю. Эффекты пространственной дисперсии первого порядка при отражении пикосекундных импульсов света от горячей электронно-дырочной плазмы арсенида галлия // *Обращение волнового фронта лазерного излучения в нелинейных средах.* / Под ред. А. С. Рубанова. — Минск, 1990. — С. 377–380.
44. 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.