

СПЕКТРОСКОПИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ И ПИКОСЕКУНДНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В F -ЦЕНТРАХ

*С.А.Ахманов, Р.Гадонас, Р.Данелюс,
В.Ф.Камалов, Н.И.Коротеев, А.С.Пискарскас,
Ю.П.Свирко*

С помощью пикосекундного абсорбционного спектрометра на основе перестраиваемых ПГС непосредственно измерены времена релаксации в возбужденных состояниях F -центров в кристалле KBr , обнаружена полоса поглощения из dna релаксированного возбужденного состояния, исследована кинетика связывания свободного электрона в F -центре.

1. Предметом настоящей статьи является изложение результатов экспериментальной работы, в которой впервые прослежена колебательная релаксация в возбужденном электронном состоянии F -центров. В экспериментах, выполненных с помощью пикосекундного абсорбционного спектрометра с многочастотным возбуждением и зондированием, обнаружена полоса поглощения из возбужденного электронного состояния и измерены времена колебательной релаксации в возбужденных электронных состояниях.

2. Создание лазеров на центрах окраски (ЦО) в щелочногаллоидных кристаллах (ЩГК) стимулировало интерес к их спектроскопическому исследованию. Новые возможности здесь открывают методы лазерной спектроскопии. В работе [1] с помощью техники модуляционной спектроскопии были обнаружены полосы поглощения из релаксированного возбужденного состояния (РВС) F_2^+ -центров в кристаллах KF и $NaCl$. В настоящей работе нами проведено исследование поглощения из РВС в простейшем электронном дефекте ЩГК – F -центре. Использование пикосекундных перестраиваемых лазеров позволило измерить время релаксации F -центра в РВС как из высших электронных термов, так и внутри первого возбужденного состояния.

3. Эксперименты проводились по методу зондирования с предварительным возбуждением на пикосекундном абсорбционном спектрометре [2]. Измерялось изменение оптической плотности ΔD кристалла, вызванное изменением населенностей F -центров под действием возбуждающего излучения.

Использованный нами метод состоит в создании неравновесной населенности возбужденных состояний F -центров с помощью коротких (длительностью 15...20 псек) импульсов накачки в полосе поглощения и наблюдении релаксации этой "избыточной" населенности к равновесному состоянию. Мы исследовали зависимость изменения поглощения пробного импульса с перестраиваемой длиной волны λ_{Π} от длины волны возбуждающего импульса, $\lambda_{\text{В}}$, и временной задержки Δ между возбуждающим и пробным импульсами.

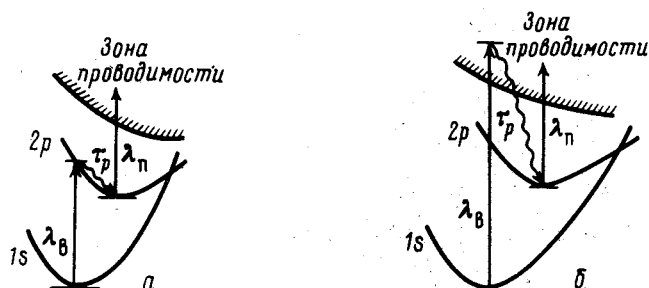


Рис. 1. Схематическое изображение энергетической структуры F -центров и проведенных экспериментов по измерению времени релаксации τ_p в релаксированное возбужденное состояние (РВС): a — частота возбуждающего излучения попадает в полосу поглощения перехода $1s - 2p$; b — возбуждающее излучение переводит центры в высшие электронные состояния, лежащие в зоне проводимости кристалла

В качестве возбуждающего использовалось излучение пикосекундного параметрического генератора света (ППГС) на кристаллах KDP , который накачивался гармониками задающего генератора на АИГ: Nd^{3+} с пассивной синхронизацией мод. Пробным служило излучение второго ППГС на кристалле $LiNbO_3$ с температурной перестройкой длины волны генерации. Длительность возбуждающего и пробного излучений составляла $\tau_{\text{и}} = 15 \dots 20$ псек, спектральная ширина излучений $\Delta\nu = 5 \text{ см}^{-1}$.

В первой серии экспериментов были исследованы спектры изменения поглощения пробной волны при различных временных задержках между возбуждающим и пробным импульсами. Во второй (рис. 1, a) серии мы изучали временную зависимость поглощения пробной волны в нескольких фиксированных точках наведенной полосы поглощения, при возбуждении в основную полосу поглощения F -центра. В третьей серии (рис. 1, b) возбуждение осуществлялось ультрафиолетовым излучением, переводящим F -центры в высшие электронные состояния. Наконец, в четвертой мы наблюдали кинетику ΔD в случае, когда возбуждающее и пробное излучения попадали в основную полосу поглощения и перестраивались по ней.

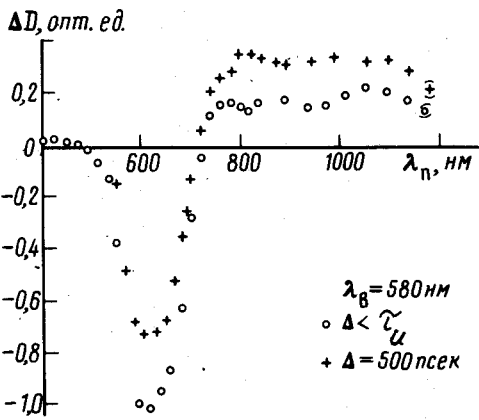


Рис. 2. Спектр изменения оптической плотности ΔD кристалла KBr с F -центрами при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_B = 580$ нм. Временная задержка $\Delta < \tau_{II}$ (кружки), $\Delta = 500$ псек (крестики). $\Delta D = \lg(W_0/W_1)$, где W_0, W_1 — энергии пробного импульса, прошедшего сквозь образец при наличии и в отсутствие возбуждающего излучения, соответственно

4. На рис. 2 представлен спектр изменения оптической плотности KBr с F -центрами (концентрация $N_F = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, измерения проводились при комнатной температуре) при возбуждении излучением с длиной волны $\lambda_B = 580$ нм. Мы наблюдали уменьшение поглощения пробного излучения ($\Delta D < 0$) в спектральном диапазоне полосы поглощения (500... 700 нм), что обусловлено уменьшением населенности F -центров в основном состоянии под действием возбуждающего излучения, т. е. "просветлением" основной полосы. Появление новой полосы поглощения в спектральном диапазоне 700... 1200 нм ($\Delta D > 0$) мы связываем с наведением излучением накачки поглощения из возбужденного электронного состояния (см. рис. 1, а). В отсутствие накачки указанный спектральный диапазон был прозрачен для пробного излучения. На рис. 2 приведены экспериментальные результаты при малых ($\Delta < \tau_{II}$) и больших ($\Delta = 500$ псек) временных задержках между возбуждающим и пробным импульсами. Наблюдается уменьшение просветления F -полосы поглощения при увеличении Δ , а поглощение из РВС при этом увеличивается (накопление населенности на дне возбужденного электронного состояния).

Детальное изучение зависимости поглощения из РВС от Δ было проведено для различных длин волн возбуждающего и пробного излучений. На рис. 3, а приведены результаты экспериментов, соответствующих диаграммам рис. 1, а, б. В первом случае (зависимость 1 на рис. 3, а, $\lambda_B = 580$ нм, $\lambda_{II} = 800$ нм) возбуждающее излучение попадает в основную полосу поглощения F -центров в KBr . Сплошная кривая здесь — расчет $\Delta D(\Delta)$ в рамках трехуровневой модели с учетом небольшой задержки за счет релаксации внутри возбужденного электронного состояния F -центра (см. рис. 1, а) при $\tau_p = 10$ псек. С учетом ошибки эксперимента можно сделать вывод о том, что время релаксации внутри первого возбужденного электронного состояния (при данной длине волны возбуждения) составляет $10 \pm 2,5$ псек.

Во втором случае (зависимость 2 на рис. 3, а, $\lambda_B = 355$ нм, $\lambda_{II} = 800$ нм) возбуждающее излучение переводит F -центры в зону проводимости. Отметим прежде всего сам факт существования поглощения из РВС при возбуждении F -центра в высшие состояния. Это свидетельствует о существовании канала релаксации из высших в первое возбужденное сос-

тояние (см. рис. 1, б). Время этого процесса, определенное в рамках трехуровневого приближения, составляет 45 ± 5 псек.

В заключительной серии экспериментов мы провели детальное изучение зависимости просветления основной полосы поглощения от временной задержки Δ . Длины волн возбуждающего и пробного излучения варьировались в диапазоне 500... 700 нм. Кинетика $\Delta D(\Delta)$ для $\lambda_B = 500$ нм, $\lambda_{II} = 580$ нм приведена на рис. 3, б. Передний фронт ($0 < \Delta < 30$ псек) зависимости $\Delta D(\Delta)$ обусловлен уменьшением населенности в основном и увеличением ее в возбужденном состояниях F -центра. В интервале $30 < \Delta < 100$ псек наблюдается уменьшение просветления, которое мы связываем с колебательной релаксацией к РВС. Затем $\Delta D(\Delta)$ выходит на плато (наносекундная релаксация из РВС в основное электронное состояние).

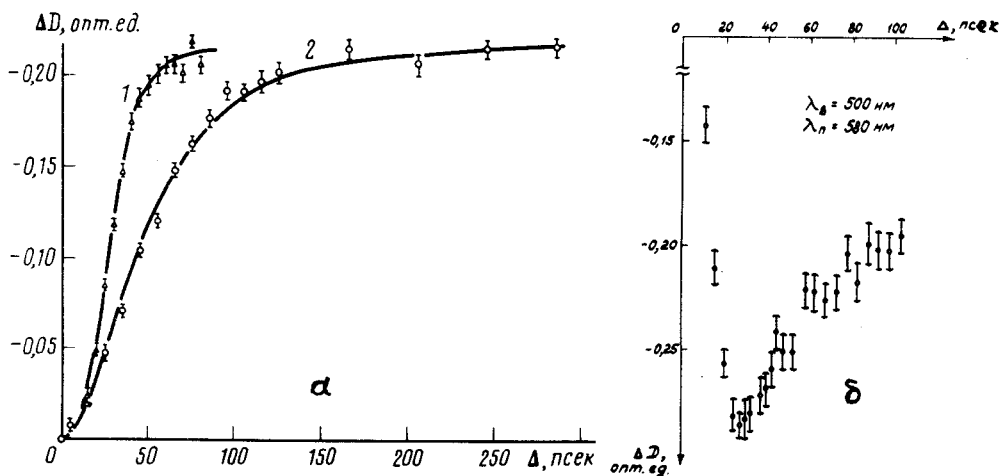


Рис. 3. Кинетика изменения поглощения пробного излучения, $\lambda_{II} = 800$ нм: а — зависимости поглощения из РВС от Δ , $\lambda_B = 580$ нм, зависимость 1; $\lambda_B = 355$ нм, зависимость 2; б — зависимость просветления перехода $1s - 2p$ от Δ . Здесь $\lambda_B = 500$ нм, $\lambda_{II} = 580$ нм

5. Таким образом, в настоящей работе впервые экспериментально наблюдалось поглощение из РВС в F -центрах в КВг. Обнаружена релаксация из высших возбужденных состояний, лежащих в зоне проводимости ШГК, в первое возбужденное состояние, и оценено время колебательной релаксации в возбужденном электронном состоянии.

Авторы благодарны И.А.Парфиановичу и Л.Соболеву за обсуждение результатов и представление образцов кристаллов с центрами окраски.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Вильнюсский
государственный университет
им. В.Капсукаса

Поступила в редакцию
30 сентября 1981 г.

Литература

[1] *Mollenauer L. F.* Phys. Rev. Lett. . 1979, 43, 1524.

[2] *Гадонас Р., Данелюс Р., Пискарскас А.С.* Квантовая электроника, 1980, 8, 669.
