

П И С Ь М А
В ЖУРНАЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ

ОСНОВАН В 1965 ГОДУ
ВЫХОДИТ 24 РАЗА В ГОД

ТОМ 61, ВЫПУСК 12
25 ИЮНЯ, 1995

Письма в ЖЭТФ, том 61, вып.12, стр.957 - 961

© 1995г. 25 июня

**КОГЕРЕНТНЫЕ ФОНОНЫ В ФУЛЛЕРИТАХ ПРИ
ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ**

А.Л.Добряков, С.А.Коваленко, В.С.Летохов, Ю.Е.Лозовик,
Г.Маровский⁺, Ю.А.Матвеец, В.М.Фарзтдинов, Н.Р.Эрнстинг**

*Институт спектроскопии РАН
142092 Троицк, Московская обл., Россия*

**Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung Laserphysik,
D-37077 Göttingen, Germany*

*⁺Laser-Laboratorium Göttingen e.V.,
D-37077 Göttingen, Germany*

Поступила в редакцию 15 мая 1995 г.

С помощью фемтосекундной лазерной спектроскопии по временным изменениям оптической плотности пленки C_{60} обнаружено возбуждение когерентных фононов в диапазоне частот $10-400\text{ см}^{-1}$, в том числе нечетно-симметричных в широкой спектральной области зондирования $\hbar\omega_{probe} = 1,78 \div 2,34\text{ эВ}$. Спектральная зависимость фотоиндуцированного отклика позволяет селективно выделять релаксацию электронов в различных зонах. Обсуждается возможность обратимой полимеризации в возбужденном состоянии.

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

В настоящей работе указанный метод используется для исследования природы возбужденного состояния фуллерита и релаксации неравновесных носителей заряда в фемтосекундном диапазоне времен. Использование импульсов возбуждения и зондирования с длительностями 50 фс позволило по эволюции фотоиндуцированного отклика в фемтосекундном диапазоне времен обнаружить возбуждение в C_{60} когерентных фононных колебаний. Анализ их спектра позволил установить, что могут, в частности, возбуждаться нечетно-симметричные когерентные фононы. Кроме того эти спектры свидетельствуют

о возможности обратимого образования новой фазы в возбужденном состоянии. Обнаруженная спектральная зависимость спектра когерентных фононов открывает возможность селективного выделения релаксации различных групп возбужденных электронов.

Исследуемый образец, представлявший собой пленку C_{60} на кварцевой подложке, возбуждался оптическими импульсами с длительностью 50 фс и интенсивностью $2,6 \cdot 10^{12}$ Вт/см² на частоте $\hbar\omega_{pump} = 2,58$ эВ. Диаметр пятна возбуждения составлял 100 мкм. Коэффициент пропускания исследовался с помощью зондирующего импульса с длительностью 50 фс в диапазоне 1,78 – 2,34 эВ. Диаметр пятна зондирования равнялся 50 мкм. Частота повторения импульсов возбуждения и зондирования составляла ≈ 1 Гц. Шаг изменения задержки равнялся 27 фс. Максимальная задержка в данном эксперименте достигала ≈ 4 пс. Качество пленки контролировалось в процессе проведения эксперимента. Никаких видимых необратимых изменений в образце после проведения эксперимента обнаружено не было.

Временная динамика измеренных спектров оптической плотности $\Delta D_{exp}(\omega, t)$ показана на рис.1. С помощью аппроксимации экспериментальных кинетик расчетными зависимостями $\Delta D_{fit}(t)$ были получены спектральные зависимости скоростей релаксации оптической плотности $\tau_1 = 450 \pm 150$ фс и $\tau_2 \sim 30 \pm 10$ пс. Было обнаружено, что τ_1 зависит от длины волны зондирующего импульса: оно принимает значение $\tau_1 \approx 370 \pm 70$ фс в области $1,78 < \hbar\omega < 2,1$ эВ и значение $\tau_1 = 540 \pm 90$ фс в области $2,1 < \hbar\omega < 2,35$ эВ. Среднее значение τ_1 в низкоэнергетической области хорошо согласуется с величиной $\tau_1 \approx 400$ фс, полученной в работе [3] для плотности энергии возбуждающего импульса ~ 100 мДж/см² на частоте зондирования $\hbar\omega = 2$ эВ.

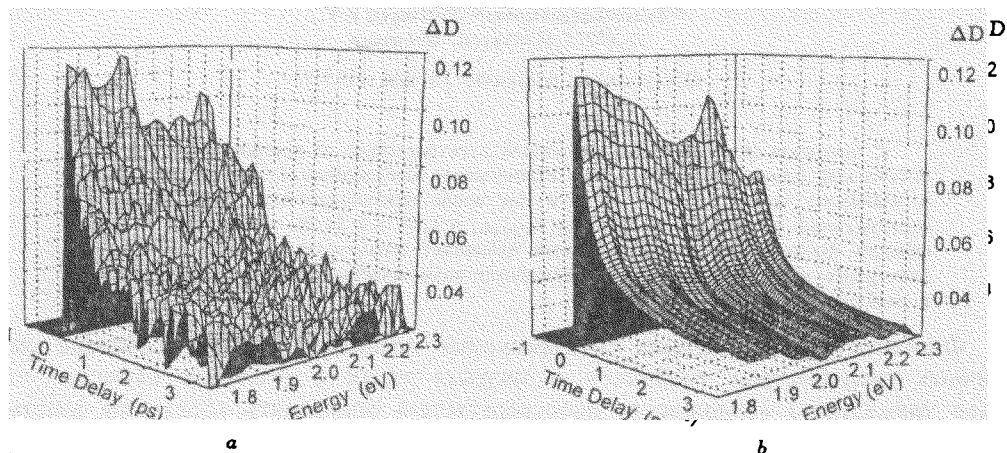


Рис.1. **а** – Экспериментальная временная зависимость спектров пропускания фуллереновой пленки, **б** – временная зависимость спектров пропускания, полученная в результате аппроксимации экспериментальных данных

Использование ультракоротких импульсов позволило наблюдать когерентные осцилляции, модулирующие изменение диэлектрической проницаемости и изменяющие интенсивность прошедшего или отраженного света. Фурье-анализ временной зависимости изменения оптической плотности [$\Delta D_{exp}(t) - \Delta D_{fit}(t)$] использовался для определения характерных частот решеточных и внутримоле-

кулярных колебаний в области частот $10 - 400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением примерно 10 см^{-1} . Обнаружено, что возбуждение когерентных фононов происходит во всей спектральной области зондирования $\hbar\omega_{probe} = 1,78 \div 2,34 \text{ эВ}$. Причем распределение интенсивностей когерентных фононов зависело от длины волны зондирования (см. рис.2). Например, в низкочастотной области отчетливо наблюдаются колебания основной $H_g(1)$ моды с частотой $\approx 270 \text{ см}^{-1}$, в то время как в высокочастотной области наблюдается верхний триплет этой моды с частотой 290 см^{-1} . Кроме того, только в высокочастотной области наблюдаются колебания с частотой 105 см^{-1} . Для определения частот когерентных фононов, которые эффективно возбуждаются во всей исследуемой зондируемой области спектра, все фурье- спектры были перемножены, то есть вычислялся средне-геометрический спектр колебаний (см. рис.3)

$$f_{tot}(\nu) = \left(\prod_{i=1}^n f(\omega_i, \nu) \right)^{1/n},$$

где ω_i - i -ая частота зондирования. В результате было обнаружено, что в образце возбуждаются колебания с частотами $\sim 27, 56, 90, 125, 194, 290$ и 357 см^{-1} (доминирующими в данной спектральной области). С более низкой амплитудой наблюдаются колебания $145, 227, 252, 272, 325, 386 \text{ см}^{-1}$ и ряд других мод. Характерным для Фурье-спектров является то, что в них наблюдаются не только известные (см. [4,5] и цитированную там литературу) решеточные и внутримолекулярные фононные моды ($27, 56, 90, 145 \text{ см}^{-1}$ - решеточные моды; $252, 272, 290 \text{ см}^{-1}$ - расщепленная $H_g(1)$ внутримолекулярная мода), но и моды, характерные для димеризованного и/или полимеризованного состояний [6-8] : $125, 227, 325$ и 386 см^{-1} .

В условиях данного эксперимента, поглощение фотонов с энергией $\hbar\omega_{pump} = 2,58 \text{ эВ}$ соответствует $h_u \rightarrow t_{1u}$ и $h_u \rightarrow t_{1g}$ переходам. Оптический переход $h_u \rightarrow t_{1u}$ в C_{60} дипольно запрещен и поглощение происходит за счет вибронного (герцберг-теллеровского) смешивания состояний. В твердой фазе смешивания состояний еще более усиливается за счет взаимодействия носителей заряда с кристаллическим полем. Это приводит к росту поглощения в твердой фазе по сравнению с газовой фазой в области частот $\hbar\omega = 1,6 \div 3 \text{ эВ}$.

Процесс поглощения на $h_u \rightarrow t_{1u}$ переходе (для снятия запрета по четности) происходит с излучением нечетно-симметричных решеточных и внутримолекулярных колебаний. Эти колебания будут когерентными, если для возбуждения использовался оптический импульс с длительностью, которая короче полупериода решеточных или внутримолекулярных колебаний. Кроме того, конечное состояние является неустойчивым по отношению к ян-теллеровским переходам с излучением внутримолекулярных колебаний с H_g симметрией. Следовательно, в данном эксперименте также могут наблюдаться и когерентные колебания H_g мод.

Возрастание населенностей возбужденных состояний приводит к увеличению молекулярной восприимчивости, что, в свою очередь, приводит к усилению межмолекулярного притяжения. Возрастание межмолекулярного взаимодействия приводит к уменьшению равновесного расстояния между молекулами. В результате этого в возбужденном состоянии возможно образование новой неравновесной кристаллической фазы типа ориентационного стекла (возвратное ориентационное замораживание), а также образование димеров (решетки

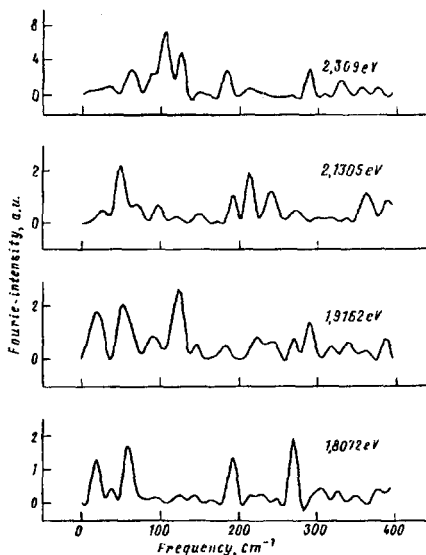


Рис.2. Фурье-спектр когерентных осцилляций для четырех различных частот зондирования

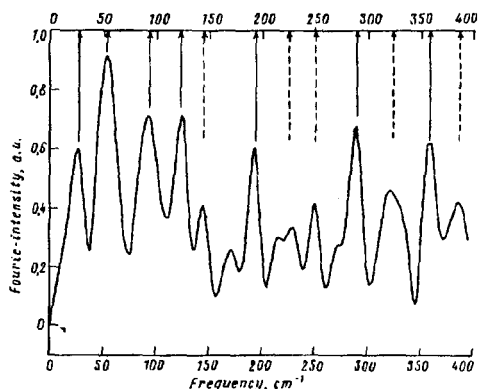


Рис.3. Среднегеометрический фурье-спектр когерентных осцилляций

из димеров), эксиплексов и даже неравновесной полимеризации решетки. В процессе перехода в это состояние будет происходить излучение низкочастотных фононов: оптических решеточных фононов и либронов в первом случае, а также колебаний димеров (полимеров) во втором случае. Неравновесное состояние может существовать лишь в течение весьма ограниченного промежутка времени, поскольку будет разрушаться излучаемыми в процессе релаксации носителями заряда фононами.

Плотность поглощенных фотонов в пленке соответствует примерно двум фононам на молекулу. Следовательно, наблюдаемые нами низкочастотные фононы могут быть связаны с обеими указанными выше фазами фуллерита в возбужденном состоянии (подчеркнем, что необратимых изменений образца не наблюдалось). Поскольку импульс возбуждения практически полностью поглощается в пленке фуллерита, то наблюдаемые колебания не могут быть связаны с процессами, происходящими в подложке.

Зависимость спектра когерентных фононов (а также времени релаксации носителей заряда τ_1) от длины волны зондирования указывает на тот факт, что в этих процессах участвуют электроны различных групп. Исходя из зонной структуры фуллерита, можно предположить, что в области $\hbar\omega_{probe} = 1,78 \div 2$ эВ наблюдаются когерентные колебания, генерируемые электронами валентной зоны h_u , а в спектральной области $\hbar\omega_{probe} = 2 \div 2,34$ эВ наблюдаются когерентные колебания, генерируемые электронами зоны проводимости t_{1u} . Этот эффект открывает возможность исследования процессов релаксации носителей заряда, возбужденных в различные зоны. Более того, он позволяет выделять вклад когерентных фононов (и тип их симметрии) в релаксацию различных групп электронов и непосредственно определять константу электрон-фононного взаимодействия в выделенной спектральной области.

Работа частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований, Московского научно-технического центра, и межотраслевой научно-технической программы "Фуллерены и атомные кластеры".

-
1. S.V.Chekalin, V.M.Farztdinov, V.V.Golovlev et al., Phys. Rev. Lett. **67**, 3860 (1991).
 2. W.Kütt, W.Albrecht, and H.Kurz. IEEE J. Quantum Electron. **28**, 2434 (1992).
 3. S.D.Brorson, M.K.Kelly, U.Wenschuh et al., Phys. Rev. **B46**, 7329 (1992).
 4. P.H.M. van Loodsrecht, P.J.M. van Bentum, M.A.Verheijen, and G.Meijer. Chem. Phys. Lett. **198**, 587 (1992).
 5. L.Pintschovius, B.Renker, F.Gomph et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 2662 (1992).
 6. A.M.Rao, P.Zhou, K.-A.Wang et al., Science **259**, 955 (1993).
 7. M.Menon, K.R.Sabbaswamy, and M.Sawtarie, Phys. Rev. **B49**, 13966 (1994).
 8. W.S.Bacsa, and J.S.Lannin, Phys. Rev. **B49**, 14750 (1994).