

УДК 535.33.539.2

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ КРИСТАЛЛА-МАТРИЦЫ НА СВЕЧЕНИЕ ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА

*В. В. Еременко, В. С. Горобченко, Л. А. Огурцова,
Ф. С. Покровская*

Проведены исследования спектров излучения кристаллов дифенила с примесью антрацена концентрации 10^{14} — 10^{18} см $^{-3}$ при возбуждении в полосе поглощения примеси излучением третьей гармоники лазера на АИГ: Nd $^{3+}$ в интервале температур 5.5—45 К, включающем низкотемпературные несоизмерные фазы кристалла-матрицы. Спектр люминесценции исследованного кристалла имеет мультиплетную структуру. Показано, что дублетная (ν_1 и ν_2) структура спектра стимулированного излучения в интервале температур 5.5—38 К связана с излучением из соразмерных (ν_1 -линия) и несоизмерных (ν_2 -линия) областей кристалла. Аномальное поведение интенсивности и положения ν_2 -линии в интервале температур 12—38 К связывается со структурными изменениями матрицы в области несоизмерной фазы II, которые прослеживают молекулы примеси, расположенные в несоизмерных областях. При использовании в качестве параметра порядка частотного интервала $\Delta\nu$ между линиями ν_1 и ν_2 и отношения их интенсивностей были оценены температуры фазовых переходов $T_{c1} \approx 12$ и $T_{c2} \approx 38$ К исследованного кристалла. Уменьшение $\Delta\nu$ и интенсивности ν_2 -линии относительно ν_1 -линии при увеличении плотности мощности возбуждения объясняется локальным разогревом с генерацией неравновесных фононов.

Примесные кристаллы на основе дифенила при низких температурах привлекают интерес исследователей в связи с наличием низкотемпературных фазовых переходов в кристалле-матрице [1, 2]. Низкотемпературное поведение кристалла-матрицы должно сказываться на спектральных свойствах примесных центров, введенных в эту матрицу. Особенно интересны кристаллы, которые характеризуются узколинейчатыми спектрами излучения и поглощения, поскольку влияние изменений, происходящих в кристаллической матрице, легче заметить в квазилинейчатых вибронных спектрах.

Известно, что полифенилы — не жесткие молекулы относительно торсионного угла между плоскостями фенильных колец. В газообразном состоянии водород-водородное отталкивание создает непланарную конфигурацию. Так, для молекулы дифенила в газообразном состоянии угол между плоскостями фенильных колец составляет около 42° [3]. В растворе этот угол приблизительно 26° [4]. В кристалле при комнатной температуре молекула дифенила плоская [5]: существует конкуренция внутримолекулярных сил, приводящих к непланарной конфигурации, и межмолекулярных взаимодействий, стабилизирующих планарную. В моноклинной элементарной ячейке (симметрия $P_{21/a}$) кристалла дифенила имеются две плоские молекулы, каждая из которых находится в центре инверсии. Исследования при температурах 110 и 77 К подтвердили планарную структуру молекул в кристалле.

При температурах ниже 40 К молекулы дифенила в кристалле претерпевают структурные изменения: наблюдается поворот фенильных колец вокруг центральной С—С связи, двугранный угол между фенильными кольцами при понижении температуры в области 40—15 К постепенно увеличивается от 0 до 10° [6]. Были найдены в кристалле два структурных

фазовых перехода типа смещения при температурах $T \approx 40$ и 15 К [7, 8], природа которых сейчас обсуждается в [9]. В работах [8, 8] была обнаружена мягкая мода, связанная, как показали исследования по дифракции нейтронов [10], с переходом в несоизмерную фазу. В настоящее время установлено [10], что в кристалле дифенила существуют две несоизмерные низкотемпературные фазы: фаза II — в интервале температур $40-15$ К (несоизмерность существует вдоль кристаллических осей a и b), фаза III — в области $T \leq 15$ К (несоизмерность только вдоль b). Интервал температур $300-40$ К — фаза I. В фазе II волновой вектор, характеризующий несоизмерную модуляцию, $\mathbf{q}_{II} = \pm \delta a a^* \pm \frac{1}{2}(1 - \delta b) b^*$ (a^* , b^* — векторы обратной решетки). В фазе III модуляция определяется вектором $\mathbf{q}_{III} = \pm \frac{1}{2}(1 - \delta b) b^*$. Значения δa и δb слабо зависят от температуры и лежат в интервалах $0.04 < \delta a < 0.05$ и $0.07 < \delta b < 0.085$ [10]. Переход в несоизмерную фазу II обусловлен сильным взаимодействием ангармонических торсионных колебаний молекул дифенила с акустическими фононами кристалла [11]. В работе [12] в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов сообщалось о первом прямом наблюдении в несоизмерной фазе новых типов элементарных возмущений — «фазонов» и «амплитудонов». По результатам исследования спектров излучения дифенила при 4.2 К и узколинейчатом возбуждении [13] авторы сделали вывод о наличии разных областей в кристалле — соизмерных и несоизмерных.

1. Эксперимент

В данной работе проведено исследование стимулированного излучения кристалла дифенила с примесью антрацена в области температур $5.5-45$ К, включающей низкотемпературные несоизмерные фазы кристалла-матрицы. Молекула антрацена хорошо изучена спектроскопическими методами [14]. По своим линейным размерам молекула антрацена близка к молекуле дифенила, поэтому она легко встраивается в решетку кристалла дифенила, образуя, согласно [15], раствор замещения, что позволяет получать примесные кристаллы хорошего оптического качества при значительных концентрациях примеси. В экспериментах использовались монокристаллические пластинки толщиной около 1.5 мм, вырезанные практически по плоскости спайности из монокристаллов, выращенных по методу Бриджмена в квазиравновесных условиях.

Исследования проводились на установке, блок-схема которой приведена на рис. 1. Данная установка позволяла регистрировать одновременно кинетику импульса возбуждения, кинетику излучения исследуемого кристалла на выбранной длине волны и спектр излучения образца. Для возбуждения кристалла в полосе поглощения примеси использовалось излучение третьей гармоники неодимового лазера. Задающим генератором служил промышленный лазер на АИГ: Nd^{3+} — ЛТИПЧ-5 с модуляцией добротности 1. Излучение усиливалось трехкаскадным усилителем энергии 2—4 и преобразовывалось кристаллами КДР 5, 6 в третью гармонику ($\lambda = 354.7$ нм, $\Delta \nu_{\text{возб}} \approx 0.2$ см $^{-1}$, максимальная энергия импульса ≈ 0.01 Дж с длительностью ≈ 14 нс). Изменение энергии возбуждения, а также интенсивности излучения образца осуществлялось нейтральными светофильтрами 9. Для регистрации кинетики возбуждающего импульса часть

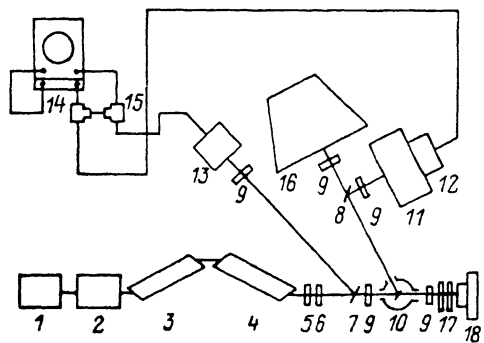


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки.

излучения поворотной кварцевой пластинкой 7 отводилась на фотоприемник ФЭК-09 (13), сигнал с которого подавался на осциллограф С7-10Б (14). Исследуемый образец помещался в гелиевый криостат 10, температура образца в котором с точностью до ± 0.5 К могла стабилизироваться и изменяться от 5.5 до 45 К. Спектр излучения (и поглощения) образца фотографировался на спектрографе СТЭ-1 (16). Исследование температурной зависимости расстояния между линиями стимулированного излучения проводилось с помощью интерферометра ИТ-28 (17) и фотоаппарата (18). Одновременность регистрации кинетики возбуждения и излучения достигалась специальной схемой подключения фотоприемников ЭЛУФТ-С (12) и ФЭК-09 (13) к осциллографу 14 с помощью высокочастотных тройников 15 и выбором соответствующих длин электрических кабелей, соединяющих фотоприемники с осциллографом. Калибровка установки по энергиям производилась простым подключением сигнала с выхода ФЭК-09 на импульсный вольтметр, предварительно откалиброванный с этим же фотоприемником по измерителю энергии ИЭК-1.

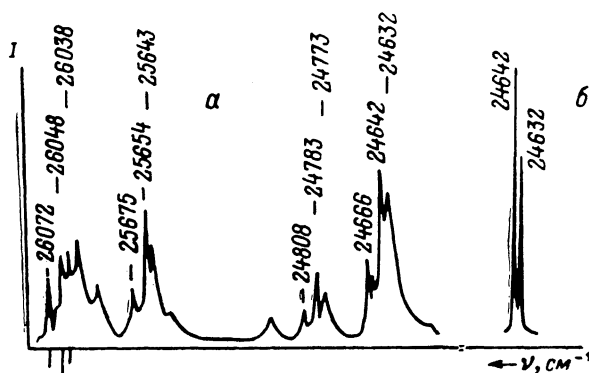


Рис. 2. Микрофотограммы спектров люминесценции (а) и стимулированного излучения (б) кристалла дифенила с примесью антрацена концентрации $\sim 10^{15}$ (а) и $\sim 10^{17}$ см^{-3} (б) при $T=5.5$ К.

2. Результаты

Спектры люминесценции исследуемого кристалла, полученные при малых уровнях возбуждения (азотный лазер ЛГИ-21, $\lambda_{\text{возб}}=337.1$ нм) и температуре 5.5 К, сильно зависят от концентрации C примеси. При $C \sim 10^{14}$ см^{-3} спектр состоит из узких бесфонных линий, соответствующих чисто электронному и вибронным переходам с участием полносимметричных колебаний. Самой интенсивной в спектре является головная линия 26048 см^{-1} , резонансно совпадающая с головной линией спектра поглощения (0—0 переход). Наблюдается слабая по интенсивности мультиплетная структура вибронных переходов с участием колебаний 396 и 1406 см^{-1} . При концентрациях $C \sim 10^{15}$ см^{-3} спектр имеет четкий мультиплетный характер. В головном мультиплете можно выделить три интенсивные ($\nu=26072$, 26048 и 26038 см^{-1}) линии, резонансно совпадающие с линиями головного мультиплета спектра поглощения, положение и относительная интенсивность которых на рис. 2, а отмечены вертикальными прямыми. Каждая компонента данного мультиплета служит началом серии линий в спектре люминесценции. Основные интервалы в каждой серии соответствуют частотам внутримолекулярных колебаний антрацена. Из-за реабсорбции бесфонных линий головного мультиплета распределение интенсивности в спектре изменяется. Наиболее интенсивными становятся линии мультиплета, соответствующие вибронному переходу с участием колебания ≈ 1400 см^{-1} . Повышение концентрации ($C \geq 10^{16}$ см^{-3}) приводит к полной реабсорбции бесфонных линий головного мультиплета. Таким образом, спектр люминесценции исследуемого кристалла в интер-

вале концентрации 10^{15} — 10^{18} см $^{-3}$ образован наложением не менее трех четко выраженных смещенных относительно друг друга спектров, принадлежащих разным пространственно разделенным центрам свечения, по-разному взаимодействующих с окружением.

При возбуждении кристалла излучением третьей гармоники неодимового лазера, начиная с определенных энергий накачки $W_{\text{пор}}$, в кристалле развивается стимулированное излучение I , спектр которого состоит из двух узких линий $\nu_1 = 24642$ и $\nu_2 = 24632$ см $^{-1}$ (рис. 2, б), соответствующих

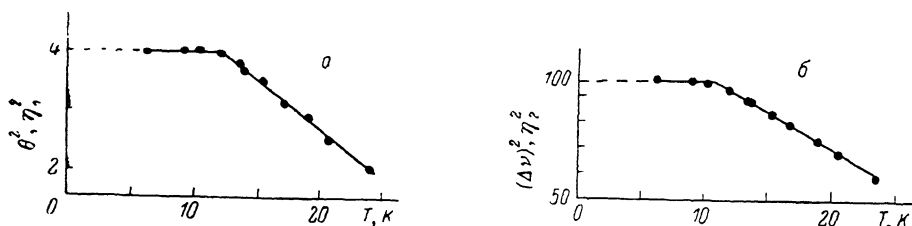


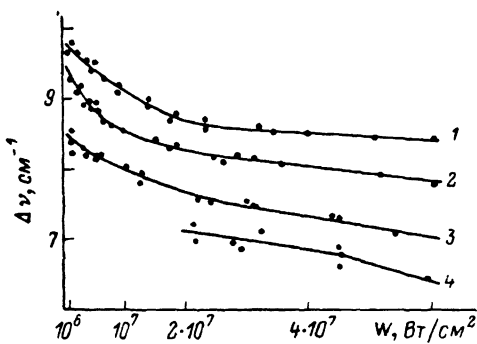
Рис. 3. Зависимость Θ^2 (точки — эксперимент), η_1^2 (линия — расчет) (а) и $(\Delta\nu)^2$ (точки — эксперимент), η_2^2 (линия — расчет) (б) от температуры.

самым интенсивным линиям в мультиплете вибронного перехода с участием колебания ≈ 1400 см $^{-1}$ (рис. 2, а). Стимулированное излучение регистрируется только для кристаллов с концентрацией примеси $\geq 10^{17}$ см $^{-3}$. Порог появления стимулированного излучения $W_{\text{пор}}$ при увеличении концентрации примеси уменьшается [1]. Исследование кинетики излучения показало, что для кристаллов с концентрацией примеси $C \geq 10^{17}$ см $^{-3}$ при увеличении W до $W_{\text{пор}}$ время излучения постепенно уменьшается от 24 до 14 нс, при $W > W_{\text{пор}}$ импульс излучения повторяет импульс возбуждения.

При исследовании поведения спектра стимулированного излучения от температуры

Рис. 4. Зависимость частоты интервала между линиями $\Delta\nu$ от плотности мощности возбуждения при различных температурах кристалла дифенила с примесью антрацена концентрации $\sim 10^{17}$ см $^{-3}$.

$T, K: 1 - 5.5, 2 - 12, 3 - 15, 4 - 20.$



при фиксированной энергии возбуждения было замечено, что соотношение интенсивности между линиями стимулированного излучения ν_1 и ν_2 не изменяется при повышении температуры от 5.5 до ≈ 12 К. Дальнейшее увеличение температуры приводит к различным температурным зависимостям интенсивности I каждой линии стимулированного излучения. Для менее интенсивной линии ν_2 наблюдается быстрый спад ее интенсивности I_2 , а затем и полное ее исчезновение при температурах выше 30 К. Для линии ν_1 характерно более плавное уменьшение интенсивности I_1 при повышении температуры до 45 К. На рис. 3, а приведено изменение соотношения интенсивностей $\Theta^2 = (I_2/I_1)^2$ этих линий от температуры. Видно, что $\Theta^2 \rightarrow 0$ (а следовательно, $I_2 \rightarrow 0$) при $T \rightarrow 38$ К. Расстояние между линиями ν_1 и ν_2 также зависит от T (рис. 3, б). Оставаясь постоянным в интервале температур 5.5—12 К, $(\Delta\nu)^2$ уменьшается с дальнейшим ростом температуры. Нужно отметить, что линия ν_1 с увеличением температуры не смещается, а менее интенсивная линия ν_2 смещается, приближаясь к ν_1 , и при $T > 30$ К маскируется линией ν_1 . Эти изменения наблюдаются и при

исследовании обычных спектров люминесценции, однако регистрировать их трудно, поскольку температурное уширение линий при повышении температуры замыкает мультиплетную структуру спектра. Исследование стимулированного излучения повышает спектральное разрешение, так как линии стимулированного излучения значительно уже линий люминесценции.

Изучая спектры стимулированного излучения при фиксированной температуре и различных плотностях мощности возбуждения W , мы обнаружили, что соотношение интенсивностей I_1 и I_2 линий ν_1 и ν_2 , а также расстояние между ними $\Delta \nu$ (ν_2 приближается к ν_1) зависят от величины W . Результаты исследования зависимости $\Delta \nu$ от W для различных температур образца приведены на рис. 4. Видно, что даже незначительное увеличение W выше $W_{\text{пор}}$ (для данной концентрации $W_{\text{пор}} \approx 10^6$ Вт/см² с) приводит к уменьшению $\Delta \nu$. Более резкие изменения $\Delta \nu$ наблюдаются для кривых, соответствующих меньшим температурам образца.

Нужно отметить, что изменение концентрации примеси в интервале $10^{17} - 10^{18}$ см⁻³ практически не сказывается на зависимостях I_2/I_1 , $\Delta \nu$ от температуры T и накачки W .

3. Обсуждение

Особенности спектра стимулированного излучения (аномальное поведение излучения линии ν_2), полученные при исследовании кристалла дифенила с примесью антрацена, можно связать с изменением структуры матричного кристалла в низкотемпературной несоразмерной фазе II. Как отмечалось выше, молекулы кристалла-матрицы претерпевают конфигурационные изменения при понижении температуры от ≈ 40 до ≈ 15 К, приводящие к несоразмерности в фазе II ($T \leq 40 - 15$ К), существующей вдоль кристаллических осей **a** и **b**, в фазе III ($T \leq 15$ К) — только вдоль **b**. Отмечается наличие модуляции несоразмерности, связанной с существованием мягкой моды кристалла в фазе I.

Если предположить в кристалле-матрице чередование соразмерных и несоразмерных областей, то молекулы примеси, оказываясь в различных областях, будут иметь различное окружение, а следовательно, и различное взаимодействие с окружением. Энергия этого взаимодействия будет зависеть от динамики структуры матрицы, связанной с изменением температуры.

Если ν_1 - и ν_2 -линии принадлежат молекулам примеси, находящимся в соразмерных и несоразмерных областях кристалла соответственно, то линия ν_2 испытывает возмущающее действие перестройки структуры матрицы, максимальное при $T \leq 12$ К (в несоразмерной фазе III), а линия ν_1 , характеризующая примесные молекулы, расположенные в соразмерных областях кристалла, не чувствует структурных изменений матрицы. Приведенные на рис. 3 зависимости $\Theta^2 = (I_2/I_1)^2$ и $(\Delta \nu)^2$ от температуры, которые предположительно сопоставимы с эффективными параметрами порядка, свидетельствуют о том, что уменьшение интенсивности I_2 линии ν_2 и ее приближение к ν_1 -линии начинаются в области первого фазового перехода (в данном случае $T_{c1} \approx 12$ К) и продолжают до области второго фазового перехода, где Θ^2 и $(\Delta \nu)^2$ обращаются в нуль (в эксперименте $T_{c2} \approx 38$ К), т. е. линии излучения, принадлежащие молекулам примеси, предположительно расположенным в несоразмерных областях, в результате взаимодействия с окружающими молекулами матрицы прослеживают именно структурные изменения матрицы. Связывая, как указывалось выше, Θ и $\Delta \nu$ с параметрами порядка η_1 и η_2 системы, можно по формуле [16]

$$\eta^2 = \text{const} (T - T_c)$$

построить теоретические зависимости η_1 и η_2 от T с учетом того, что в фазе III мы не имеем структурных изменений от температуры, т. е. η_1 и η_2 постоянны. Расчетные зависимости приведены на рис. 3 сплошными ли-

ниями. Видно, что в пределах точности эксперимента имеется хорошее совпадение экспериментальных и расчетных зависимостей. Экстраполяция в сторону высоких температур позволяет оценить температуру фазового перехода $T_{c2} \approx 38$ К, излом на кривых соответствует $T_{c1} \approx 12$ К. Величины T_{c1} и T_{c2} , по оценкам данной работы, отличаются от таковых для беспримесного кристалла ($T_{c1} \approx 15$ и $T_{c2} \approx 40$ К). С одной стороны, это различие может быть связано с погрешностью определения T_{c1} и T_{c2} как у нас, так и в работах [6, 7], а с другой стороны, наличие примеси может понижать температуру фазового перехода кристалла [17].

Уменьшение $\Delta \nu$ и интенсивности излучения I_2 относительно I_1 при увеличении плотности мощности возбуждения W можно связать с локальным разогревом образца за счет неравновесных фононов. В данных исследованиях кристалл возбуждался выше квазиравновесного синглетного уровня S_1 на 2100 см^{-1} . При распаде возбужденного вибронного состояния в результате быстрой многоквантовой релаксации энергии возбуждения до квазиравновесного уровня и электрон-фононного взаимодействия в системе рождаются неравновесные фононы. Максимальная плотность фононных состояний кристалла дифенила при 5 К находится в области 65 см^{-1} [18]. Самый низкочастотный максимум около 33 см^{-1} . Можно предположить, что низкочастотные акустические фононы будут иметь большее время жизни по сравнению с другими типами фононов (более высокочастотными). Замедленная релаксация может быть обусловлена ограничениями, накладываемыми законами сохранения квазиимпульса и энергии на размер низкочастотных фононов. Увеличение плотности мощности возбуждения приводит к генерации большого числа неравновесных акустических фононов, которые, распространяясь, создают локальный «разогрев» образца. «Разогрев» окружающих молекулу антрацена молекул дифенила и структурные изменения в кристалле должны произойти за время, большее, чем время жизни в возбужденном состоянии примесной молекулы, чтобы эти изменения можно было зарегистрировать в излучении. В режиме стимулированного излучения время жизни в возбужденном состоянии может уменьшиться на порядок (т. е. до $\sim 10^{-9}$ с). Поскольку длительность импульса возбуждения $\sim 10^{-8}$ с, имеем стационарный режим возбуждения и генерации фононов.

Таким образом, проведенные исследования излучения кристалла дифенила с примесью антрацена при мощном оптическом возбуждении в интервале температур 5.5—45 К согласуются с предположением, что дублетная (ν_1 и ν_2) структура спектра стимулированного излучения в интервале температур 5.5—38 К связана с излучением из соразмерных (ν_1 -линия) и несоизмерных (ν_2 -линия) областей кристалла. Аномальное поведение интенсивности и положения ν_2 -линии в области 12—38 К связывается со структурными изменениями матрицы в области несоизмерной фазы II. Оценены температуры фазовых переходов $T_{c1} \approx 12$ и $T_{c2} \approx 38$ К кристалла дифенила с примесью антрацена. Показано, что мощное оптическое возбуждение приводит к локальному разогреву образца, связанному с генерацией неравновесных фононов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Горобченко В. С., Набойкин Ю. В., Огурцова Л. А., Покровская Ф. С. // ФНТ. 1986. Т. 12. № 6. С. 652—655.
- [2] Горобченко В. С., Доброхотова В. К., Набойкин Ю. В., Огурцова Л. А., Покровская Ф. С., Чуканова И. Н. // Опт. и спектр. 1987. Т. 63. № 3. С. 560—564.
- [3] Gamba A., Tantardini G. F., Simonetta M. // Spectrochim. Acta. 1972. V. 28A. P. 1877—1888.
- [4] Le Gall L., Suzuki S. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 46. N 3. P. 467—468.
- [5] Hargreaves A., Rizvi H. S. // Acta cryst. 1962. V. 15. N 4. P. 365—373.
- [6] Bree A., Edelson M. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 46. N 3. P. 500—504.
- [7] Bree A., Edelson M. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 55. N 2. P. 319—322.
- [8] Cailleau H., Girard A., Moussa F., Zeyen C. M. E. // Sol. St. Comm. 1979. V. 29. N 3. P. 259—261.
- [9] Cailleau H., Baudour J. L., Meinel J. // Faraday Discuss. 1980. N 69. P. 7—18.

- {10} Cailleau H., Moussa F., Mons J. // Sol. St. Comm. 1979. V. 31. N 7. P. 521—524.
{11} Plakida N. M., Belushkin A. V., Natkaniec J., Wasiutynski T. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 118. P. 129—133.
{12} Cailleau H., Moussa F., Zeyen C. M. E., Bouillot J. // Sol. St. Comm. 1980. V. 33. N 4. P. 407—411.
{13} Taliani C., Bree A. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. N 11. P. 2351—2357.
{14} Болотникова Т. Н., Ельникова О. Ф. // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. № 4. С. 683—686.
{15} Hochstrasser R. M., Small G. J. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. N 8. P. 3612—3624.
{16} Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М.: Наука. 1976. С. 494.
{17} Акопян И. Х., Новиков Б. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 1994—1999.
{18} Natkaniec J., Belushkin A. V., Wasiutynski T. // Phys. St. Sol. (b). 1981. V. 105. P. 412—423.

ФТИ низких температур
АН УССР
Харьков

Поступило в Редакцию
6 июня 1989 г.
