

## Резонансное комбинационное рассеяние и фотохромные эффекты в кристалле $KI:MnO_4^-$

© Т.И. Максимова, Х. Фогельзанг\*, Х. Штольц\*, В. фон дер Остен\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
\*Fachbereich Physik, Universität-GH,  
D-33095 Paderborn, Germany

(Поступила в Редакцию 21 марта 1997 г.)

Изучено фотоиндуцированное выцветание интенсивности резонансного комбинационного рассеяния (РКР) в кристаллах  $KI:MnO_4^-$  при лазерном возбуждении центров  $MnO_4^-$  в резонанс с оптическим переходом  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ . Эффект выцветания обнаружен для всех линий РКР и детально исследован в зависимости от времени, температуры и мощности лазера для линии  $\nu_1$ . Обнаружено существование обратимого и необратимого процессов, вклад которых в суммарный эффект зависит от температуры. Установлено, что уменьшение интенсивности РКР сопровождается уменьшением интегрального примесного поглощения. Наблюдавшиеся фотохромные эффекты связываются с фотоиндуцированной нестабильностью ионов  $MnO_4^-$ . Результаты качественно объясняются в рамках трехцентровой модели, включающей в себя следующие фотоэлектронные процессы: фототермическую ионизацию перманганата, выброс электрона из возбужденного состояния примесного центра в зону проводимости, захват электрона на ловушки двух типов с последующей реактивацией ловушек. Исследованное при 5 К распределение интенсивности в многофононном спектре РКР позволило найти основные константы электрон-фононного взаимодействия. Обнаружено вызываемое внедрением иона перманганата локальное колебание решетки, наблюдаемое вблизи возбуждающей линии и в комбинации с полносимметричным внутримолекулярным колебанием самого примесного иона.

Интерес к исследованиям фотоиндуцированных процессов примесных центров и дефектов в твердых телах в настоящее время очень велик в связи с тем, что ведется широкий поиск новых материалов для прямой записи оптического изображения. Фотоиндуцированные явления наблюдались во многих объектах [1–5]. Большинство работ посвящено исследованию фотохимических превращений центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах, которые в определенной степени могут служить моделями для других материалов [1–3]. В [1] детально обсуждаются процессы, связанные с разрушением и созданием анизотропных центров окраски под действием света или ионизирующего излучения. При этом в процессе светового воздействия меняется ориентация центра. С другой стороны, хорошо известны и фотопревращения центров, связанные с перезарядкой ионов под действием света. Такого типа фотохромные явления характерны для ионов с переменной валентностью и впервые наблюдались в [2] для ионов редких земель:  $Eu^{2+} + Sm^{3+} \xrightarrow{h\nu} Eu^{3+} + Sm^{2+}$ .

Гораздо меньше изучены фотохромные свойства ионных кристаллов с молекулярными примесными ионами. Интерес к таким системам возобновился в связи с недавним открытием колебательной люминесценции  $CN^-$ -центров в результате передачи электронной энергии  $F$ -центрам колебательным состояниям молекулярных дефектов  $CN^-$  [6]. Следует отметить также работу [7], в которой были обнаружены тонкие эффекты, связанные с выжиганием провалов в неоднородно уширенном контуре ИК-активных колебаний матрично-изолированных молекул  $ReO_4^-$ .

Настоящая работа посвящена исследованию фотохромного эффекта, обнаруженного нами в кристалле  $KI:MnO_4^-$ , и связанных с этим изменений в спектрах комбинационного рассеяния и оптического поглощения при резонансном лазерном возбуждении в  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ -переход примесного иона  $MnO_4^-$ . При 5 К было исследовано распределение интенсивности в многофононном спектре резонансного комбинационного рассеяния (РКР) и определены основные константы электрон-фононного взаимодействия. Обнаружено проявление чисто локального колебания иона  $MnO_4^-$  в решеточной области частот и в крыле полносимметричного колебания. Для выяснения природы наблюдавшихся фотоиндуцированных процессов мы исследовали зависимость выцветания интенсивности линий РКР от температуры и мощности лазера. В результате было установлено, что этот эффект коррелирует с соответствующим интегральным уменьшением интенсивности поглощения. Предложена физическая модель, в основе которой лежит предположение о нестабильности центров  $MnO_4^-$  при резонансном оптическом возбуждении. Предполагается, что при фототермической ионизации центров электроны сначала попадают в зону проводимости, а затем захватываются двумя типами ловушек. Такая трехцентровая модель позволяет качественно объяснить полученные результаты.

### 1. Эксперимент

Образцы для исследования были синтезированы с помощью методики, предложенной в [8] для получения монокристаллов щелочных галогенидов с примесью молекулярных ионов  $MnO_4^-$ . Кристаллы  $KI$ , содержащие

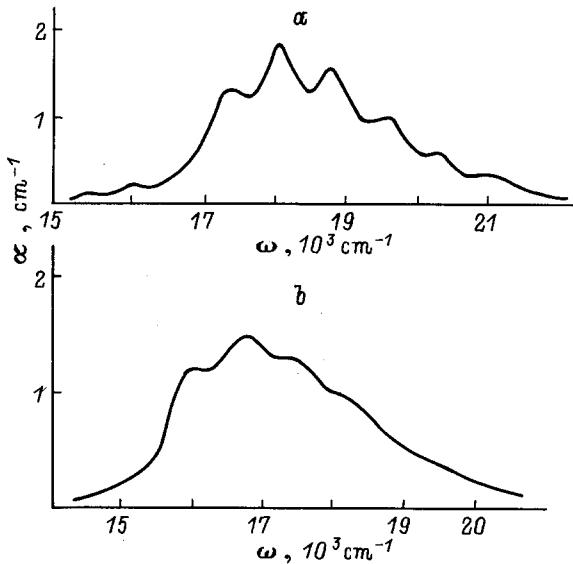


Рис. 1. Полосы оптического поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  иона  $MnO_4^{2-}$  (a) и  ${}^2E \rightarrow {}^2T_2$  иона  $MnO_4^{2-}$  (b) в матрице KI при  $T = 100$  К.

примесь ионов  $MnO_4^{2-}$ , были выращены из расплава иодистого калия, в который добавлялось 0.1–0.5% марганцово-кислого калия. Эти кристаллы затем подвергались специальной электролитической обработке в постоянном электрическом поле при высокой температуре, что приводило к окислению ионов  $MnO_4^{2-}$  до  $MnO_4^-$ . В результате окраска кристалла изменялась от зелено-голубой до розовой. Как показали измерения оптического поглощения, при этом происходит сдвиг дипольно-разрешенного перехода примесного иона в коротковолновую сторону. Положение соответствующих полос в спектрах оптического поглощения кристаллов  $KI:MnO_4^-$  и  $KI:MnO_4^{2-}$  показано на рис. 1, a, b. Содержание центров  $MnO_4^-$  в кристаллах контролировалось также по спектрам инфракрасного поглощения. Активному в ИК-спектрах трижды вырожденному колебанию  $\nu_3(F_2)$  в кристаллах KI с примесью ионов  $MnO_4^-$  соответствует узкий одиночный пик с частотой  $910\text{ cm}^{-1}$ . Это указывает на то, что ион  $MnO_4^-$  сохраняет симметрию ( $T_d$ ) при внедрении в кристалл.

Для исследования спектров РКР использовались двойной монохроматор Spex 1403 с регистрацией в режиме счета фотонов и криостат с регулируемой температурой фирмы "Oxford". Температура образца варьировалась от 300 до 5 К. Спектры возбуждались  $Ag^+$ -лазером и лазером на красителе родамин 6G, частота которого перестраивалась в большей части полосы оптического поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  иона  $MnO_4^-$ . Использовалась  $90^\circ$  геометрия эксперимента при направлениях падающего и рассеянного света вдоль осей четвертого порядка кристалла [001] и [100] соответственно. Симметрии линий в спектрах комбинационного рассеяния определялись из поляризационных измерений. Между анализатором и

щелью спектрометра помещался деполярирующий элемент, для того чтобы исключить поляризующее действие решеток.

Спектры оптического поглощения примесных кристаллов  $KI:MnO_4^-$  измерялись по обычной методике, за исключением экспериментов, в которых изучалась динамика примесного поглощения при резонансном лазерном возбуждении кристалла и возникновении в РКР эффекта выцветания. В последнем случае интенсивность света, прошедшего через кристалл, регистрировалась с помощью фотодиода, расположенного за образцом. Для возбуждения спектра использовался перестраиваемый лазер, накачиваемый  $Ag^+$ -лазером. Перестройка частоты лазера с шагом  $0.1\text{ meV}$  осуществлялась с помощью фильтра Лию. Преимущество этого простого метода состоит в том, что один и тот же лазерный луч используется и для возбуждения в кристалле фотохромного эффекта (при больших мощностях), и для записи спектра поглощения. Это позволяет гарантировать, что поглощение анализируется именно в том кристаллическом объеме, в котором индуцируется фотохромный эффект.

## 2. Особенности низкотемпературного спектра РКР

Спектры РКР кристалла  $KI:MnO_4^-$  были исследованы нами в широкой области частот, включая область решеточных колебаний и область высокочастотных внутримолекулярных колебаний иона  $MnO_4^-$ . На рис. 2 приведен неполяризованный спектр РКР при температуре 5 К, полученный при резонансном возбуждении линией  $5145\text{ \AA}$  в область третьего вибронного повторения полосы поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  иона  $MnO_4^-$  (см. рис. 3).

1) Внутримолекулярные колебания. Молекулярный ион  $MnO_4^-$  в решетке иодистого калия замещает галоген и имеет тетраэдрическую ( $T_d$ ) симметрию. В соответствии с правилами отбора в комбинационном

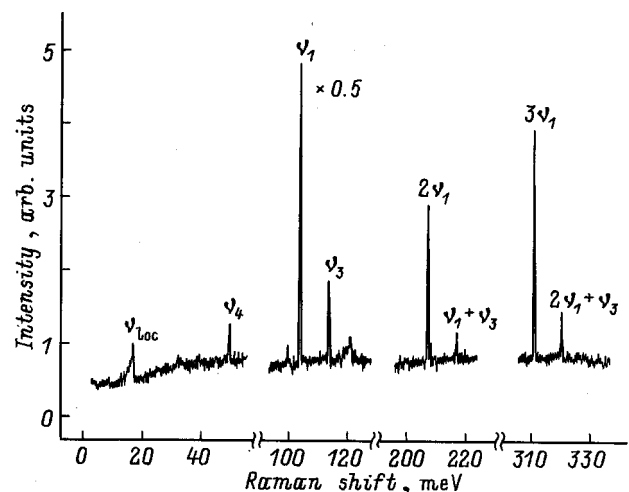
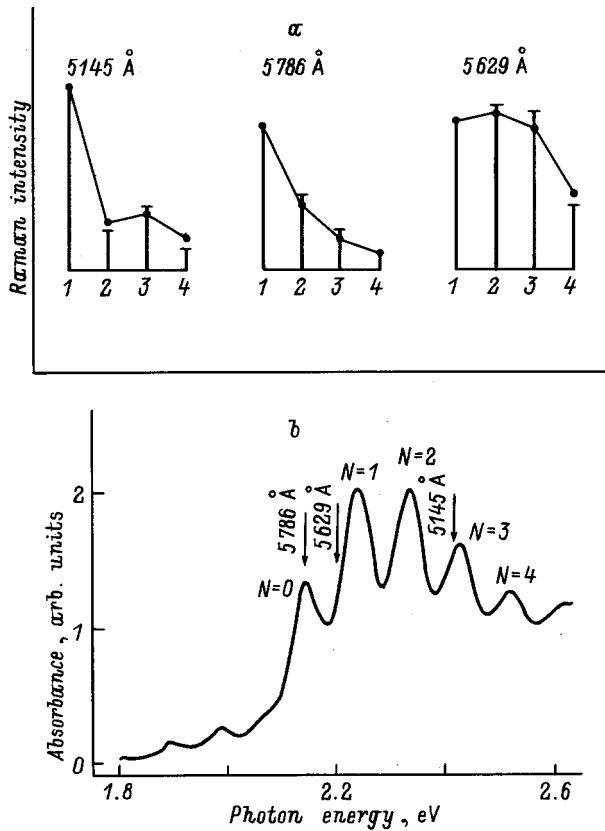


Рис. 2. Неполяризованный спектр РКР кристалла  $KI:MnO_4^-$  при  $T = 5$  К,  $\lambda = 5145\text{ \AA}$  ( $2.4093\text{ eV}$ ).



**Рис. 3.** *a*) Распределение интенсивности РКР в прогрессии  $n\nu_1(A_1)$  для разных частот возбуждения (указаны на рисунке) при 5 К. Точки — эксперимент, столбики — расчет по формуле (1). *b*) Резонансная полоса оптического поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  (стрелки — положения возбуждающих линий).

рассеянии разрешены все внутримолекулярные колебания иона  $MnO_4^-$ :  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_2(E)$ ,  $\nu_3(F_2)$  и  $\nu_4(F_2)$ . Интерпретация этих колебаний в спектре РКР кристалла  $KI:MnO_4^-$  была произведена на основе поляризационных измерений [9]. Интенсивная линия  $831.6\text{ cm}^{-1}$  ( $103.1\text{ meV}$ ), наблюдавшаяся в поляризации  $z(yu)x$ , относится к полностью симметричному колебанию  $\nu_1(A_1)$ . Линии  $918.7\text{ cm}^{-1}$  ( $113.9\text{ meV}$ ) и  $402.5\text{ cm}^{-1}$  ( $49.9\text{ meV}$ ) обусловлены трижды вырожденными колебаниями  $\nu_3(F_2)$  и  $\nu_4(F_2)$  соответственно, и имеют поляризацию  $z(yz)x$ .

Характерной особенностью низкотемпературного спектра РКР является наличие в нем двух серий многофононных повторений, в каждой из которых линии расположены эквидистантно с периодом  $831\text{ cm}^{-1}$ . Наиболее интенсивной является прогрессия обертонов полностью симметричного колебания  $n\nu_1$  (где  $n = 1-4$ ). Вторая, более слабая, прогрессия обусловлена составными тонами внутримолекулярных локальных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$ :  $n\nu_1 + \nu_3$ , где  $n = 1-3$ . Симметрия всех наблюдавшихся многофононных повторений была также определена. Отметим, что все колебания  $n\nu_1$ , симметрия которых совпадает с симметрией основного тона, наблюдались в поляризации  $z(yu)x$ .

Симметрия составных тонов  $n\nu_1 + \nu_3$  определяется прямым произведением неприводимых представлений, соответствующих симметрии взаимодействующих колебаний:  $A_1 \otimes F_2 = F_2$ . Поэтому последовательность этих составных тонов наблюдается в той же поляризации  $z(yz)x$ , что и колебание  $\nu_3$ .

Как видно из рис. 2, при 5 К и длине волны возбуждения  $5145\text{ Å}$  распределение интенсивности в серии  $n\nu_1$  является немонотонным, т.е. высокие порядки рассеяния оказываются более интенсивными, чем низкие (например, третий обертон интенсивнее второго). Такой характер распределения интенсивности существенно отличается от наблюдавшегося ранее при 100 К, при котором интенсивность прогрессии  $n\nu_1$  монотонно убывала с порядком [10]. Нами была исследована зависимость распределения интенсивности спектра РКР от возбуждающей частоты. На рис. 3, *a* представлены экспериментально измеренные и рассчитанные нами интенсивности четырех порядков рассеяния на колебании  $\nu_1$  для трех случаев возбуждения:  $5145$ ,  $5629$  и  $5786\text{ Å}$ .

Как оказалось, при 5 К распределение интенсивности сильно зависит от того, в какую область примесной полосы поглощения попадает возбуждающая частота. На рис. 3, *b* приведена резонансная полоса примесного поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ , в которую осуществлялось возбуждение РКР. При 5 К она состоит из пяти эквидистантных полос: бесфононной линии ( $N = 0$ ) и ее колебательных спутников ( $N = 1-4$ ), расстояние между которыми ( $\approx 740\text{ cm}^{-1}$ ) определяется частотой полностью симметричного колебания  $\nu_1$  иона  $MnO_4^-$  в возбужденном электронном состоянии. Поскольку при понижении температуры до 5 К полосы электронно-колебательной структуры сильно сужаются, ясно, что даже небольшое изменение положения возбуждающей линии относительно максимума вибронного повторения приводит к резкому изменению "резонансности" возбуждения. Сильная зависимость распределения интенсивности в многофононном спектре от возбуждающей частоты и температуры является ярким проявлением резонансного характера рассеяния. Подобная зависимость наблюдалась для иона  $MnO_4^-$  и в других матрицах [11,12].

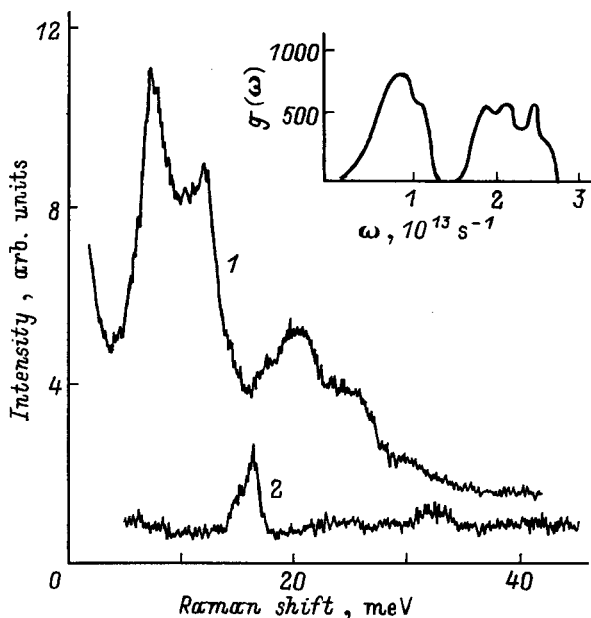
Расчет интенсивностей линии рассеяния различных порядков, приведенных на рис. 3, *a*, был проведен во франк-кондоновской модели. Для этого, как и в [10], использовалась формула, устанавливающая соотношение между интенсивностью РКР и спектром оптического поглощения (см. [13], а также [14] и ссылки там)

$$i_n(\omega_0) = c\omega_0^3 |M_{ge}^\alpha \xi^n M_{eg}^\alpha|^2 |\hat{\Delta}^n(\omega^e)\Phi(\omega_0)|^2/n! \quad (1)$$

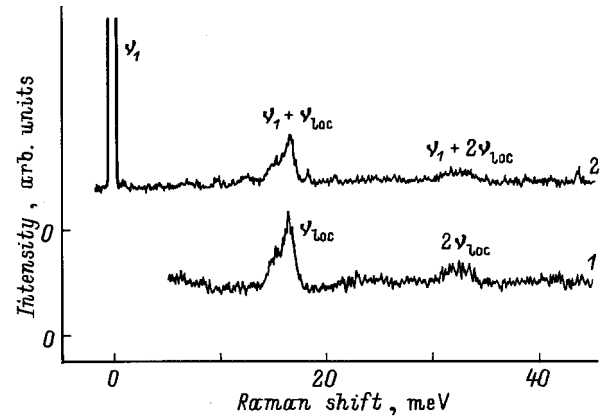
Здесь  $\xi^2$  — стоксовы потери, связанные с полностью симметричным колебанием,  $c$  — постоянная,  $\hat{\Delta}^n(\omega^e)\Phi(\omega_0) = \Phi(\omega_0) - \Phi(\omega_0 - \omega^e)$ ,  $\hat{\Delta}^n$  —  $n$ -я степень оператора разностного преобразования.  $\Phi(\omega_0)$  — функция диэлектрической проницаемости, которая выражается через экспериментально измеренный спектр оптического поглощения.

Полученное нами хорошее согласие между экспериментальными и теоретическими результатами позволило убедиться в правомерности использования франк-кондоновского приближения. Из анализа отношения интенсивностей различных порядков РКР и хорошо разрешенной при 5 К полосы примесного поглощения были определены основные константы электрон-фононного взаимодействия:  $\xi^2 = 1.33$ , частота чисто электронного перехода  $17218 \text{ cm}^{-1}$ , частота полносимметричного колебания в основном и возбужденном электронных состояниях ( $\omega_g = 831.6 \text{ cm}^{-1}$  и  $\omega_e = 740 \text{ cm}^{-1}$  соответственно), а также величина затухания  $\gamma = 200 \text{ cm}^{-1}$ .

2) Локальные колебания. При гелиевой температуре в низкочастотном спектре РКР кристалла  $\text{KI}:\text{MnO}_4^-$  обнаруживается ряд новых особенностей, которые не наблюдались при более высоких температурах. На рис. 4 приведен вид спектра РКР в поляризации  $z(yu)x$  в области решеточных колебаний кристалла при двух температурах (300 и 5 К). При комнатной температуре (кривая 1) в области частот от 0 до  $300 \text{ cm}^{-1}$  виден сплошной спектр с двумя широкими максимумами интенсивности  $85$  и  $105 \text{ cm}^{-1}$ . Этот спектр характерен для чистого кристалла иодиокалия и обусловлен комбинационным рассеянием второго порядка на колебаниях кристаллической решетки матрицы. При понижении температуры интенсивность спектра второго порядка убывает по известному закону  $I \sim T^2$  и при 5 К сплошной спектр полностью исчезает. Вместо него появляется достаточно интенсивный узкий пик на частоте  $132.3 \text{ cm}^{-1}$  ( $16.4 \text{ meV}$ ) (кривая 2 на рис. 4). Частота этого пика лежит выше верхней границы ко-



**Рис. 4.** Поляризованный ( $z(yu)x$ ) спектр РКР кристалла  $\text{KI}:\text{MnO}_4^-$  в области решеточных колебаний при возбуждении  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  и температурах, равных 300 (1) и 5 К (2). На вставке — расчетная плотность фононных состояний чистого кристалла KI (из работы [15]).



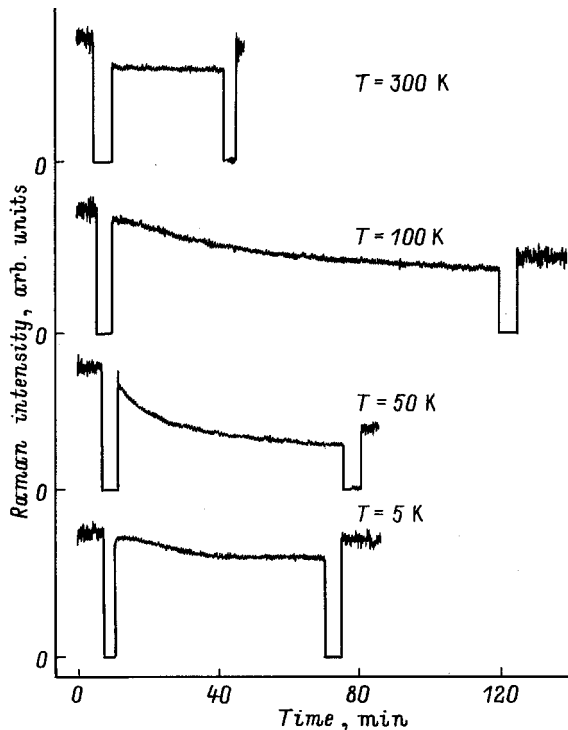
**Рис. 5.** Локальное колебание  $132 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{loc}}$ ) и его обертоны ( $2\nu_{\text{loc}}$ ) при  $T = 5 \text{ K}$  и  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  в спектре РКР вблизи возбуждающей линии (1) и в комбинации с полносимметричным колебанием  $\nu_1(A_1)$  (2).

лебательного спектра чистого кристалла KI. Согласно теоретическим расчетам функции плотности состояний кристалла KI [15], а также по данным, полученным из спектра комбинационного рассеяния второго порядка [16], предельная частота  $LO$ -ветви в решетке KI не превышает  $125\text{--}130 \text{ cm}^{-1}$ . Таким образом, колебание  $132.3 \text{ cm}^{-1}$  было интерпретировано нами как чисто локальное колебание ( $\nu_{\text{loc}}$ ), индуцированное примесным ионом в решетке. Значительно более слабый пик около  $262 \text{ cm}^{-1}$ , очевидно, является его обертоном.

Интересно отметить, что в окрестности интенсивной линии РКР ( $831.6 \text{ cm}^{-1}$ ), обусловленной основным тоном полносимметричного колебания  $\nu_1$ , нам также удалось наблюдать два пика на расстоянии от нее  $132$  и  $262 \text{ cm}^{-1}$ , которые естественно приписать комбинационным тонам  $\nu_1 + n\nu_{\text{loc}}$  и  $\nu_1 + 2\nu_{\text{loc}}$ . На рис. 5 показаны локальные колебания в низкочастотной области кристалла и в комбинации с колебанием  $\nu_1$ . Такой перенос частот локальных колебаний внутримолекулярным колебанием примесного центра является результатом резонансного характера рассеяния на этих колебаниях и подтверждает вывод о том, что оба низкочастотных колебания являются примесно-индуцированными.

### 3. Фотоиндуцированный эффект выцветания РКР

При исследовании комбинационного рассеяния в кристалле  $\text{KI}:\text{MnO}_4^-$  обнаруживается фотоиндуцированный эффект, состоящий в уменьшении интенсивности спектра РКР с ростом времени облучения при возбуждении в резонанс с полосой примесного поглощения [9]. Для более детального исследования этого явления мы использовали в качестве зонда интенсивности линий локальных колебаний. Производилось исследование интенсивностей отдельных линий РКР как функций времени при различных температурах и мощностях лазера. Кроме



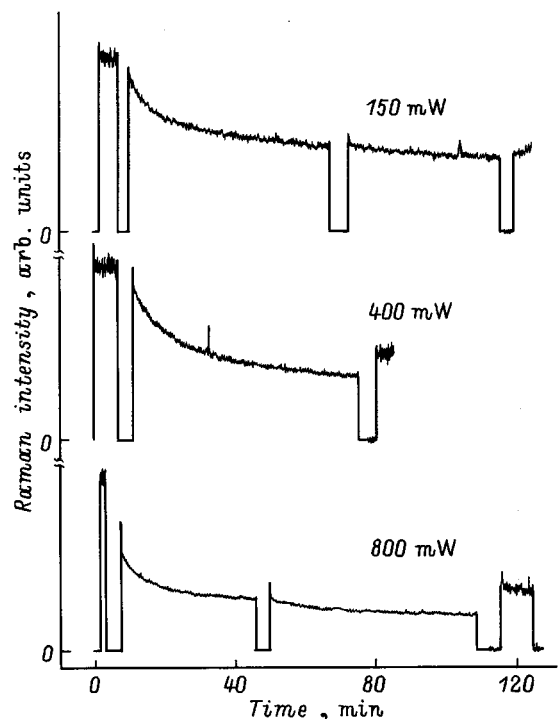
**Рис. 6.** Зависимости от времени интенсивности РКР на колебании  $\nu_1(A_1)$  при различных температурах (указаны на рисунке) и возбуждении  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ . Начальная и конечная мощности лазера — 20 мВт, мощность, при которой индуцировался эффект выцветания, — 400 мВт. Интенсивности нормированы на мощность лазера.

того, измерялся весь спектр РКР до и после интенсивной засветки кристалла, вызывающей фотоиндуцированный эффект.

На рис. 6 показаны полученные нами временные зависимости пиковой интенсивности РКР на колебании  $\nu_1(A_1)$  иона  $MnO_4^-$  в интервале температур от 300 до 5 К. Из этого рисунка легко понять, как проводился эксперимент. Сначала кристалл в темноте охлаждался до нужной температуры (температура образца стабилизировалась в течение 0.5 ч). После этого образец освещался  $Ag^+$ -лазером, и регистрировался сигнал в максимуме линии РКР. Начальная мощность лазера  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$  выбиралась низкой ( $P = 20 \text{ мВт}$ ); затем лазерный луч на короткое время перекрывался, и его мощность повышалась до уровня, достаточно для того, чтобы вызвать эффект выцветания (bleaching). Этот уровень мощности в экспериментах по температурной зависимости выбирался равным 400 мВт, что соответствовало плотности возбуждения  $200 \text{ Вт/см}^2$ . Продолжительность засветки обычно определялась временем выхода сигнала на насыщение. В конце этого периода луч снова ненадолго перекрывался, и его мощность понижалась до первоначального значения (20 мВт), после чего снова измерялась интенсивность РКР. Из соотношения интенсивностей линии  $\nu_1$  до и после интенсивной засвет-

ки кристалла оценивалась величина индуцированного выцветания.

Как видно из рис. 6, наблюдавшийся в РКР эффект выцветания интенсивности можно условно разделить на две части: долгоживущий (необратимый) эффект, который сохраняется и после уменьшения мощности лазера до первоначального значения, и динамический (обратимый) эффект, проявляющийся в резком скачке интенсивности РКР при выключении лазерной засветки кристалла. Максимальный необратимый эффект наблюдался при 50 К — тушение интенсивности на 50%. При 100 К величина эффекта составляла около 25%. При комнатной температуре и при 5 К необратимого выцветания практически не наблюдалось, что свидетельствует о термоактивационном характере процесса. Причины этого будут обсуждаться в разделе 5. Обратимый эффект хорошо виден при всех исследованных температурах, но максимальным он является при комнатной температуре, когда вносит основной вклад в суммарный эффект. Следует отметить, что bleaching-эффект наблюдался также и для других линий комбинационного рассеяния ( $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ,  $\nu_{loc}$ ) при возбуждении спектра  $Ag^+$ -лазером и лазером на красителе. Было установлено, что после 1.5-часовой засветки кристалла линией лазера  $5145 \text{ \AA}$  ( $P = 400 \text{ мВт}$ ) при 50 К интенсивность всего спектра РКР уменьшилась в 4 раза. При этом распределение интенсивности в многофононном спектре не изменилось.



**Рис. 7.** Зависимости от времени интенсивности РКР на колебании  $\nu_1(A_1)$  при различных мощностях лазера (указаны на рисунке),  $T = 50 \text{ К}$ ,  $\lambda = 5145 \text{ \AA}$ . Начальная и конечная мощности лазера — 20 мВт. Интенсивности нормированы на мощность лазера.

Была исследована также зависимость bleaching-эффекта от мощности лазера. Временные зависимости интенсивности РКР на частоте  $\nu_1$ , полученные при различных мощностях возбуждения, приведены на рис. 7. Эксперименты проводились при температуре 50 К, которая, как было установлено, является оптимальной для наблюдения bleaching-эффекта. Мощность лазера варьировалась от 50 до 800 мВт. Из полученных результатов следует, что увеличение интенсивности засветки сильно влияет на скорость падения сигнала РКР в области малых времен. Это особенно заметно при больших мощностях лазера. Из анализа кривой, соответствующей  $P = 800$  мВт, видно, что в момент включения мощной засветки сигнал начинает падать очень быстро: за несколько секунд он уменьшается на 30%. В этой ситуации временной отклик детектирующей системы оказывается недостаточно быстрым, поэтому интенсивность РКР, зарегистрированная в начальный момент, оказывается ниже реального значения (рис. 7). Более детальный анализ показывает, что скорость падения интенсивности РКР при больших временах несколько возрастает с увеличением интенсивности засветки. Однако даже при больших мощностях лазера насыщения не наступает. Величина необратимого выцветания при  $P = 800$  мВт составляет  $\approx 65\%$ . Качественно зависимость эффекта от интенсивности засветки можно оценить как сублинейную. Однако для построения точной функциональной зависимости нужны более тщательные измерения.

#### 4. Фотохромный эффект в примесном поглощении

Для выяснения природы bleaching-эффекта, наблюдавшегося в РКР, принципиальный интерес представляет выяснение изменений, происходящих в спектре оптического поглощения под действием интенсивной засветки кристалла лазером. Здесь существуют две возможности: во-первых, может иметь место селективное уменьшение поглощения на частоте возбуждения. Это соответствует выжиганию провала в неоднородно уширенном контуре полосы поглощения [7]. Во-вторых, возможно интегральное уменьшение интенсивности полосы примесного поглощения.

Для начала был проведен следующий эксперимент. При возбуждении кристалла в нулевой вибронный максимум оптической полосы поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  перестраиваемым лазером  $\lambda = 5786 \text{ \AA}$  ( $P = 300$  мВт) при 50 К индуцировался заметный bleaching-эффект в спектре РКР на частоте  $\nu_1$ . Одновременно с интенсивностью РКР регистрировалось пропускание кристалла на частоте возбуждения. Оказалось, что пропускание со временем растет, что соответствует уменьшению коэффициента поглощения на данной частоте, причем темп роста пропускания коррелирует со скоростью выцветания сигнала РКР. Таким образом, в спектре поглощения, как и в спектре РКР, наблюдается фотохромный эффект.

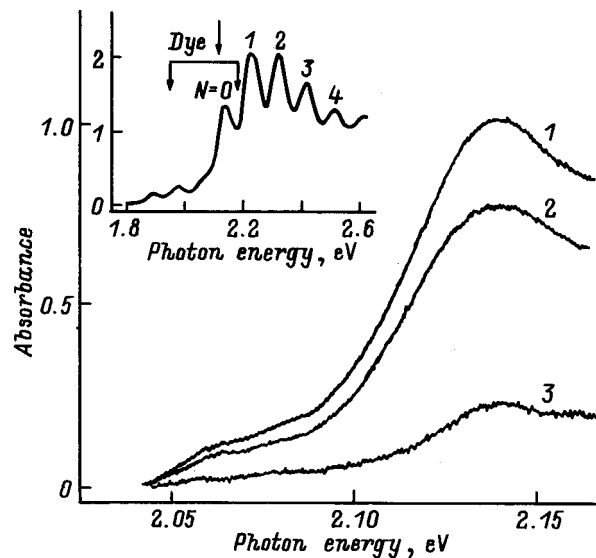


Рис. 8. Оптическое поглощение кристалла  $\text{KI}:\text{MnO}_4^-$  в области нулевого вибронного повторения полосы  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ , измеренное до (1) и после (2) засветки кристалла лазером при  $T = 50$  К,  $\lambda = 5786 \text{ \AA}$  (2142 meV),  $P = 300$  мВт. 3 — разностная кривая. Толщина образца 2.5 мм. На вставке приведена полоса поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  в более широкой области частот при 5 К и показана область перестройки частоты лазера.

Чтобы проверить, имеет ли наблюдавшийся фотохромный эффект селективный характер, мы попытались наблюдать спектральную дыру в области бесфононного электронного перехода, предполагая, что ширина полосы  $N = 0$  в спектре оптического поглощения является неоднородной. Оценить возможную величину неоднородного уширения в нашем случае можно, обратившись к предыдущим данным по оптическому поглощению ионов  $\text{MnO}_4^-$  в других щелочно-галогидных матрицах. Бесфононная линия, которая отчетливо разрешена при гелиевой температуре в спектрах кристаллов  $\text{KBr}$  и  $\text{RbBr}$ , имеет полуширину порядка  $20\text{--}30 \text{ cm}^{-1}$ , обусловленную неоднородным уширением [12,17]. Для того чтобы возбуждение осуществлялось непосредственно в область бесфононного перехода, лазер настраивался на длину волны, близкую к длинноволновому краю нулевого вибронного повторения  $5803 \text{ \AA}$  (2136 meV). Ширина линии лазера составляла  $0.15 \text{ meV}$ . В спектре РКР регистрировался bleaching-эффект на частоте  $\nu_1$ . Затем частота перестраиваемого лазера изменялась на  $1 \text{ meV}$ . Поскольку в результате такой перестройки возбуждающей частоты не было зафиксировано никакого скачка (возрастания) интенсивности линии рассеяния, мы исключили возможное выжигание провала в спектре оптического поглощения. Из этого можно сделать вывод о том, что основной вклад в ширину нулевого вибронного повторения полосы  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  вносит однородное уширение, связанное с распадом возбужденного электронного состояния  ${}^1T_2$  на нижележащее состояние  ${}^1T_1$ . Такой процесс возможен при участии, например, низкочастотного локального

колебания  $\nu_4(F_2)$  ( $402\text{ cm}^{-1}$ ) и акустических фононов. Существование запрещенного перехода  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  предсказывается расчетом энергий электронных переходов иона  $MnO_4^-$  [18]. Слабый пик, наблюдавшийся нами на расстоянии  $\approx 485\text{ cm}^{-1}$  с длинноволновой стороны от дипольно-разрешенного перехода  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ , может быть приписан этому запрещенному переходу.

Следующий эксперимент состоял в детальном исследовании контура полосы поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  в более широкой области частот до и после интенсивной лазерной засветки кристалла, вызывающей bleaching-эффект в РКР. Один и тот же перестраиваемый лазер использовался и для измерения спектра поглощения, и для возбуждения РКР, как указывалось в разделе 1. Мощность лазера, при которой достигался заметный эффект выцветания в РКР, была  $300\text{ mW}$ . Для записи спектра оптического поглощения мощность лазера понижалась до  $0.3\text{ mW}$ . Рис. 8 (кривые 1, 2) иллюстрирует изменения интегральной интенсивности поглощения, наблюдавшиеся в результате засветки кристалла лазером  $\lambda = 5786\text{ \AA}$  ( $2142\text{ meV}$ ). На вставке показана полоса поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  при  $5\text{ K}$  и обозначены номера вибронных повторений. Кривая 1 представляет собой контур полосы поглощения до засветки кристалла лазером, кривая 2 — после засветки. На рис. 8 приведена также разностная кривая 3. Хорошо видно, что интенсивность полосы поглощения во всем исследованном спектральном диапазоне уменьшилась примерно на 25%, а ее форма практически не изменилась.

## 5. Обсуждение результатов

Проведенное исследование динамики оптического поглощения под действием лазерного возбуждения указывает на то, что имеет место интегральное изменение интенсивности всей полосы поглощения  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$ , а уменьшение интенсивности спектра РКР при резонансном возбуждении в эту полосу является следствием уменьшения коэффициента примесного поглощения. Это позволяет сделать вывод об обнаружении фотохромных свойств кристалла  $KI:MnO_4^-$  при оптическом возбуждении центров  $MnO_4^-$ , которые проявляются как в оптическом поглощении, так и в РКР. Наблюдавшийся фотохромный эффект мы связываем с фотоиндуцированной нестабильностью ионов  $MnO_4^-$  и в конечном счете с понижением концентрации активных центров в кристалле. Одной из возможных причин этого может быть переход молекулярного иона  $MnO_4^-$  в другое зарядовое состояние. Рассмотрим два возможных варианта действия кванта света.

1) Ион  $MnO_4^-$  присоединяет электрон из валентной зоны и превращается в ион  $MnO_4^{2-}$ . Такое предположение кажется вероятным, если принять во внимание, что при синтезе кристаллов  $KI:MnO_4^-$  имеет место обратный процесс:  $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_4^- + e$ . Однако это предположение не подтверждается нашими экспериментальными

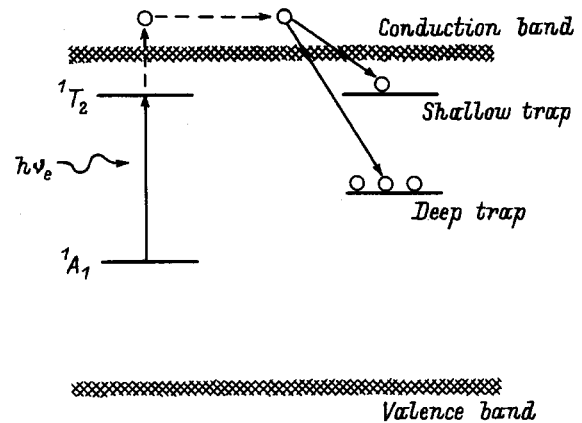
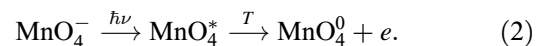


Рис. 9. Схема расположения уровней в трехцентровой модели фотохромного процесса.

данными. Ни в спектрах РКР, ни в спектрах оптического поглощения не было обнаружено новых особенностей, указывающих на появление в кристалле достаточного количества ионов  $MnO_4^{2-}$ .

2) В качестве другой модели можно предложить процесс фотодиссоциации молекулы  $MnO_4^-$  в возбужденном электронном состоянии с последующим выбросом электрона в зону проводимости



Эта модель позволяет качественно объяснить полученные результаты. Ее можно проиллюстрировать на простой схеме. На рис. 9 показаны валентная зона и зона проводимости кристалла  $KI$ , а также внутрицентровый оптический переход  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  примесной молекулы  $MnO_4^-$ . Фотоиндуцированный эффект выцветания наблюдается в РКР при резонансном возбуждении этого оптического перехода. Следовательно, фотодиссоциация молекулы происходит именно в возбужденном электронном состоянии  ${}^1T_2$ . Положение возбужденного уровня примесного центра в запрещенной зоне кристалла неизвестно, однако наличие сильной температурной зависимости эффекта позволяет предположить термоактивационный характер процесса. Как было показано в разделе 3 при  $5\text{ K}$  bleaching-эффект является очень слабым (не более 5%). Однако уже при  $50\text{ K}$  его величина достигает 50%, т.е. примерно половина всех центров переходит в другое зарядовое состояние. Это указывает на близкое расположение возбужденного электронного уровня к зоне проводимости. Заметим, что в  $KI$  ширина запрещенной зоны составляет  $6\text{ eV}$ , что приблизительно на  $1\text{--}2\text{ eV}$  меньше, чем в кристаллах бромидов. Возможно, что именно с этим связан тот факт, что фотоиндуцированный эффект не наблюдался нами в примесных кристаллах  $KBr:MnO_4^-$  и  $RbBr:MnO_4^-$ .

Существование необратимого выцветания, сохраняющегося сколь угодно долго при фиксированной температуре, а также обратимого процесса можно объяснить

в рамках трехцентровой модели, в которой кроме молекулярного иона существуют два типа ловушек, на которые может быть захвачен электрон, выброшенный в зону проводимости светом: мелкие, образованные слабо локализованными примесными состояниями, и глубокие примесные состояния (рис. 9). Захват электронов на глубокие ловушки ведет к возникновению необратимого bleaching-эффекта. В этом случае тепловая энергия недостаточна для реактивации ловушек и последующей реставрации центров  $\text{MnO}_4^-$ . Мелкие же ловушки расположены достаточно близко к зоне проводимости, так что термическая ионизация легко может приводить к их опустошению. В условиях интенсивной засветки лазером наличие мелких ловушек приводит лишь к эффективному увеличению времени реставрации центров  $\text{MnO}_4^-$ . С другой стороны, при прекращении лазерной накачки ансамбль мелких ловушек становится тем резервуаром, из которого черпаются электроны, необходимые для восстановления центров  $\text{MnO}_4^-$ . Обратимая часть bleaching-эффекта связана с термической реактивацией мелких ловушек.

Рассмотренная модель позволяет качественно объяснить и наблюдавшуюся температурную зависимость bleaching-эффекта. При 300 К не наблюдалось необратимой части эффекта, зато обратимая часть эффекта здесь максимальна (см. рис. 6). Это указывает на то, что комнатная температура является уже достаточной для опустошения наряду с мелкими и глубокими ловушек, что приводит к интенсивному восстановлению ионов  $\text{MnO}_4^-$ . Отметим, что 300 К — это как раз та температура, при которой нужно выдержать образец, чтобы "стереть" bleaching-эффект, т.е. восстановить первоначальную концентрацию центров  $\text{MnO}_4^-$  в образце. В другом предельном случае, при 5 К, тепловая энергия, очевидно, недостаточна для фототермоионизации возбужденного электронного состояния примесного иона, поэтому здесь практически не наблюдается выцветания спектра РКР. Наконец, при температуре 50 К модельная ситуация, рассмотренная выше, реализуется наиболее полно: фототермическая ионизация центров  $\text{MnO}_4^-$  происходит достаточно эффективно, а из имеющихся двух типов ловушек одни являются глубокими для данной температуры, а другие — мелкими, поэтому наблюдаются оба процесса: и обратимый, и необратимый. К сожалению, в литературе нет данных об электронных и колебательных переходах нейтральной молекулы  $\text{MnO}_4^0$ , что позволило бы с помощью РКР и оптической спектроскопии подтвердить факт образования этих молекул в результате фотоиндуцированного распада ионов  $\text{MnO}_4^-$ . Поиски проявления молекул  $\text{MnO}_4^0$  или  $\text{MnO}_4^{2-}$  в спектрах ЭПР после засветки образца, по-видимому, являются наиболее непосредственным способом проверки предложенного механизма. В то же время, как нам кажется, дальнейшее развитие и уточнение модели должно происходить также в направлении исследования временных зависимостей как самого bleaching-эффекта, так и последующих релаксационных процессов.

Авторы выражают благодарность А.А.Каплянскому и А.А.Клочихину за обсуждение работы и полезные замечания.

Работа была поддержана грантом Deutsche Forschungsgemeinschaft и частично программой МНРФ "Фундаментальная спектроскопия".

## Список литературы

- [1] П.П. Феофилов, А.А. Каплянский. УФН **76**, 2, 201 (1962).
- [2] П.П. Феофилов. Опт. и спектр. **4**, 531 (1962).
- [3] К.К. Шварц. Физика оптической записи в диэлектриках и полупроводниках. АН ЛатвССР, Зинатне, Рига (1986). 232 с.
- [4] H. Mabuchi, E.S. Polzik, H.J. Kimble. J. Opt. Soc. Am. **B11**, 10, 2023 (1994).
- [5] S.A. Basun, U. Bianchi, V.E. Bursian, A.A. Kaplianskii, W. Kleemann, P.A. Markovin, L.S. Sochava, V.S. Vikhnin, Ferroelectrics **183**, 255 (1996).
- [6] F. Luty. Cryst. Latt. Def. Amorph. Mat. **12**, 343 (1985).
- [7] W.E. Moerner, A.R. Chraplyvy, A.J. Sievers, R.H. Silsbee. Phys. Rev. **B28**, 12, 7244 (1983).
- [8] Т.И. Максимова, Н.Б. Решетняк. ФТТ **20**, 4, 1164 (1978).
- [9] Т.И. Maksimova, H. Vogelsang, H. Stolz, W. von der Osten, A.M. Mintairov. Solid State Commun. **92**, 4, 337 (1994).
- [10] Т.И. Максимова, А.М. Минтаиров. ФТТ **32**, 4, 993 (1990).
- [11] Т.И. Максимова, А.М. Минтаиров. ФТТ **28**, 3, 827 (1986).
- [12] Т.И. Максимова, А.М. Минтаиров. ФТТ **29**, 5, 1422 (1987).
- [13] D.L. Tonks, J.B. Page. Chem. Phys. Lett. **66**, 3, 449 (1979).
- [14] J.B. Page. In: Light Scattering in Solids / Ed. M. Cardona and G. Gunterodt. Springer-Verlag, Berlin (1991). P. 191.
- [15] A.M. Karo, J.R. Hardy. Phys. Rev. **129**, 5, 2024 (1963).
- [16] J.E. Potts, C.T. Walker, I.R. Nair. Phys. Rev. **B8**, 6, 2756 (1972).
- [17] Т.И. Максимова, А.М. Минтаиров. ФТТ **27**, 8, 2488 (1985).
- [18] S.L. Holt, C.J. Ballhausen. Teor. Chim. Acta **7**, 313 (1967).