

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

**МАТЕРИАЛЫ XVI ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
«ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД»**

КРАСНОДАР, 3 – 9 октября 2010 ГОДА

Краснодар 2010

УДК 535.32
ББК В 22.34

Организационный комитет:

Исаев В.А. (председатель), Игнатьев Б.В. Тумаев Е.Н. Кравченко В.Б.
Чукалина Е.П.

Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы
Всероссийской конференции. Краснодар: ГОУ ВПО «Кубанский
государственный университет», 2010. 178 с. 100 экз.

Настоящее издание содержит материалы XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», посвященные современным исследованиям в области физики конденсированного состояния. Рассматриваются вопросы, связанные с теоретическими и экспериментальными аспектами синтеза оптических материалов, их люминесцентных, генерационных, парамагнитных и нелинейных свойств.

Материалы предназначены для специалистов в области физики конденсированного состояния, преподавателей, магистрантов и аспирантов высших учебных заведения.

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (г. Москва), ОАО «Сатурн» (г. Краснодар), ООО НПЦ «ЭЛС-94» (г. Москва).

УДК 535.33
ББК В 22.34

© ГОУ ВПО «Кубанский государственный
университет, 2010

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ИОНОВ Pb^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$

Важенин В.А., Ивачев А.Н., Артёмов М.Ю., Потапов А.П.

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Россия, 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, тел.(343)261-61-53,
vladimir.vazhenin@usu.ru*

В работе [1] в сегнетоэлектрических кристаллах $Pb_5Ge_3O_{11}$ и $(Pb_{0.98}Ba_{0.02})_5Ge_3O_{11}$ (структурный переход $P3 \leftrightarrow P\bar{6}$ при 450К [2]) проведено исследование фотоиндуцированных центров Pb^{3+} (состояние $^2S_{1/2}$ с гигантским сверхтонким взаимодействием) методами парамагнитного резонанса, магнитно циркулярного дихроизма, оптически детектируемого магнитного резонанса и оптической спектроскопии. Определены параметры зеемановского, сверхтонкого и суперсверхтонкого (с двумя ближайшими ядрами свинца) взаимодействия. В работе предполагается, что фоторефрактивный эффект, обнаруженный авторами [3-7] в чистом, редуцированном (отжиг в кислороде или водороде) и легированном (Ba, Ni, Fe, Yb, Rh) германате свинца, может быть связан с перезарядкой матричных ионов Pb^{2+} .

Нами исследовалась возможность перезарядки ионов свинца в монокристаллах германата свинца с примесью Fe, Cu, Ti, Eu, Si, Cl, Br, F. Спектры парамагнитных ионов Pb^{3+} регистрировались на ЭПР спектрометре EMX Plus (Bruker). Облучение образцов ксеноновой лампой, а также светодиодами с максимумом излучения на 410 нм и 470 нм при 100÷120К приводило к появлению характерного ЭПР спектра. На рис.1 (b) центральная группа и сигналы, отмеченные стрелками, представляют суперсверхтонкую структуру четного ($I=0$) изотопа Pb^{3+} , обусловленную взаимодействием с 8-ю ближайшими ядрами свинца. Переходы нечетных ($I=1/2$, распространенность $\approx 22\%$) изотопов $^{207}Pb^{3+}$ с аналогичной суперсверхтонкой структурой наблюдаются в магнитных полях с индукцией ≈ 550 и ≈ 1100 мТ.

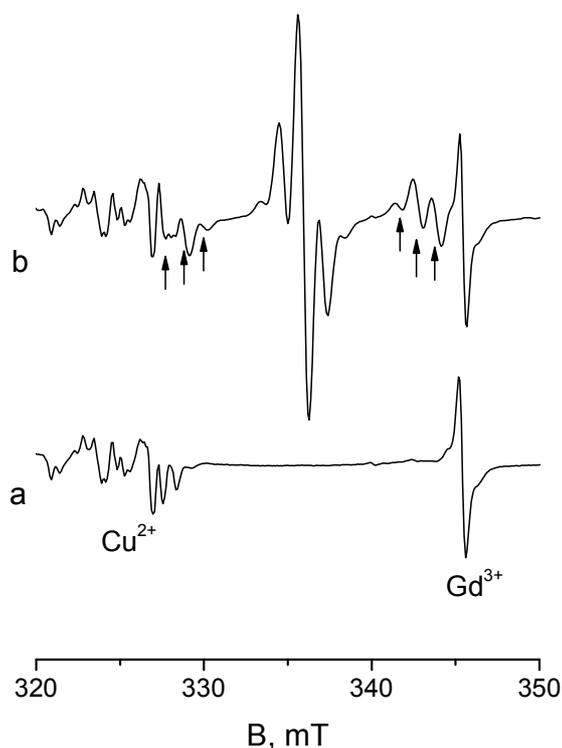


Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, легированного 1 моль. % TiO_2 и обнаруживающего следы неконтролируемых примесей железа, гадолиния и меди до (а) и после облучения ксеноновой лампой (б) при $T=120\text{K}$ и $B \approx || C_3$.

При облучении светодиодами сигналы Pb^{3+} растут приблизительно в течение часа, рост интенсивности этих сигналов при использовании ксеноновой лампы происходит в течение 15 минут. Концентрация центров в насыщении, оцененная путем сравнения со спектром ЭПР $(\text{Cd}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})\text{Te}$, порядка 10^{16} спин/см³. При повышении температуры наблюдается экспоненциальный распад указанных парамагнитных центров. Температурная зависимость времени отжига центров Pb^{3+} по оптическим и ЭПР измерениям приведена на рис.2, там же приведены энергии активации этого процесса.

Слабая аксиальность зеемановского, сверхтонкого (СТВ) и суперсверхтонкого (ССТВ) взаимодействий центров Pb^{3+} с $z || C_3$, установленная авторами [1], говорит о том, что под действием света перезаряжаются ионы свинца, расположенные в позициях с симметрией C_3 . Таких позиций, имеющих в окружении два осевых ($R \approx 0.35\text{nm}$) и шесть, расположенных в вершинах треугольной скрученной призмы ($R \approx 0.42\text{nm}$), ионов свинца, в сегнетоэлектрической фазе $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ — шесть [8]. Тем не менее, наблюдается только один центр Pb^{3+} .

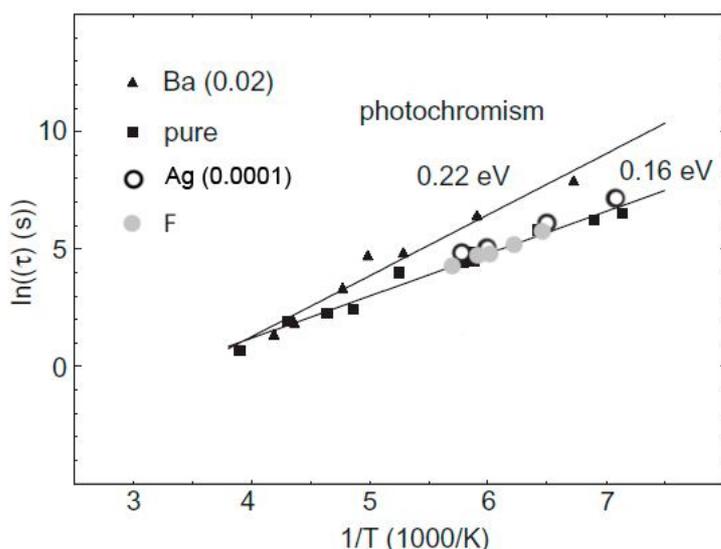


Рис. 2. Температурная зависимость времени отжига центров Pb^{3+} , для чистого и с примесью бария германата свинца - из оптических измерений [1], для содержащего серебро и фтор - из ЭПР измерений настоящей работы.

Лучшее описание вида спектра, обусловленного ССТВ с двумя неэквивалентными тройками ядер свинца из призмы (центральная часть спектра на рис. 1) получается при значениях параметров изотропного взаимодействия 2.2 и 0.8 mT. Таким образом, наблюдаемый центр Pb^{3+} демонстрирует практически одинаковое изотропное ССТВ с двумя осевыми ядрами ^{207}Pb и существенно различное с ядрами ^{207}Pb в двух треугольниках.

В наибольшей степени указанным условиям удовлетворяет ион свинца в позиции Pb5 [8], при этом следует предполагать простую степенную зависимость величины изотропного ССТВ от расстояния и смещение (≈ 0.01 nm) при перезарядке иона Pb^{3+} в положение, равноудаленное от осевых ионов свинца. В случае позиции Pb8 следует допускать вдвое большее смещение Pb^{3+} , при этом разница расстояний до ионов Pb в треугольниках оказывается меньше.

Легирование кристаллов железом приводит к уменьшению концентрации фотоиндуцированных центров Pb^{3+} . Максимальная концентрация Pb^{3+} наблюдалась при облучении кристаллов, отожженных в атмосфере фтора и хлора, а также легированных титаном. Анализ влияния примесей на перезарядку ионов свинца затруднен присутствием практически во всех образцах центров железа, гадолиния, меди и марганца.

Литература

1. H.J. Reyher, M. Pape, N. Hausfeld. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 3767 (2001).
2. H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. *J. Appl. Phys.* **43**, 4907 (1972).
3. W. Krolikowski, M. Cronin-Golomb, B.S. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 7 (1990).
4. X. Yue, S. Mendricks, Yi Hu, H. Hesse, D. Kip. *J. Appl. Phys.* **83**, 3473 (1998).
5. X. Yue, S. Mendricks, T. Nikolajsen, H. Hesse, D. Kip, E. Kratzig. *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 389 (1999).
6. S. Mendricks, X. Yue, R. Pankrath, H. Hesse, D. Kip. *Appl. Phys. B* **68**, 887 (1999).
7. O. Gnatovsky, V. Linnik, L. Pryadko. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics* **4**, 199 (2001).
8. Y.J. Iwata. *Phys. Soc. Jap.* **43**, 961 (1977).

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ Gd^{3+} В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$

Потапов А.П., Важенин В.А., Артёмов М.Ю., Гусева В.Б., Фокин А.В.

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Россия, 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, тел.(343)261-61-53,
vladimir.vazhenin@usu.ru*

Рентгенографические, диэлектрические, пироэлектрические и оптические исследования монокристаллов сегнетоэлектрических твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ (структурный переход второго рода $P3 \leftrightarrow P\bar{6}$) проводились авторами [1-4]. В работах [2, 4] на основании результатов рентгеноструктурных исследований и измерений инфракрасных спектров сделан вывод, что в области концентраций кремния ($0 < x < 0.39$) ионы Si^{4+} замещают позиции германия в одиночных тетраэдрах GeO_4 и одну позицию Ge в битетраэдрах Ge_2O_7 , тогда как авторы [1] считают, что в этом диапазоне происходит замена ионов Ge^{4+} на Si^{4+} только в одиночных тетраэдрах.

Нами исследовались монокристаллы $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$, выращенные методом Чохральского с примесью 15 моль. % кремния в шихте. Рентгенофлуоресцентные исследования подтвердили порядок величины концентрации кремния в образцах. Однако сравнение температуры сегнетоперехода с результатами [1] свидетельствует о заметно меньшей в образцах концентрации кремния ($\approx 5\%$). В качестве парамагнитного зонда использовался высокоспиновый ($S=7/2$) ион Gd^{3+} (концентрация ≈ 0.01 моль. %), замещающий ион свинца в тригональной позиции Pb4 (обозначения [5]) [6]. ЭПР спектр Gd^{3+} в чистом германате свинца (1 центр) состоит из семи разрешенных переходов (рис. 1), наблюдается также сигнал от неконтролируемой примеси железа. Легирование кристаллов кремнием приводит к значительному уширению сигналов и расщеплению их (кроме центрального) на четыре слаборазрешенные компоненты (рис. 1).

Симметричность наблюдаемого спектра при $V \parallel C_3$ позволяет соотнести переходы с четырьмя типами центров и, пренебрегая

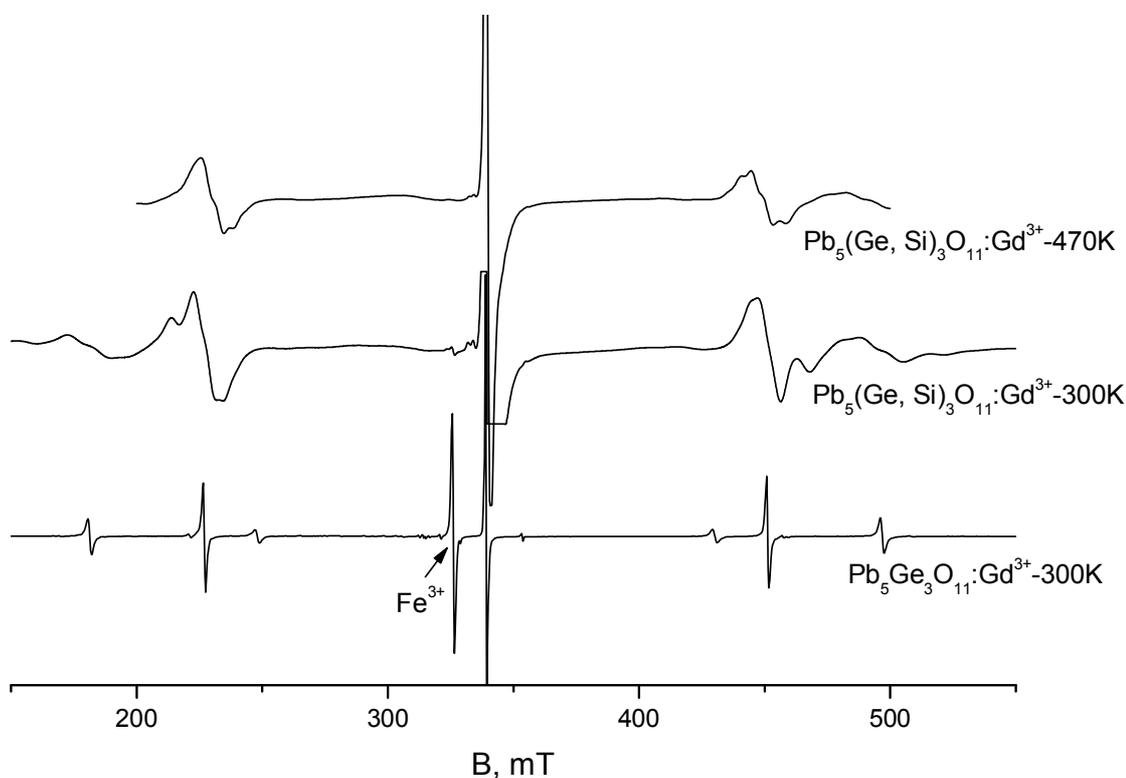


Рис. 1. Спектр ЭПР центров Gd^{3+} (первая производная сигналов поглощения) в номинально чистом и легированном кремнием германате свинца при $V||C_3$ и комнатной температуре (B – индукция магнитного поля).

влиянием недиагональных параметров тонкой структуры (замена в окружении Gd^{3+} иона Ge^{4+} на Si^{4+} понижает симметрию до C_1), а также считая, что $b_{60} = 4$ МГц как в чистом кристалле, оценить значения констант спинового гамильтониана b_{20} и b_{40} в определении [7] (табл. 1). Следует отметить, что для центров Si_4 при уходе от ориентации $V||C_3$ наблюдается расщепление сигналов, свидетельствующее о больших недиагональных параметрах.

Логично предполагать, что индивидуальные центры $Si_1 \div Si_4$ обусловлены ионами Gd^{3+} , имеющими ион кремния в различных близких позициях Ge^{4+} или не имеющими такового, а присутствие Si^{4+} в более далеких позициях германия обуславливает лишь уширение линий. Согласно структуре [7]

Табл. 1. Параметры спинового гамильтониана Gd^{3+} в чистом и легированном кремнием германате свинца, определенные из анализа резонансных положений при $V||z||C_3$ и комнатной температуре.

	1 центр	Si_1	Si_2	Si_3	Si_4
b_{20} , МГц	813	704	778	841	966
b_{40} , МГц	-119	-124	-123	-121	-124

Табл. 2. Сферические координаты ионов германия относительно Pb4 ($z||C_3$) в сегнетоэлектрической фазе ($T=300K$).

	Ge2	Ge3	Ge1	Ge1	Ge2	Ge3
R, Å	3.4	3.5	6.17	6.3	7.3	7.35
θ , °	62	117	149	31	77	103
сфера	I		II		III	

ближайшие ионы германия расположены в позициях с координатами, приведенными в табл. 2. В параэлектрической фазе в группе симметрии Pb4 появляется плоскость симметрии σ_h , в связи с чем парамагнитные центры с Si^{4+} в позициях сфер I, II, III (табл. 2) становятся эквивалентными. Измерение температурного поведения ЭПР спектра до парафазы показало отсутствие слияния каких либо центров из четырех наблюдаемых; этот факт говорит о том, что и в сегнетофазе центры Gd^{3+} с ионами кремния в квазизеркальных позициях детектируются как эквивалентные.

Центры $Si_1 \div Si_3$ демонстрируют в сегнетоэлектрической фазе линейную температурную зависимость величины, характеризующей протяженность спектра ($\Delta b_{20} - 6\Delta b_{40} + 7\Delta b_{60}$), где Δb_{n0} – части b_{n0} , обусловленные спонтанной поляризацией. Такая зависимость характерна для центров, имеющих в парафазе плоскость σ_h , и реализующихся в случае отсутствия близкого дефекта или локализации его в плоскости отражения, поскольку при структурном переходе второго рода для них $\Delta b_{n0} \sim P^2 \sim \Delta T$ [8]. В то же время центры Si_4 имеют существенно нелинейную температурную зависимость протяженности спектра, скорее всего обусловленную наличием вклада, линейного по поляризации.

Основываясь на величине b_{20} центр типа Si_2 (табл. 1) следует отнести к ионам Gd^{3+} , не имеющим кремния в позициях, приведенных в табл. 2. В спектр этого центра также могут давать вклад и ионы гадолиния, в окружении которых имеется два иона Si^{4+} на расстояниях 6.2 и 7.3Å.

Нелинейная температурная зависимость, заметные недиагональные параметры b_{nm} и большая разность ($b_{20}(Si_4) - b_{20}(Si_2)$) говорят в пользу того, что центр Si_4 обусловлен наличием в окружении Gd^{3+} близко расположенного иона кремния ($\approx 3.5Å$), а также двух ионов германия: один на расстоянии $\approx 3.5Å$, другой на 6.2Å

или 7.3А. Центры Si_1 , Si_3 можно отнести к спектрам Gd^{3+} , возмущенным наличием кремния во второй и третьей германиевой сфере (табл. 2). Различие знаков ($b_{20}(Si_1)-b_{20}(Si_2)$) этих центров объясняется тем, что влияние дефекта на величину параметра b_{20} при $\theta=54.7^\circ$ меняет знак [9-10].

Предлагаемая интерпретация наблюдаемого в германате свинца ЭПР спектра допускает замещение кремнием германиевых узлов как в кремний-кислородных тетраэдрах, так и в битетраэдрах и, следовательно, является аргументом в поддержку утверждения авторов [3-4].

Авторы благодарны А.Д. Горлову за обсуждение результатов и полезные советы.

Литература

1. Н. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. *J. Appl. Phys.* **43**, 4907 (1972).
2. W. Eysel, R.W. Wolf, R.E. Newnham. *J. Am. Ceram. Soc.* **56**, 185 (1973).
3. А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. *Кристаллография* **26**, 349 (1980).
4. М.Х. Рабаданов, Ю.В. Шалдин, А.А. Буш, А. Петрашко. *Нано- и микросистемная техника* №10, 6 (2006).
5. Y.J. Iwata. *Phys. Soc. Jap.* **43**, 961 (1977).
6. В.А. Важенин, Л.И. Левин, К.М. Стариченко. *ФТТ* **23**, 2255 (1981).
7. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*, Москва, Наука, 1972, С. 121.
8. А.Е. Никифоров, А.И. Кроткий, В.А. Важенин, Ю.М. Карташев. *ФТТ* **21**, 2900 (1980).
9. D.J. Newman, W. Urban. *Adv. Phys.* **24**, 793 (1975).
10. L.I. Levin. *Phys. Stat. Solidi (b)* **134**, 275 (1986).

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА ЗАПРЕЩЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ЭПР Mn^{2+} В $PbWO_4$

Асатрян Г.Р., Потапов А.П., Важенин В.А.

*ФТИ им.А.Ф. Иоффе, Россия, 194221, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая, 2
Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
Россия, 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51
vladimir.vazhenin@usu.ru*

Исследованиям методом электронного парамагнитного резонанса энергетической структуры основного состояния примесных дефектов в монокристаллах перспективного сцинтиллятора $PbWO_4$ посвящены работы [1-6]. Авторами [1-2] в результате измерений угловых зависимостей положений ЭПР переходов, разрешенных по электронному спину, в большом диапазоне температур определены параметры тонкой структуры, а также величины сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий ионов Mn^{2+} ($S=5/2$, $I=5/2$), замещающих в $PbWO_4$ ионы Pb^{2+} и имеющих группу локальной симметрии S_4 .

Наши измерения ЭПР спектров $PbWO_4:Mn$ показали существование в окрестности $g \approx 4$ более слабых (на три порядка) сигналов, судя по характеру сверхтонкой структуры, принадлежащих центрам марганца (рис. 1). При $B||S_4$ наблюдается практически единственный сверхтонкий секстет сигналов. Именно в этой области спектра следует ожидать запрещенных ($\Delta m_s = \pm 2$) переходов тетрагональных центров Mn^{2+} (рис.2). Расчеты ориентационного поведения указанных переходов с использованием параметров спинового гамильтониана [1-2] приводят к похожему спектру (рис. 3), однако реализующемуся в ориентации, в которой вклад аксиального параметра второго ранга в тонкую структуру исчезает, а полярный угол индукции магнитного поля θ принимает значение $\approx 55^\circ$. Кроме того расчет не дает при уходе от $\theta \approx 55^\circ$ расщепления на четыре равноинтенсивные компоненты.

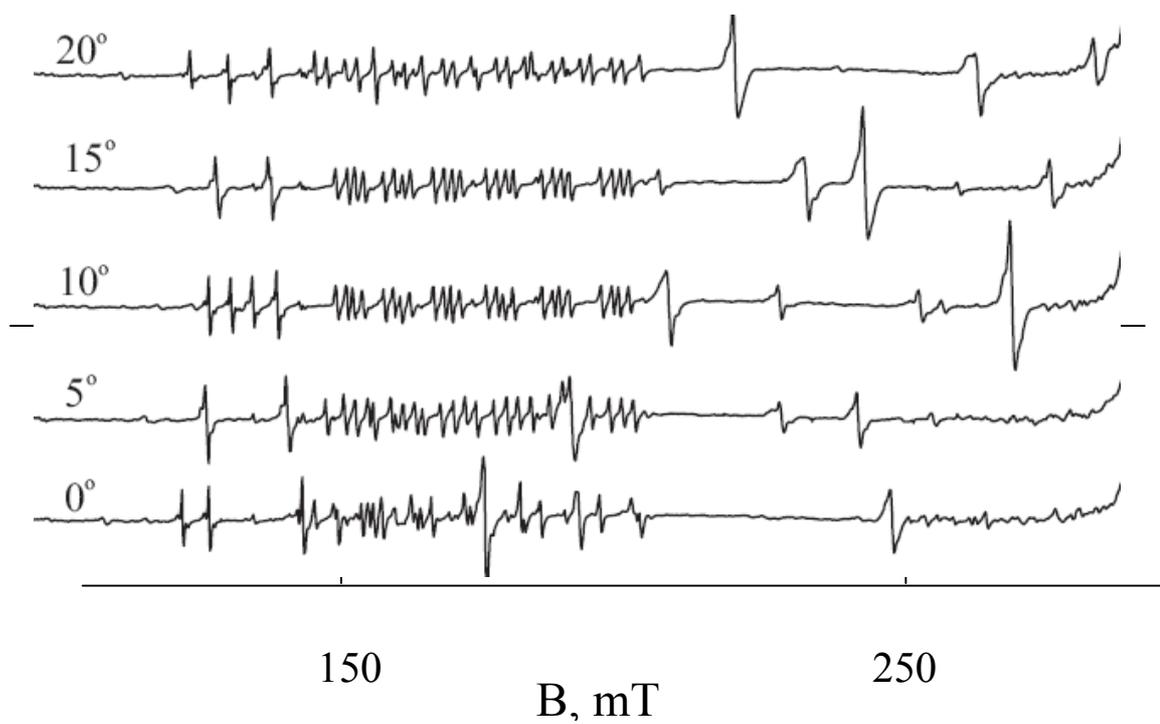


Рис. 1. Спектр ЭПР $\text{PbWO}_4:\text{Mn}$ на частоте 9350 МГц при 40К. Ориентация $\text{B} \parallel \text{S}_4$ реализуется при $\theta \approx 12^\circ$.

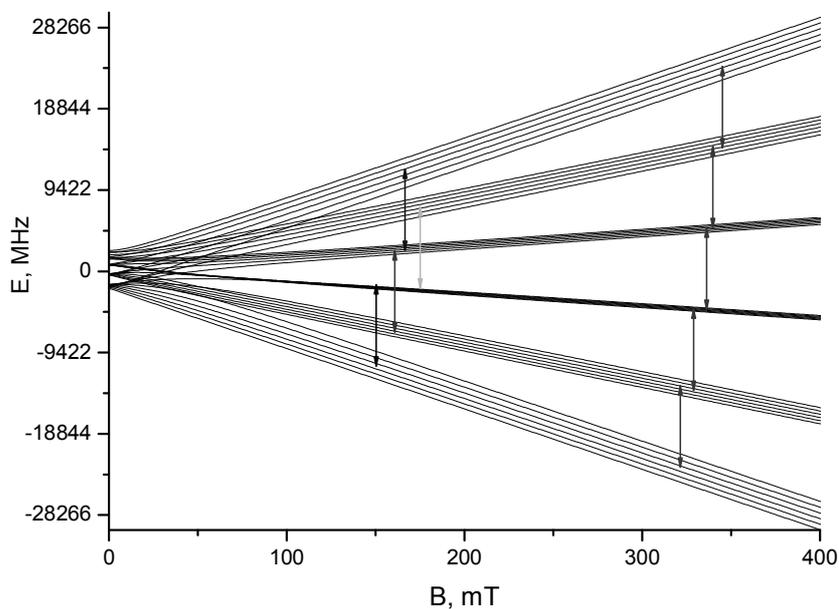


Рис. 2. Разрешенные и запрещенные по электронному спину переходы Mn^{2+} в PbWO_4 .

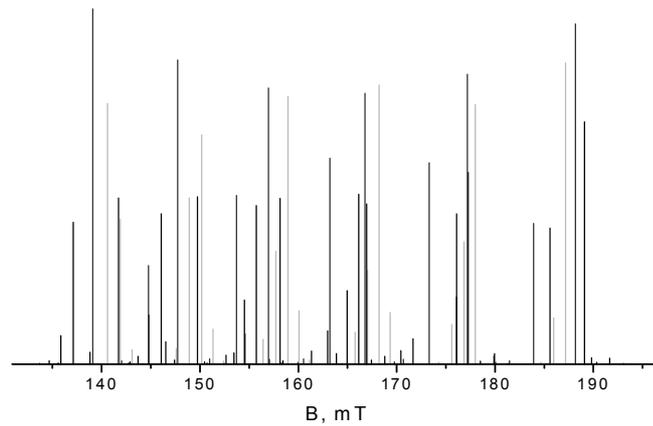


Рис. 3. Расчетный ЭПР спектр запрещенных переходов тетрагональных центров Mn^{2+} при $\theta = 54.7^\circ$ на частоте 9200 МГц.

В связи с этим спектр, наблюдаемый в половинных полях, скорее обусловлен низкосимметричными центрами марганца с магнитной кратностью 4. Таковыми могут являться, например, ионы Mn^{4+} в позиции вольфрама с локальной компенсацией вакансией кислорода. Подтверждением этого предположения могло бы служить обнаружение других переходов центров с $S=3/2$. Для построения спинового гамильтониана таких центров необходимо измерение ориентационного поведения сигналов, что в связи с малой интенсивностью и сложностью спектра (см. рис.1) является весьма непростой задачей.

Литература

1. S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. *Radiation Measurements* 38, 655 (2004).
2. M. Stefan, S.V. Nistor, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, 719 (2005).
3. M.L. Meilman. *Fiz. Tverd. Tela* 8, 3656 (1966).
4. S.V. Nistor, M Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 719 (2006).
5. J. Rosa, H.R. Asatryan, M. Nikl. *Phys. Stat. Sol. A* 158, 573 (1996).
6. T.H. Yeom, I.G. Kim, S.H. Lee, S.H. Choh, T.H. Kim, J.H. Ro. *J. Appl. Phys.* 87, 1424 (2000).

НАНЕСЕНИЕ ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ RIAD В УСЛОВИЯХ МАСШТАБНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Березний С.Г.

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
afskachkov@mail.ru*

Актуальность просветляющих покрытий (ПП) в современной оптике и, в частности, в солнечной энергетике нельзя недооценить. ПП позволяют снизить коэффициент отражения в рабочей области длин волн и передать на приёмник максимальное количество энергии. После проведения расчёта толщин и коэффициента преломления слоёв ПП и его нанесения на солнечный элемент прирост по КПД может достигать ~15%.

Просветления поверхности приёмника можно добиться, используя различные материалы и методы. Наибольшим распространением нанесения просветляющих покрытий пользуются методы: CVD (chemical vapor deposition) химическое осаждение из паровой (газовой) фазы [1,7], PVD (physical vapor deposition) физическое осаждение из паровой (газовой) фазы или IAD (ion assisted deposition) [2, 3] и RIAD (reactive ion assisted deposition) физическое осаждение из газовой фазы с химически активными ионами и др. В свою очередь, выбор материалов используемых для напыления также разнообразен и зависит от требований к ПП, технологических условий и используемого метода. Основными материалами для напыления ПП представленными на рынке выступают следующие соединения: TiO_2 , Al_2O_3 , TiO , SiO_2 , Ti_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , HfO_2 и др. При использовании данных материалов в ПП важно учитывать их свойства: показатель преломления n , коэффициент отражения R , дисперсию, ширину напыляемого слоя и возможность получения необходимых параметров при наложенных ограничениях. Так, например, для Ta_2O_5 $n \sim 1,79$ (633 nm), $R=0,081$, ширина

запрещённой зоны $E \sim 3.9$ eV, а для SiO_2 $n \sim 1,543$ (366 nm), $R \sim 0,045$ и $E \sim 9$ eV [9].

Наибольшей популярностью для нанесения ПП пользуется метод PVD и его модификации (IAD, RIAD) как один из наиболее эффективных. В условиях промышленного производства ПП на данный момент, методы PVD (IAD, RIAD) достигли высокой повторяемости результатов, способны проводить процесс напыления при низких температурах (20-250 °C) и сократили время проведения процесса. Выше перечисленные факторы сказываются на конечной себестоимости продукта, в сторону его удешевления [4, 5, 6]. Материалы, используемые для напыления данными методами также разнообразны, однако можно выделить несколько соединений пользующихся наибольшим распространением, а именно: TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 [7]. Такое распространение эти соединения получили из-за своих оптических свойств (таблица № 1). В частности, большое значение ширины запрещенной зоны делает прозрачным соединения TiO_2 и Al_2O_3 для широкой области длин волн. Высокий коэффициент преломления TiO_2 позволяет использовать его в качестве промежуточного слоя в многослойном просветлении. Диапазон волн, проходящий сквозь ПП, соответствует диапазону спектра солнечного излучения с наибольшей энергией.

Таблица 1 – Оптические свойства соединений оксидов TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 [9, 10]

Соединение	n (633 nm)	R (633 nm)	E , eV
TiO_2	2,494	0,183	3,2
Al_2O_3	1,766	0,077	6,55
SiO_2	1,543	0,045	9,0
HfO_2	1,913	0,098	5,25

Используя те же методы и определённые ростовые условия, в опубликованных статьях, достигнуты следующие значения показателя преломления $n=2,42$ и $n=1,76$ для покрытий на материалах TiO_2 и Al_2O_3 [4, 5, 7].

В лабораторных условиях на установке ВАК 761 opt. было нанесено ПП методом RIAD. Данная установка позволяет напылять многослойное ПП из материалов, указанных выше, различной толщины и коэффициента преломления, для получения оптимального просветления. Практический поиск оптимальных установок параметров в процессе напыления, должен учитывать множество параметров: базовое давление, материал подложки, подготовка подложки, температура подложки, парциальное давление реактивного газа, газовая смесь, материал осаждения, скорость осаждения, ячейка испарения материала, высоковольтное напряжение электронной пушки, ток эмиссии, чистота камеры, скорость вращения калотты и т.д. При использовании источника плазмы количество параметров подлежащих контролю увеличивается [2]. Поэтому задача, требующая решения на данный момент, это определение оптимальных параметров процесса напыления ПП методом RIAD с учётом всех ограничений, накладываемых производством, для получения предварительно рассчитанного ПП под структуру ФП.

Создание ПП предваряется теоретическим расчётом оптимальных значений толщины и коэффициента преломления, учитывающим свойства структуры ФП. Сравнение экспериментальных характеристик ПП с рассчитанными позволяет добиваться их максимальной эффективности.

Просветление всегда использовалось в той или иной мере, при производстве ФП, однако говорить об универсальном ПП не приходится. Модель каждой разработанной структуры требует индивидуального, внимательного рассмотрения и определённой просветляющей поверхности. На установке ВАК 761 opt удалось получить двухслойное ПП на материалах TiO_2 и Al_2O_3 , параметры слоёв просветления приведены в таблице № 2.

Таблица 2 – Оптические свойства слоёв ПП TiO_2 , Al_2O_3

Соединение	n (633 nm)	Толщина, nm
TiO_2	2,37	40
Al_2O_3	1,64	80

Нанесенное нами ПП увеличило КПД ФП на ~13% и стабильно воспроизводилось от процесса к процессу. Отклонения толщины и коэффициента преломления от подложки к подложке составляют <5%. Температура в процессе напыления составляла 140 °С, а время проведения процесса ~120 минут. Получение необходимого ПП, это малая часть возможностей установки ВАК 761 opt. и дальнейшим направлением исследований будет поиск оптимальных режимов при применении новых материалов для нанесения ПП.

Литература

1. Fengyan Zhang, Robert A. Solar cell structures using porous column TiO₂ films deposited by CVD. Patent Application Publication # US2008/0092955 A1, USA, 2008.
2. Pham Hong Tuan. Optimization study of TiO₂ Film Deposited by IAD process. Thin film technology Laboratory, National Center for Technology Process, C6 Thanh Xuan Bac, Hanoi, Vietnam.
3. Min J.Jung, Yong M.Kim. Deposition of TiO_x thin film using the grid –assisting magnetron sputtering. Elsevier. Thin solid films, 2004, p.430-435.
4. Arnold et al., Thin solid films, 1988,165, p.1-9.
5. D-E-A-41 37 606.
6. Mat.Res.Soc., Spring meeting San Francisco, Conference Publication, Plasma-impulse CVD Deposited TiO₂ Waveguiding Films: Properties and Potential application in integrated Optical sensor systems, 1992.
7. Jesus Alonso, Hironori Arakawa, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, 2003, p.520-528, p.678-681.
8. Armigliato A., Celoti G., Optical, structural and compositional characterization of TiO_x antireflection coatings. 2-nd. E.C. Photovoltaic Solar Energy Conference, 1979, p. 784-791.
9. The General Properties of Si, Ge, SiGe, SiO₂ and Si₃N₄, 2004
10. Yu H.Y., Li M.F., Energy gap and band alignment for (HfO₂)_x(Al₂O₃)_{1-x} on (100) Si, 2002, Vol.81, N. 2.

ВЛИЯНИЕ СВЕРХБЫСТРОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Н.-ПАРАФИНОВ НА СТРУКТУРУ КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРОВ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛ

Ерина М.В., Вашкевич О.В., Голубин М.А.*

*Ставропольский государственный университет,
Россия, 355009, ул. Пушкина, 1, Shishlina@mail.ru*

** Северо-Кавказский технический университет,
Россия, 355029, просп. Кулакова, 2*

Квазилинейчатые спектры сложных органических молекул наиболее просто получать методом Шпольского [1]. Этот метод позволяет получать квазилинейчатые спектры в специально подобранных матрицах, чаще всего в нормальных парафинах, при температурах кипения жидкого азота и ниже. Достоинство этого метода состоит в том, что для получения необходимой информации, например о составе сложной смеси, достаточно незначительного количества исходных компонент [1,2], кроме того, анализ можно проводить быстро с использованием стандартной спектроскопической аппаратуры. Для каждой молекулы существует ряд растворителей, которые считаются «удобными», в них линии в спектрах достаточно узкие и легко идентифицируются. Наряду с этим, часть растворителей является «неудобными», т.е. в них спектры размываются и ухудшается их структура.

В настоящей работе предложен способ улучшения структуры спектров, который может быть использован для повышения достоверности идентификации ПАУ по квазилинейчатым спектрам люминесценции.

Объектами для исследования были выбраны 1,12-бензперилен (1,12-БПЛ) в н.-декане и 2,7-дибромдифениленсульфид (2,7-BrДФС) в н.-гексане.

Спектрофлуориметрическая установка была собрана на базе дифракционного спектрометра СДМС (с дифракционной решеткой 1200 штр/мм и обратной линейной дисперсией 1.2 нм/мм). Возбуждение производилось ксеноновой лампой ДКСШ-

150 с фильтром УФС-2 (для 1,12-БПЛ) и лазером ЛГИ-21 (для 2,7-BrДФС). Регистрация осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-36 и подключенным к нему двухкоординатным графопостроителем Н-307.

В работе использовались два способа кристаллизации органического соединения. Обычная кристаллизация производилась в тонкой цилиндрической кварцевой кювете быстрым погружением в сосуд Дьюара с кипящим азотом.

Второй способ, описываемый в данной работе, и названный сверхбыстрой кристаллизацией, заключался в следующем. Жидкий раствор органического соединения в н.-парафине с помощью пульверизатора распылялся непосредственно в жидкий азот. Замороженный таким образом раствор собирался с помощью воронки в цилиндрическую кювету в виде кварцевой трубочки, после чего запись спектра производилась обычным способом.

На рис. 1 приведен квазилинейчатый спектр 1,12-БПЛ в н.-декане при 77 К при обычной кристаллизации, а на рис. 2 спектр того же соединения в условиях сверхбыстрой кристаллизации. Насыщенный раствор 1,12-БПЛ в н.-декане при обычной кристаллизации дает квазилинейчатый спектр в котором 0-0 переход для соответствующего типа центров слабо выражен (линия (1) на рис. 1). При сверхбыстрой кристаллизации интенсивность этой линии возрастает в 6 раз (рис. 2). Интенсивность линии (2) также возрастает в этом случае. Таким образом, структурность спектра люминесценции значительно увеличивается. Наличие узких линий, соответствующих 1,12-БПЛ позволяет легко идентифицировать это соединение в составе сложной смеси.

На рис. 3 и рис. 4 приведены спектры 2,7-BrДФС в н.-гексане при 77К при обычной и сверхбыстрой кристаллизации соответственно. Видно, что при изменении условий кристаллизации спектр изменяется, в частности, интенсивность линии (1) возрастает и спектр становится более простым. Предложенный способ может упростить вибрационный анализ такого рода веществ.

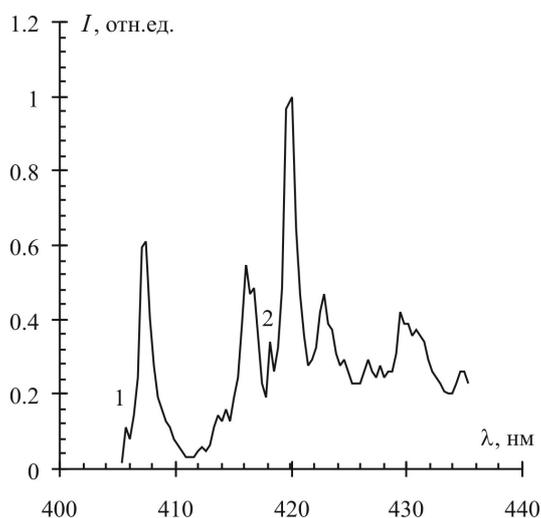


Рис. 1. Квазилинейчатый спектр 1,12-БПЛ в н.-декане при 77 К при обычной кристаллизации

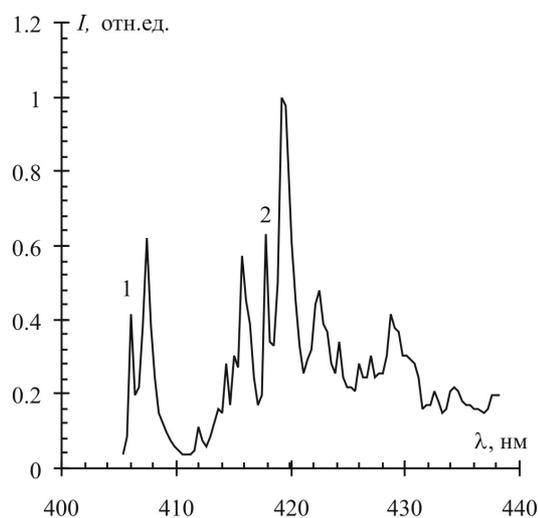


Рис. 2. Квазилинейчатый спектр 1,12-БПЛ в н.-декане при 77 К при сверхбыстрой кристаллизации

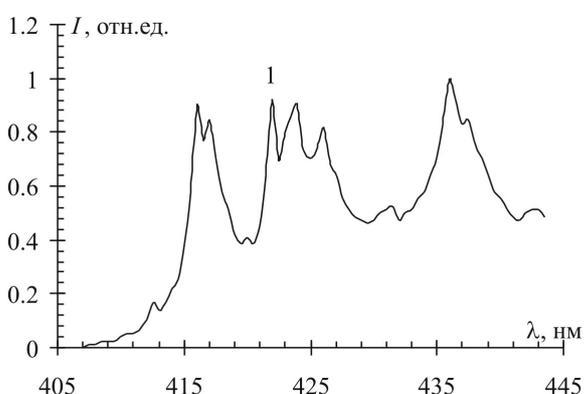


Рис. 3. Спектр 2,7-ВгДФС в н.-гексане при 77 К при обычной кристаллизации

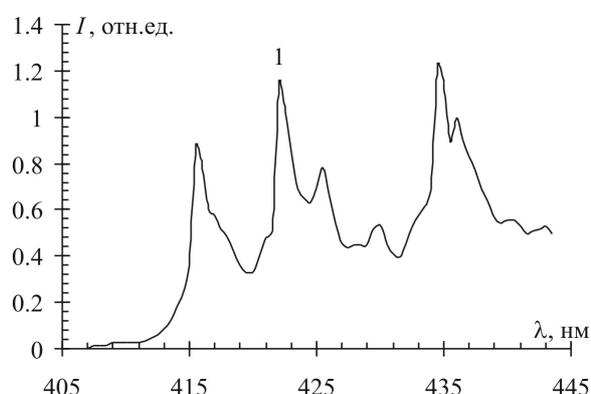


Рис. 4. Спектр 2,7-ВгДФС в н.-гексане при 77 К при сверхбыстрой кристаллизации

В работе [4] для объяснения возникновения квазилинейчатых спектров люминесценции предлагался механизм, заключающийся во внедрении молекул исследуемого вещества в матрицу растворителя соответственно размерам. При невозможности этого молекулы вытесняются на поверхность кристалла или образуют агрегаты, что приводит к появлению диффузных спектров. Однако в более поздних работах [5,6] предлагаются несколько иные механизмы, связанные с неоднородным уширением квазилиний. Согласно этим работам различие между «хорошими» и «плохими» матрицами объясняется двумя основными причинами: 1) отдельные молекулы обладают узкими безфонными линиями, но находятся они в несколько различающихся локальных условиях; 2) из-за сильного электрон-

фононного взаимодействия интенсивность безфононных линий мала и в спектре проявляются только широкие фононные крылья (уширение в этом случае однородное).

В нашем случае возможной причиной столь резкого возрастания интенсивности спектра флуоресценции 1,12-БПЛ в н.-декане при сверхбыстром замораживании, по-видимому, является изменение условий внедрения молекул в матрицу растворителя.

При проведении спектрофлуориметрического анализа сложных органических смесей по квазилинейчатым спектрам люминесценции для некоторых компонентов смеси выбранный растворитель может оказаться «неудобным» и анализ может быть затруднен. Кроме того, может быть затруднен вибрационный анализ по квазилинейчатым спектрам люминесценции. Предложенный способ сверхбыстрой кристаллизации смеси позволяет получать при температуре жидкого азота достаточно структурные спектры вне зависимости от выбранного растворителя, что повышает информативность спектров, а следовательно и достоверность спектрофлуориметрического анализа сложных органических смесей.

Литература

1. Э. В. Шпольский, А. А. Ильина, Л. А. Климова. Докл. АН СССР, 87, №6 (1952) 935–938.
2. I. S. Kozin, C. Gooijer, N. H. Velthorst. *Analytica Chimica Acta*. 333, №3 (1996) 193–204.
3. Т. А. Алексеева, Т. А. Теплицкая. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат (1981) 7–11.
4. Д. М. Гребенщиков, Р. И. Персонов. Журнал прикладной спектроскопии, 13, №3 (1970) 451–454.
5. Р. И. Персонов, Е. И. Альшиц, Л. А. Быковская. Письма в ЖЭТФ, 15 (1972) 609–612.
6. Р. И. Персонов. В кн.: Спектроскопия и динамика возбуждений в конденсированных молекулярных системах. Под ред. В. М. Аграновича и Р. М. Хохштрассера. М.: (1987) 341–387.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ДИСПРОЗИЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Bi}$ и $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}$

**Шакуров Г.С., Фазлижанов И.И., Шустов В.А., Охримчук А.Г.* ,
Личкова Н.В.#, Загороднев В.Н.#**

Казанский физико-технический институт КНЦ РАН, Россия, 420029

Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7, shakurov@kfti.knc.ru

**Центр волоконной оптики ИОФ РАН, Россия, 117756 Москва,*

ул. Вавилова 38.

#Институт микроэлектронной технологии, Россия 142432 Черноголовка,

Московская обл.

Кристаллы RbPb_2Cl_5 являются структурными аналогами тройных хлоридов калия-свинца (KPb_2Cl_5), которые интенсивно исследовались ранее. Интерес к этим соединениям обусловлен их применением в качестве активных сред лазеров среднего ИК-диапазона. Хотя люминесцентные и генерационные свойства в этих кристаллах изучены уже для ряда редкоземельных ионов (Pr^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+}) надежные сведения о типах позиций занимаемых примесными ионами и механизмах зарядовой компенсации в литературе отсутствуют. Для решения этих задач нами предпринято исследование кристалла $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}$ с помощью широкополосной ЭПР-спектроскопии.

Моноклинная кристаллическая решетка (Пр. гр. $\text{P}2_1/\text{c}$) кристалла RbPb_2Cl_5 имеет две кристаллографические позиции свинца Pb^{2+} , которые могут замещаться редкоземельными ионами. Один из полиэдров - трехшапочная призма, где ион Pb^{2+} окружен девятью ионами Cl. Координация второй позиции Pb^{2+} - искаженный октаэдр с раздвоенной вершиной [1]. Локальная симметрия обеих позиций C_1 . Поскольку замещение свинца редкоземельным ионом неизоморфное, требуется зарядовая компенсация.

Измерения выполнены на спектрометрах Varian E-12 (X-диапазон) и субмиллиметровом (37-850 ГГц) ЭПР-спектрометре в магнитных полях до 1 Т при температуре 4.2 К. Были изучены два образца выращенные методом Бриджмена. Один из

кристаллов содержал 1 at. % Dy. Сигнал ЭПР от ионов диспрозия также был обнаружен в образце $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Vi}$. Регистрировались сигналы от трех различных центров. Первый спектр, кроме интенсивной линии от четных изотопов, имел хорошо разрешенную сверхтонкую структуру (СТС) от ^{161}Dy и ^{163}Dy (ядерный спин $I=5/2$). При вращении кристалла в плоскости ab и ac не зарегистрировано наличия магнитно-неэквивалентных центров. На рис. 1 представлена угловая зависимость спектров ЭПР. В плоскости bc спектры ЭПР этого центра не наблюдались. Ось z центра совпадала с a -осью кристалла и $g_z = 15.7$. Этот центр диспрозия наблюдался как в X-диапазоне, так и на субмиллиметровом ЭПР спектрометрах. При этом ширина линии в кристалле $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Vi}$ была меньше, чем в $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}$.

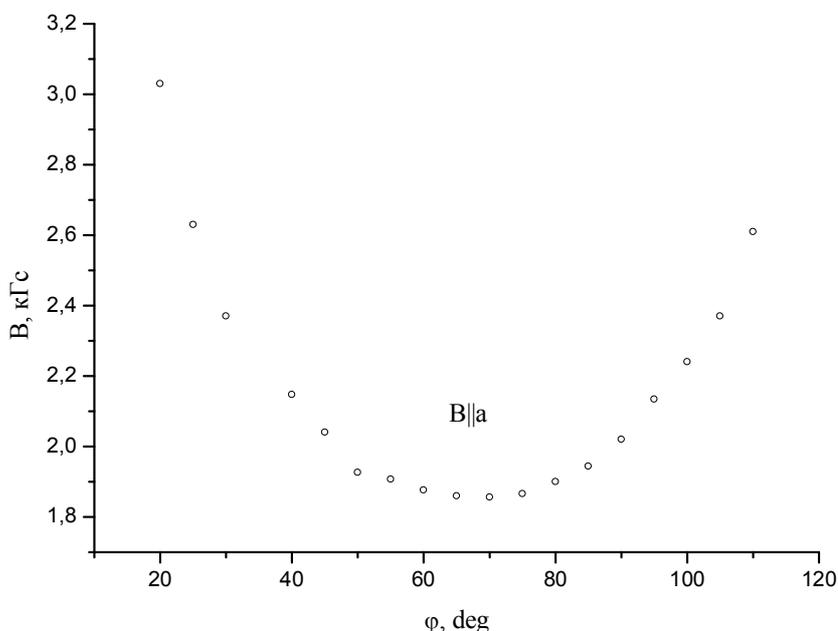


Рис.1. Угловая зависимость спектров ЭПР Dy^{3+} в кристалле $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}$ при вращении в плоскости (ab) . Частота 40.7 ГГц.

Второй тип центров характеризовался широкой линией ЭПР с g -фактором около 4. Два магнитно-неэквивалентных спектра ЭПР регистрировались при вращении кристалла в плоскости bc (рис.2). В ab -плоскости сигнал ЭПР наблюдался только направлении $B||b$.

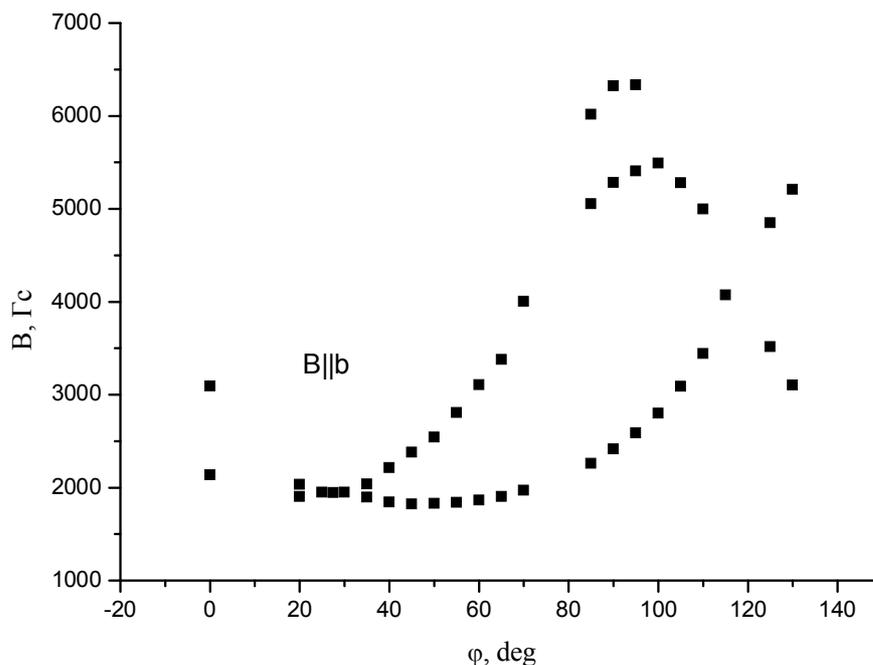


Рис. 2. Угловая зависимость спектров ЭПР Dy^{3+} в кристалле $\text{RbPb}_2\text{Cl}_5:\text{Dy}$ при вращении в плоскости (bc) . Частота 9.5 ГГц.

Раздвоение линии в районе 5000-6500 Гс связано с небольшой блочностью образца. Третий тип центров – узкая линия с неразрешенной сверхтонкой структурой. Максимальный g -фактор $g \sim 11$. В плоскости bc третий и второй спектр имели сходную угловую зависимость. Однако из-за их наложения угловая зависимость третьего центра была измерена не полностью. Только два магнитно-неэквивалентных спектра возможны для обеих позиций свинца Pb^{2+} . Поэтому второй и третий тип центров обязаны редкоземельному иону в позиции свинца. Угловые зависимости третьего типа центров похожи на известные результаты по иону Tb^{3+} в октаэдрическом окружении в кристалле KPb_2Cl_5 [2]. Широкая линия со сходной угловой зависимостью также была обнаружена в кристалле с примесью тербия, но этот центр не был идентифицирован. При этом центр с $g \sim 4$ ранее был обнаружен в кристалле $\text{PbCl}_2:\text{KCl}$ (0.05%), который авторы связывали с другим зарядовым состоянием диспрозия [3]. Поскольку в кристалле PbCl_2 координация свинца – девять ионов хлора, можно предположить, что в нашем случае широкая линия ЭПР обязана тому же окружению. Однако сходная угловая

зависимость с третьим типом центра, а также с результатами по октаэдрическому центру Tb^{3+} в KPb_2Cl_5 приводит к противоречию. Таким образом для прояснения вопроса о природе центров необходимы дальнейшие исследования.

Работа поддержана РФФИ грант 09-02-97008 и грантом Президента Российской Федерации НШ– 6267.2010.2.

Литература

1. K. Nitsch et al. Prog.Crystal Growth and Charact. **30**, 1-22 (1995)
2. G.S. Shakurov et.al. Appl. Magn.Reson. **26**, 579-586 (2004)
3. I.Isaenko et.al. Proceedings Second Intern. Symp. On Modern Problems of Laser Physics, 1998, Novosibirsk., p. 397-414

ВРЛ-СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ

Колеров А.Н., Онищенко Д.В., Рухлов Д.С.

*ГОУ ВПО Московский институт электронной техники (Технический
университет)
124498, Москва, К-498, МИЭТ,
kolerov-miet@yandex.ru*

Кислород при растворении в жидкости (например, вода) присутствует, в виде свободного кислорода и создает давление в жидкости, пропорционально его концентрации по закону Генри-Дальтона [1]. Жидкость может поглощать кислород до установления равновесного давления между кислородом, растворенным в жидкости и содержащимся в окружающей атмосфере.

В настоящей работе впервые предпринята попытка регистрации молекулярного кислорода растворенного в воде с применением бесконтактного оптического метода внутриврезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС).

В установке (рис.1) была использована герметичная кювета с установленным внутри ее лазерным резонатором (рабочая часть ВРЛ спектроанализатора на кристалле александрита) и раствором дистиллированной воды. Регистрация молекулярного кислорода растворенного в воде бесконтактным лазерным методом зависела от следующих факторов:

1. величины парциального давления, создаваемого молекулярным кислородом в жидкости и атмосфере в герметичной кювете,
2. изменения температуры жидкости в герметичной кювете,
3. перекрытия полос поглощения молекулярного кислорода (например, Р или Q полосы) и генерационного спектра лазерного источника излучения.

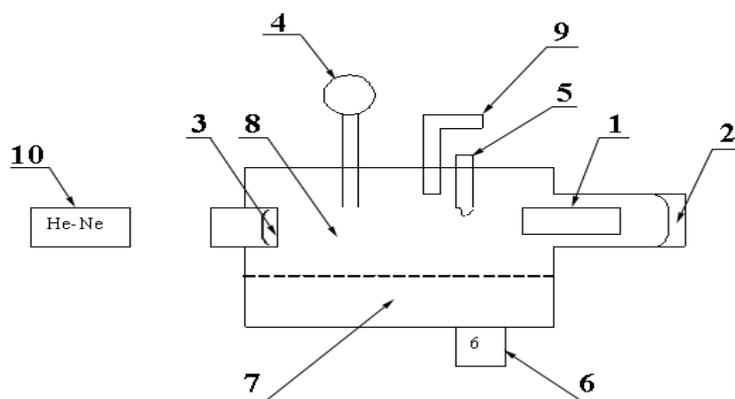


Рис.1. Принципиальная схема рабочей установки.

1-кристалл александрита возбуждаемый светом ксеноновой лампы, 2 и 3 зеркала резонатора, 4-манометр, 5-термометр, 6-пьезовибратор, 7-исследуемая жидкость, 8-воздушная атмосфера, 9-штуцер для подключения помпы или вакуумного насоса, 10-юстировочный лазер.

При растворении кислорода в жидкости он присутствует, главным образом, как свободный кислород и создает давление в жидкости, пропорциональное его концентрации. При температуре 20°C и нормальном давлении растворимость кислорода в воде понижается, следовательно, нагревая жидкость возможно его полное удаление из раствора. Растворимость кислорода в воде с учетом этих причин определяется как $A = S_t \frac{P}{P_{\text{норм}}}$ где: S_t - растворимость кислорода при нормальном атмосферном давлении и заданной температуре (приводится в справочниках), P - давление в камере, $P_{\text{норм}}$ - атмосферное давление. Таким образом, изменением температуры можно изменять растворимость кислорода в воде. При использовании герметичной кюветы путем изменения в ней давления (ниже или выше атмосферного) можно также менять парциальное давление молекулярного кислорода.

При насыщении воды, (в замкнутом объеме камеры) кислородом воздуха парциальное давление кислорода, растворенного в воде, равно давлению кислорода в газовой фазе над раствором, поэтому изменением давления воздуха (или температуры используемой жидкости) можно получать

растворы с изменяемой равновесной концентрацией кислорода.

Вода, насыщенная кислородом воздуха до равновесных концентраций, соответствует давлению в газовой фазе при данной температуре. Компрессор (или вакуумный насос) использовался для создания в герметичной рабочей кювете избыточного или пониженного давления атмосферного воздуха. Примеры регистрации спектров поглощения молекулярного кислорода соответствующие равновесным значениям приведены на рис.2-3.

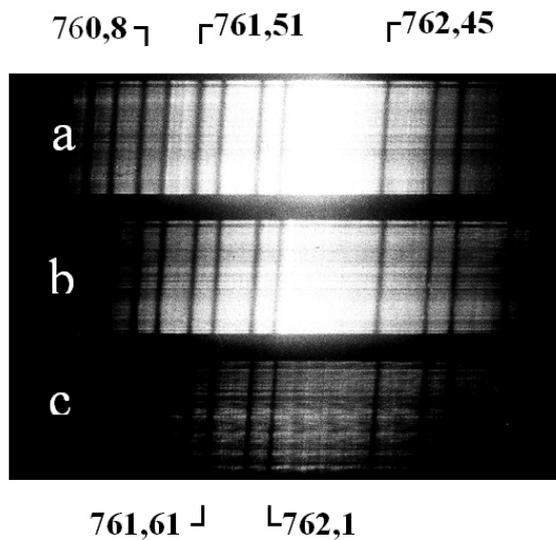


Рис.2. Спектр поглощения кислорода с изменением температуры воды; **a** - при 20°C, **b** - при 45°C и **c** - при 90°C, линии поглощения помечены в *нм*

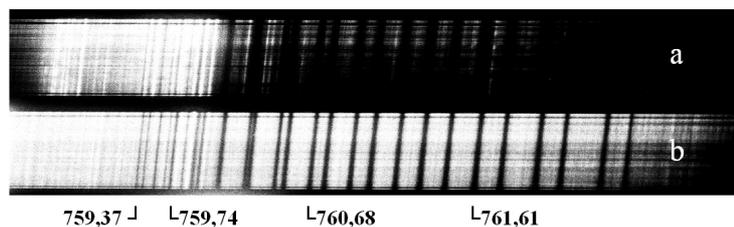


Рис.3. Влияние изменения давления в измерительной кювете на вид спектров поглощения: **a** - пониженное давление, **b** - нормальное атмосферное давление, линии поглощения помечены в *нм*.

Полученные результаты позволяют констатировать: впервые показана возможность использования лазерного

метода внутривибраторной лазерной спектроскопии для регистрации, растворенного в жидкости молекулярного кислорода. Диапазон изменения насыщения воды кислородом пока регистрировался для нагретой воды в интервале 20-90 °С (при нормальном атмосферном давлении) и при изменении давления в рабочем объеме камеры в диапазоне 0,5-1 атм.

Литература

1. Кухмент Х.// Справочник по физике - М. – Мир – 1983с.

НОВЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Колеров А.Н., Онищенко Д.В., Рухлов Д.С.

*ГОУ, ВПО, Московский институт электронной техники (Технический университет)
124498, Москва, К-498, МИЭТ, тел: 8-916-541-31-77,
kolerov-miet@yandex.ru*

В работе исследовались особенности взаимодействия углеродных наноматериалов с потоками лазерного излучения. Использованные наноматериалы образовывались в результате термического воздействия на углерод в абляционном лазерном факеле, плазме дугового разряда и при термическом разложении СО газа в присутствии металлического катализатора.

Для идентификации оптических характеристик плазменной среды с углеродными нанотрубками (УНТ) использовался метод внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС). В работе [1] методом ВРЛС выявлена характерная связь образования УНТ в гетерогенной плазме со спектром поглощения, динамикой генерации зондирующего лазерного импульса и возникновением гигантского комбинационного рассеяния. Синтезируемые в плазме УНТ оказывали влияние на интенсивность комбинационного рассеяния и его положения в спектре. УНТ выполняли роль зондов, позволяющих, в режиме реального времени, характеризовать процесс термосинтеза углеродных наносред. Полученные данные о углеродных наносредах подтвердили необходимость изучения оптических характеристик таких объектов и их возможные приложения в лазерной технике. Для этого были приготовлены и использовались в экспериментах коллоидные растворы, на основе изопропилового спирта с примесями наноматериалов. Были опробованы: фуллерен C_{60} (95%), одностенные («УНТ-бумага») и многостенные УНТ, приготовленные методом каталитического синтеза–CVD. Использовались также смеси наносред, синтезируемые в плазме электрической дуги и абляционном

факеле при воздействии мощного лазерного света на углеродную мишень (процент образования одностенных УНТ при такой методике термосинтеза [2] имеет максимальный выход). Коллоидный раствор с наноматериалами прокачивался гидropомпой через кювету с оптическими окнами, размещенной внутри или вне резонатора неодимового лазера. Были использованы кюветы длиной 20-50мм и $\varnothing \sim 20-25$ мм с ламинарным и тангенциальным протоком коллоидного раствора. Неодимовый лазер, генерировал световые импульсы ($\varnothing_{\text{пучка}} \sim 10$ мм, $E_{\text{г}} \sim 1-10$ Дж, $t_{\text{и}} \sim 100-800$ мксек). Во время экспериментов малоапертурным анизотропным фотоприемником регистрировалась динамика лазерного импульса с последующей фиксацией запоминающим осциллографом С8-17. Оптическая плотность $D(\lambda) \sim \chi \cdot L$ коллоидного раствора могла меняться путем добавки наноматериала в раствор или путем его разбавления спиртом.

Внутрирезонаторное ($R_{\text{вых}} \sim 50\%$ и $R_{\text{эл}} \sim 100\%$) расположение кюветы с ламинарным протоком коллоидного раствора вызывало генерацию повторяющихся импульсов, наносекундной длительности, временной интервал между которыми менялся в зависимости от условий эксперимента.

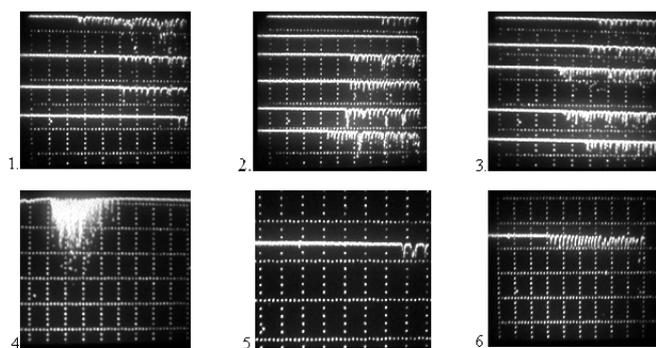


Рис.1. Генерация лазера на стекле с неодимом при 2мкс/дел с изменением энергии накачки и концентрации УНТ в коллоидном растворе

Расположение кюветы с тангенциальным протоком коллоидного раствора вне резонатора приводило к следующей ситуации. С ростом скорости прокачки раствора периферийные зоны лазерного пучка испытывают большее поглощение, чем в осевой зоне кюветы.

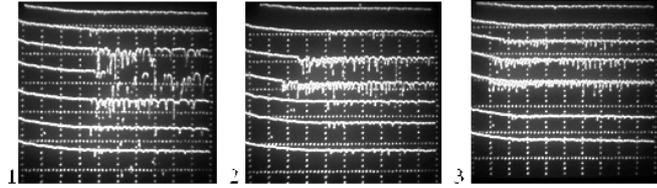


Рис.2. Осциллограммы сигналов при прохождении лазерного излучения через разные зоны кюветы с коллоидным раствором

Это происходило за счет меняющейся центробежной силы на УНТ при токе раствора через тангенциальную кювету. Последнее оказывало влияние на радиальный профиль поглощения, т.е. кювета с тангенциальным током коллоидного раствора вела себя аналогично «мягкой» (аподизирующей) диафрагме.

Коллоидные растворы с добавками наноматериалов можно применять для управления режимами генерации: получение режима модулированной добротности или чередующихся импульсов короткой длительности. А кюветы с тангенциальным протоком коллоидного раствора, можно использовать в качестве мягких диафрагм для широкого круга лазерных источников, включая силовые. Причем технология изготовления таких устройств проще, а стоимость меньше, чем для традиционно используемых. Еще один выигрыш состоит в том, что размеры таких диафрагм могут быть иметь значительными и использоваться для широко апертурных световых потоков.

Литература

1. Бобринецкий И.И., Колеров А.Н., Неволин В.К., ПЖТФ **35**, вып. 17, 34, (2009)
2. Харисс П., «Углеродные нанотрубы и родственные структуры», Новые материалы 21 века, Техносфера, М., 335с., (2003)

РАСЧЁТ ДОПУСТИМОГО ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАДАНЫХ ТОЛЩИН ДВУХСЛОЙНОГО ПРОСВЕТЛЯЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ ДЛЯ МНОГОПЕРЕХОДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Скачков А.Ф.

*Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
afskachkov@mail.ru*

Основным видом бортовых энергоустановок на подавляющем большинстве существующих и разрабатываемых в нашей стране и за рубежом космических аппаратов являются солнечные батареи с полупроводниковыми фотоэлектрическими преобразователями. В современных условиях происходит постоянное возрастание электрической мощности, потребляемой бортовыми системами отдельных орбитальных КА в связи с расширением круга задач, решаемых космическими средствами, и повышением требований к качеству их выполнения, а также необходимостью увеличения сроков активного существования СБ дорогостоящих КА с целью снижения темпов роста затрат на финансирование космических программ. Увеличение требуемых значений мощности и продолжительности функционирования СБ, а также ужесточение внешних условий их работы приводят к необходимости улучшения основных показателей установок за счет совершенствования их элементной базы и конструкции. Одним из условий получения высокоэффективных ФП является оптимизация просветляющего покрытия и определение допустимого отклонения от оптимальных толщин материалов просветляющего покрытия.

Целью данной работы является расчет допустимого отклонения от заданных толщин двухслойного просветляющего покрытия.

Расчет допустимого отклонения от заданных толщин ПП проводился для структуры ПП рассмотренной в работе [1].

В работе [1] в качестве модели просветляющего покрытия было выбрано двухслойное ПП Al_2O_3 ($n = 1,76$) / TiO_2 ($n = 2,44$), структура ПП представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Структура просветляющего покрытия для трехкаскадного ФП.

Расчет коэффициентов отражения продемонстрировал, что оптимальное ПП соответствует двухслойному покрытию с толщинами $\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ нм, $\text{TiO}_2 = 30$ нм. Для определения допустимого отклонения от заданных толщин ПП был выполнен расчет коэффициентов отражения двухслойного ПП с разными толщинами $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ [2, 3]. Проводилось сравнение токов соответствующих верхнему и среднему субэлементам трехпереходного солнечного элемента при разных толщинах слоев ПП.

На рисунке 2 представлена спектральная зависимость внешнего квантового выхода для верхнего и среднего субэлементов трехпереходного ФП $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$. Измеренная плотность токов GaInP/GaAs составила $17,119 \text{ мА/см}^2$ и $16,222 \text{ мА/см}^2$ соответственно; для модели эти величины составили $16,039 \text{ мА/см}^2$ и $17,047 \text{ мА/см}^2$. В первом случае результирующий ток ФП $\text{GaInP}/\text{GaAs}/\text{Ge}$ ограничивается током среднего элемента и не может превышать значение $16,222 \text{ мА/см}^2$. Однако, учитывая, что средний элемент наиболее сильно подвержен деградации при облучении потоками электронов и протонов, то

это значение будет сильно уменьшаться при эксплуатации такого ФП в космосе [4,5]. Следовательно, приемлемым соотношением токов является соотношение токов модели с ПП $\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ нм, $\text{TiO}_2 = 30$ нм.

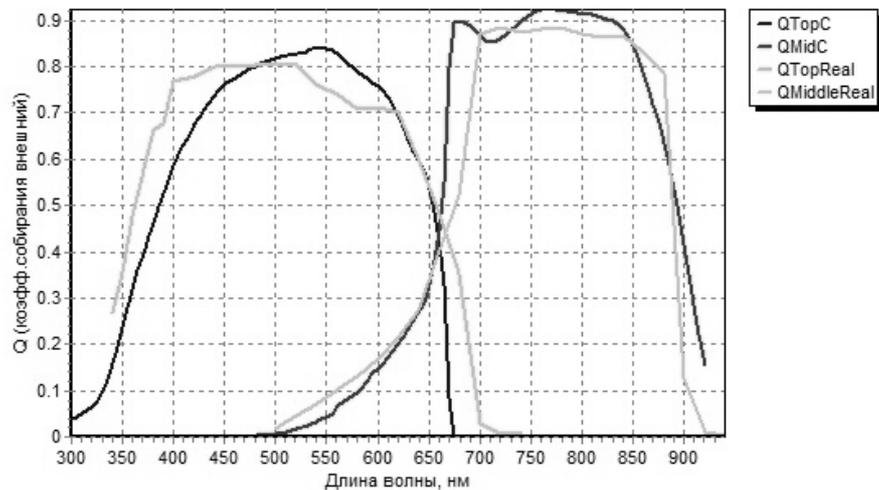


Рис. 2. Внешний квантовый выход GaInP/GaAs. QTopReal/QMiddleReal – измеренный, QTopC/QMidC – смоделированный для толщин ПП $\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ нм, $\text{TiO}_2 = 30$ нм.

В таблице 1 представлен расчет допустимых значений толщин двухслойного ПП $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$, при которых уменьшение плотности тока ограничивающего элемента (в качестве ограничивающего субэлемента выступает верхний субэлемент GaInP) составляет не более 2%.

Таблица 1. Зависимость плотностей токов GaInP/GaAs от разных толщин ПП.

Слой ПП	Толщина, нм	Субэлемент	Плотность тока, mA/cm^2
Al_2O_3	90	GaInP	15,757
TiO_2	30	GaAs	17,509
Al_2O_3	65	GaInP	16,017
TiO_2	30	GaAs	16,473
Al_2O_3	75	GaInP	15,771
TiO_2	60	GaAs	16,339
Al_2O_3	75	GaInP	16,012
TiO_2	15	GaAs	16,529
Al_2O_3	85	GaInP	15,898
TiO_2	50	GaAs	17,087
Al_2O_3	70	GaInP	16,095
TiO_2	20	GaAs	16,410

Дальнейшим направлением работы является расчёт допустимого отклонения от оптимальных толщин ПП с учетом изменения значений коэффициентов преломления материалов TiO_2 , Al_2O_3 .

Литература

1. А.Ф. Скачков, С.Г. Березний. Расчет коэффициента отражения трехпереходных фотопреобразователей и оптимизация просветляющих покрытий. 2010.
2. М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. М: Наука, 1973, 720 с.
3. Т.В. Амочкина Модели, методы, и алгоритмы, проектирования оптических покрытий для современных приложений. Автореферат док. дис. Институт математического моделирования РАН. – 2009.
4. Development and production of European III-V multi-junction solar cells / M. Meusel, W. Bensch, T. Bergunde, R. Kern // Azur Space Solar Power GmbH. – 2006.
5. Radiation-Hard High-Efficiency Multi-Junction Solar Cells for Commercial Space Applications/ Navid S. Fatemi, Paul R. Sharps, Mark A. Stan. 17th European PV Solar Energy Conf. & Exhibit, 22-26 Oct. 2001, Munich, Germany.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОКРИСТАЛЛОВ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Зеленский М.Ю.¹⁾, Копылов Ю.Л.²⁾, Комаров А.А.²⁾,
Кравченко В.Б.²⁾, Лузанов В.А.²⁾, Шемет В.В.²⁾

¹⁾ *Институт экспериментальной минералогии РАН, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Институтская, 4*

²⁾ *Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал; Россия, 141190, г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1; тел 8(496)5652649, факс 8(495)7029572, vbk219@ire216.msk.su*

Оптическая керамика на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) $Y_3Al_5O_{12}$ с добавками различных редкоземельных ионов является важным материалом для применения в твердотельных лазерах и в качестве люминофоров [1-5]. Как правило, желательно получать керамику с максимальной величиной светопропускания, которая при использовании особо чистых реактивов зависит преимущественно от остаточной пористости. На рис. 1 показан спектр пропускания образцов ИАГ:Nd, изготовленных из одинаковых материалов, но имеющих разную пористость.

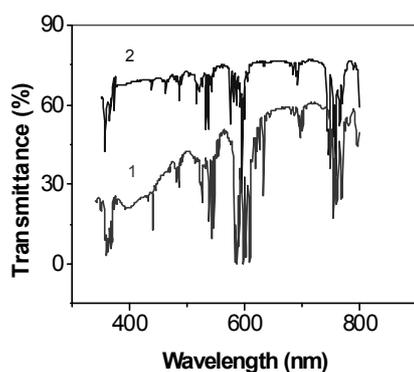


Рис. 1. Пропускание образцов ИАГ :Nd (толщина 1 мм). Концентрация остаточных пор менее 200 п.п.м (кривая 2) и менее 2000 п.п.м (кривая 1).

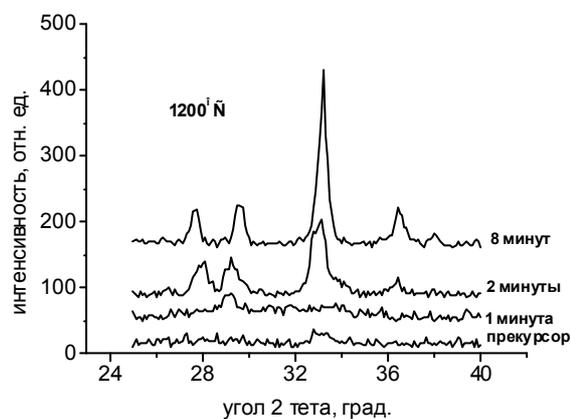


Рис. 2. Рентгеновские спектры порошков при различных временах выдержки при температуре 1200°C

Пористость зависит, в первую очередь, от состояния исходной заготовки – компакта, которая определяется способом

компактирования и, главное, формой компактируемых частиц. Для получения исходных нанопорошков ИАГ в нашей работе использовалась термообработка прекурсоров, осажденных из водных растворов нитратов Y, Nd и Al [4,6]. В качестве источника Al использовались также квасцы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Осадителем служил раствор бикарбоната аммония. Нагрев прекурсоров проводился в пределах $850\text{--}1300^\circ\text{C}$ с выдержкой при заданной температуре от 1 до 5 часов на воздухе. Интересно отметить, что процесс образования нанокристаллических частиц ИАГ из рентгеноаморфного прекурсора идет достаточно быстро. Мы провели эксперименты по быстрой, в течение нескольких минут, прокалке прекурсора при температурах от 1000 до 1200°C . Рисунок 2 демонстрирует кинетику кристаллизации от прекурсора до полного формирования структуры граната при увеличении времени выдержки при заданной температуре. Следует отметить, что скорость роста наночастиц при этом составляет примерно микрон в час (примерно 50 нм за 3-5 минут реакции синтеза). В работе [7] было отмечено, что из-за различия химических свойств иттрия и алюминия осаждение в растворе при изменении pH начинается с образования частиц сложных гидроксосолей Al, поверх которых при несколько иных величинах pH осаждаются гидроксосоли Y. В итоге лишь часть получаемых соосаждением частиц прекурсора и



Рис.3. Наночастицы ИАГ после прокалки прекурсора. а) Отдельные частицы, размер кадра по горизонтали 450 нм ; б) кораллоподобные частицы, размер кадра по горизонтали $2,5 \text{ мкм}$.

нанопорошков ИАГ после термообработки изолированы и имеют квазисферическую форму (рис.3а); как правило, в нашем случае они сильно агломерированы, давая зачастую кораллоподобные формы (рис.3б). При компактировании таких нанопорошков образуются поры разных размеров, которые не исчезают

полностью в процессе высокотемпературного спекания компактов [8].

Оптимальными для получения высокоплотной однородной упаковки являются частицы в форме сферы или куба [9]. При этом кубы в принципе дают более плотную упаковку, чем сферы, однако, при такой форме затрудняется процесс взаимного перемещения частиц при компактировании и возрастают технические проблемы при шликерном литье, обычно используемом для получения компактов. Во всяком случае, близкая к «правильной» форма частиц позволяет получить более однородные компакты, поэтому мы изучили возможность получения нанокристаллов ИАГ с возможно более правильной внешней формой. Такая возможность реализована для ряда оксидных кристаллов. Например, получены нанокристаллы BaTiO_3 в форме кубиков [10], на рис. 4 а) показаны сферы ИАГ, полученные сольвотермальным синтезом [11]. Строение таких сфер ИАГ детально не изучено, скорее всего, по аналогии со сферами TiO_2 , также полученные сольвотермальным синтезом [12], они состоят из столбчатых нанокристаллов оси которых располагаются по радиусу сферы. Нами сольвотермальным методом из водно-спиртовой смеси получены изолированные нанокристаллы ИАГ в форме сфер и кубооктаэдров с размерами порядка 50 нм [13] (рис. 4б). Процесс проводился в импульсном режиме в капилляре, где смесь находилась в течение 40 сек. Скорость роста таких нанокристаллов составляет микроны в час, как и скорость образования частиц из прекурсора. Метод с капилляром малопродуктивен, поэтому в настоящее время нами разработана установка для синтеза ИАГ с камерой, в которой происходит смешение сверхкритического флюида (до 400°C , 40 МПа) и раствора солей Y и Al (а также активатора) с низкой температурой. В результате смешения происходит быстрый подъем температуры и реакция с образованием частиц ИАГ.

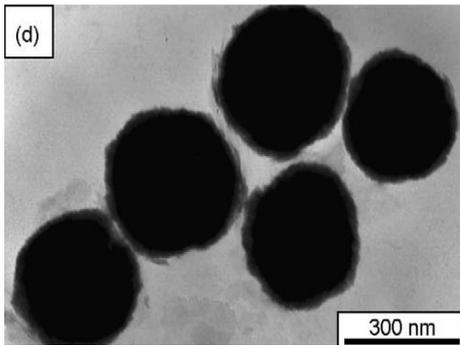


Рис. 4 а). Сферы ИАГ, полученные сольвотермальным методом [11] при нагреве с мочевиной в течение 5 часов при 200 °С прекурсора.

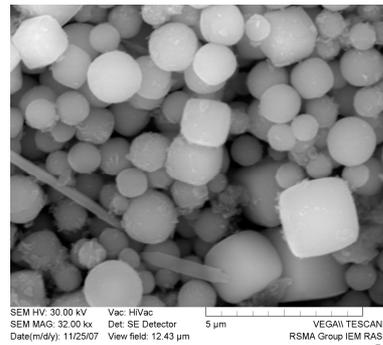


Рис. 4 б). Нанокристаллы ИАГ, полученные сольвотермальным методом из вводно-спиртовой смеси нитратов [13]

Начаты эксперименты по получению нанокристаллов ИАГ на этой установке и их использованию для изготовления лазерной керамики ИАГ:Nd. Основные принципы этой методики близки к использованным для получения наночастиц ИАГ преимущественно в форме кубиков с округленными вершинами в работе [14], и расчетная производительность процесса является достаточно высокой.

Работа поддержана Программой Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и РФФИ (гранты 10-02-00705-а и 10-02-00844-а).

Литература

1. J. Lu, J. Lu, T. Murai, et al. *Advanced Solid-State Lasers*. OSA Proceed., 2002, v. 68, p. 318.
2. A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Taira, et al. *Ann. Rev. Mater. Res.*, 2006, v. 36, p. 397.
3. M. Dubinskii, L.D. Merkle, J.R. Goff et al. *Proc. SPIE*, 2005, v. 5792, p. 1-9.
4. A.A. Kaminskii, V.B. Kravchenko, Yu.L. Kopylov, et al. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2007, v. 204, № 7, p. 2411-2415.
5. В.Ф. Дворянкин, Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, А.А. Кудряшов. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XV Всероссийской конф. Краснодар, 20-26 сентября 2009 г. Краснодар, КубГУ, 2009, стр. 63.
6. Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko, S.N. Bagayev, et al. *Optical Materials*, 2009, v. 31, No. 5, p. 707.

7. N. Matsushita, N. Tsuchiya, K. Nakatsuka, T. Yanagitani. J. Amer. Ceram. Soc., 1999, v. 82, № 8, p. 1977.
8. S. N. Bagayev, A.A.Kaminskii, Yu. L. Kopylov, V. B. Kravchenko. 5th Laser Ceramics Symposium: International Symposium on Transparent Ceramics for Photonic Applications. Bilbao, Spain, December 9-11, 2009. Abstracts. Bilbao, Universidad del Pais Vasco UPV-EHU, 2009, p. O-8.
9. F. Y. Fraige, P. A. Langston, G. Z. Chen. Powder Technology, 2008, v. 186, p. 224.
10. S. Wada, A. Nozawa, M. Ohno et al. J. Mater. Sci., 2009, v. 44, p. 5161.
11. Z. Wu, X. Zhang, W. He, et al. J. Alloys Comp., 2009, v. 472, p. 576.
12. J. Luo, L. Gao. J. Alloys Comp., 2009, v. 478, p. 763.
13. M.A. Korjinsky, Yu.L.Kopylov. II Russian-French Seminar "Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers 9NEPL-2008). Abstracts. Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 2008 , p. 46-47.
14. A.Cabanas, J. Li, T. Chudoba et al. J. Supercritical Fluids, 2007, v. 40, p. 284.

МНОГОКАНАЛЬНЫЙ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ РЕГИСТРАТОР ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

Колеров А.Н., Онищенко Д.В., Рухлов Д.С

*ГОУ, ВПО, Московский институт электронной техники (Технический университет)
124498, Москва, К-498, МИЭТ, т.: 8-916-541-31-77,
kolerov-miet@yandex.ru*

Основной целью работы являлась задача модификации полихроматора высоко разрешения и создание системы цифровой многоканальной фоторегистрации спектров с последующей обработкой данных на ПК.

Установка для регистрации спектров изображена на рис.1. Она состояла из полихроматора и цифрового фоторегистратора на базе ПЗС-линейки. В полихроматоре использовалась дифракционная решетка размерами $180 \times 100 \text{ мм}^2$ с числом ~ 300 штрихов/мм, работающая в высоких порядках дифракции. Используемая решетка имела “угол блеска” $\text{tg} \alpha \sim 2$ ($\alpha \sim 64^\circ$) и могла работать в 10-40 порядках дифракции. Коллиматором для нее служила труба УФ-90. Настройка и калибровка полихроматора с цифровым фоторегистратором осуществлялась с помощью эмиссионных источников.

Принципиальная схема цифрового фоторегистратора спектров приведена на рис.2. Для регистрации спектров использовалась ПЗС-линейка, с числом фотоприемников ~ 3000 , расположенных на расстоянии $\sim 7 \text{ мкм}$ друг от друга. Линейка в специальной кассете крепилась в приемном окне полихроматора и позволяла регистрировать плавную характеристику двухкоординатного изменения амплитудно-частотной зависимости спектров. Устройство обработки световых сигналов имеет внешние порты управления. Порт ввода предназначен для синхронной подачи светового сигнала в зону регистрации спектра. Порт вывода вырабатывает синхросигнал управления, который можно подать на вход

запоминающего осциллографа и запустить его для регистрации динамики импульса светового сигнала. Для управления ПЗС-линейкой использовался цифровой процессор LPC2101, с быстродействующим модулем аналогово-цифрового преобразователя и высокоскоростным портом последовательных интерфейсов. К одному из них подключена Flash-память M25P16 (объем памяти 2МБ, время записи 256 байт–1,4 мс) как вспомогательный модуль для хранения полученных данных. К другому порту подключен преобразователь интерфейсов CP2102 для обмена данными между компьютером и процессором на скорости до 921600 кбит/с. В качестве гальванической развязки портов синхронизации и исключения влияния электрических наводок применялись оптопары. Электропитание регистратора осуществлялось от интерфейсного порта компьютера USB, который обеспечивает стабилизированное напряжение +5 В и максимальный ток ~500 мА (вся схема фоторегистратора в рабочем режиме потребляет ~100 мА).

Работа регистратора осуществлялась с помощью управляющих программ. В центральный процессор заложены разработанные базовые функции – генерирование тактовых импульсов для считывания сигнала с ПЗС-линейки, оцифровка полученного сигнала с заданной точностью (от 8 до 10 бит), функции работы с Flash-памятью и другие. Вычислительные функции – калибровка и конфигурирование устройства, сохранение и усреднение полученных данных и др.- выполняются с помощью специально разработанной программы на ПК. Т. обр., удастся осуществить различные режимы работы: отображение спектра в реальном масштабе времени (при использовании непрерывных источников излучения), синхронная съемка спектров при использовании импульсного источника (частота повторения импульсов до 100Гц, запись полученных результатов осуществляется в Flash-память), съемка спектра происходит с задержкой относительно начала исследования процесса. В созданном регистраторе временное разрешение системы задавалось скоростью срабатывания Flash-памяти, скоростью связи с ПК и быстродействием

использованного АЦП. В случае использования интерфейса USB, RAM-памяти и высокоскоростного АЦП, быстродействие можно увеличить в несколько раз. Используемые в цифровом фоторегистраторе электронные компоненты позволили оценить временное разрешение системы (тактовая частота 1МГц, максимальное время считывания всех каналов линейки – не более 10мс), а число считываний около 700 спектров для ~ 3000 фотоприемников имеющихся в использованной ПЗС-линейке.

Вычислительные функции – калибровка и конфигурирование устройства, сохранение и усреднение полученных данных и др. - выполняются с помощью специально разработанных программ на ПК. В управляющей программе фоторегистратора опробована функция экспортирования спектральной зависимости сигналов для дальнейшей обработки в программы, типа Excel, MatLab и др. Созданным прибором зарегистрированы тестовые эмиссионные спектры натриевой (рис.3) и ртутной (рис.4) ламп. Проведенные исследования позволили определить чувствительность (10^{-2} - 10^{-3} люкс/канал), динамический диапазон (10^{-2} -600люкс) и линейность элементов ПЗС-линейки, а также прокалибровать приемную часть регистратора в разных участках спектра (0,1-2 ангстрем на канал) с использованием полихроматора.

Планируется с помощью цифрового фоторегистратора и высокоразрешающего полихроматора получить данные о спектрах поглощения и комбинационного рассеяния в углеродных наносредах, при осуществлении процесса лазерного и электродугового термосинтеза наноматериалов с использованием ВРЛС.

Резюмируя итоги проделанной работы можно констатировать, что для аналитических исследований сред создан полихроматор высокого разрешения ($R \sim 10^5$ - 10^6) с линейной дисперсией ~0,4 ангстрем/мм и цифровая система регистрации спектров, позволяющие расширить функциональные возможности изучения объектов, находящихся в различных агрегатных состояниях (газ,

ионизированная среда, пары жидкостей, медико-биологические и гетерогенные среды).

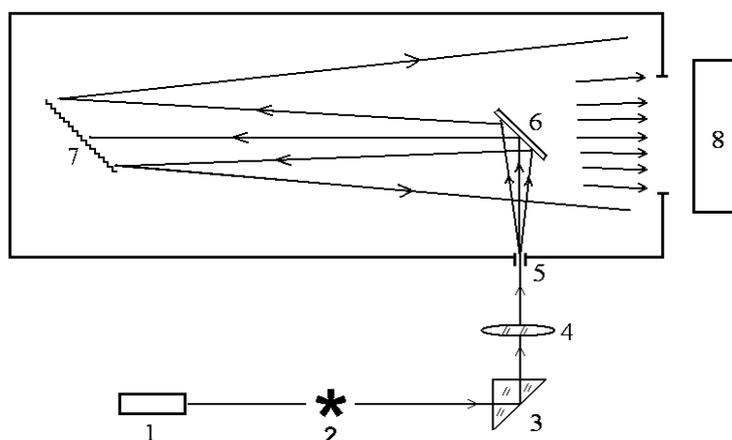


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки для регистрации спектров

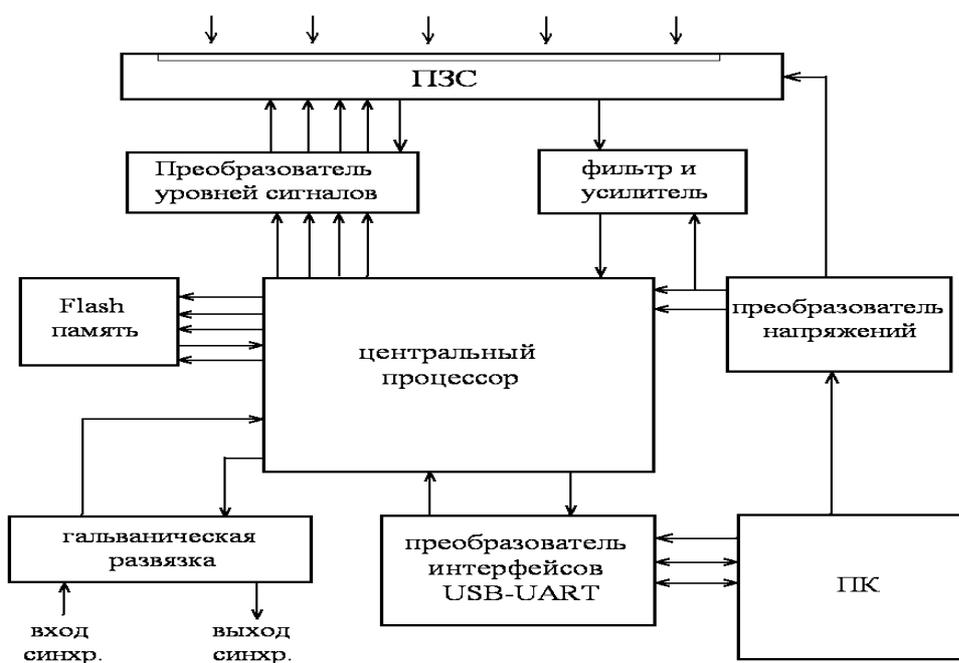


Рис.2. Принципиальная схема цифрового фоторегистратора спектров

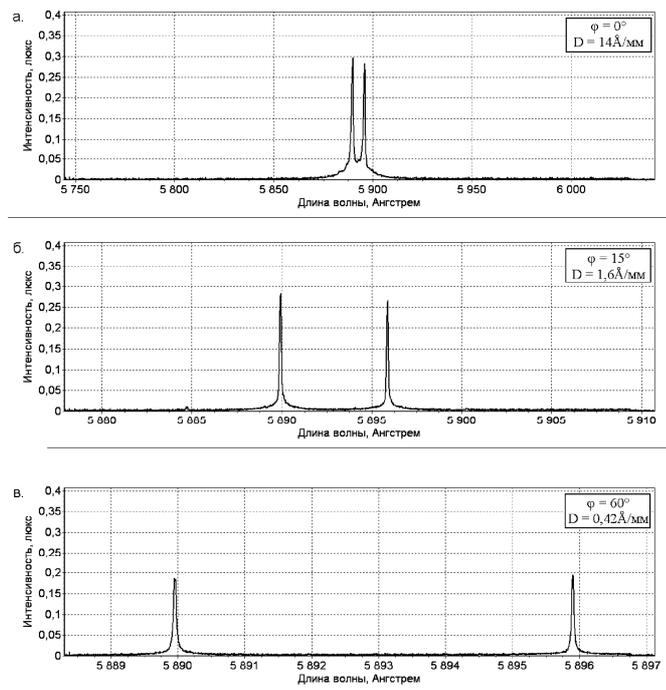


Рис.3. Эмиссионный спектр натриевой лампы (дублет натрия) снятый с разной дисперсией полихроматора

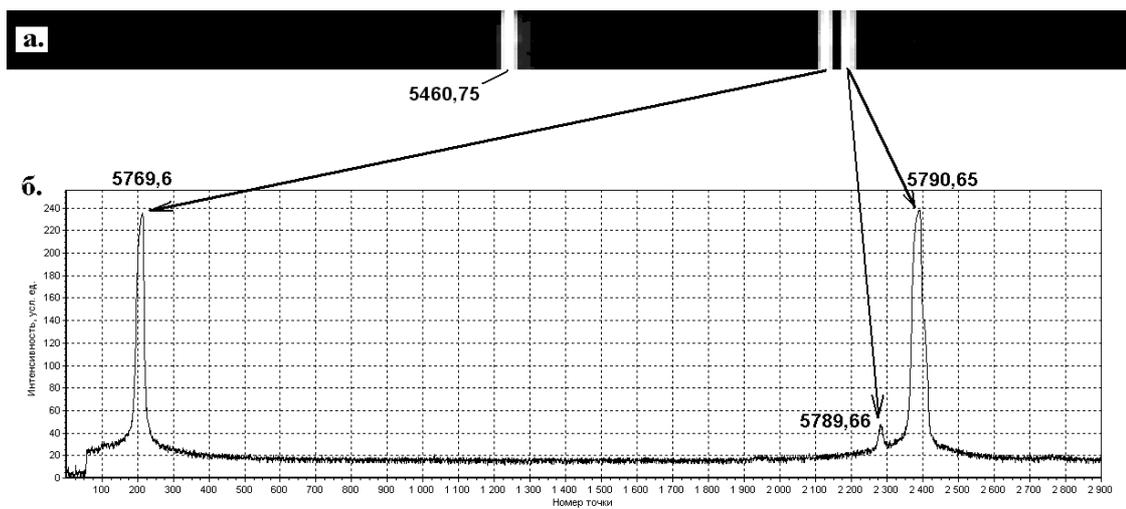


Рис 4. Эмиссионный спектр желтых линий ртути

ОПТИМИЗАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК МОЩНОГО НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА ДЛЯ ТЕРМОСИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Колеров А.Н., Рухлов Д.С., Онищенко Д.В.

ГОУ, ВПО, Московский институт электронной техники (Технический университет)
124498, Москва, К-498, МИЭТ, т. 8-916-541-31-77,
kolero-miet@yandex.ru

В работе исследовалось получение оптимальных условий генерации неодимового лазера, предназначенного для использования в технологии лазерного термосинтеза углеродных наноматериалов. Использовались лазерные элементы из фосфатного стекла серии ГЛС, с размерами: диаметр 12-20мм, длиной 310-330мм, легированные ионами неодима Nd^{+3} (до 5 весовых процента). Параллельность «просветленных» торцовых граней лазерного элемента не превышала 10 угловых секунд. Лазерные элементы возбуждались светом ксеноновых ламп типа ИФП-8000. Лазерный элемент и лампы накачки (одна или две) образовывали комбинацию «плотной упаковки оптических элементов». Согласование полос поглощения материала лазерного элемента со спектром излучения ламп, осуществлялось за счет использования спектрального преобразователя. Для этого лампу и лазерный элемент помещали внутрь зеркального отражателя в жидкостной спектральный трансформатор (смесь водно-спиртового раствора с органическими красителями кумарина-102 для зеленой и оксазина-17 для красной областей спектра). Он конвертировал УФ долю спектра света ламп накачки в область спектра поглощения лазерной среды за счет флуоресцентного преобразования, что увеличивало КПД накачки и повышало интенсивность генерации неодимового лазера.

Была проведена проверка влияния основных факторов (характеристики лазерного резонатора, скорость и энергия накачки, концентрация ионов неодима в лазерном элементе и

др.) на характеристики потока излучения, что позволило оптимизировать параметры лазера и для больших уровней электрической накачки добиться значения КПД светового преобразования $\sim 4\%$. Основным фактором влияния на выходные энергетические характеристики потока излучения лазера являлся блок питания, осуществляющий электрическое накачку ламп.

Конденсаторная батарея блока питания заряжалась до ~ 10 кДж за 15-20сек. Этот результат удалось получить за счет разработки новой схемы преобразования напряжения блока питания, позволяющей менять скорость электрической зарядки и быстрого накопления энергии на конденсаторной батарее. Был проведен анализ работы разработанной электрической схемы преобразования 12В в высоковольтное напряжение (~ 2000 В) в платах управления (до 10 секций) блока питания лазера. Блок питания можно было подключать к ПК и, с его помощью, задавать предельный ток нагрузки, максимальное напряжение заряда конденсаторов, тем самым контролируя запасенную в них энергию.

Принцип работы блока питания основан на импульсном преобразователе напряжения DC-DC типа. Преобразователь выполнен в виде трехмодульной схемы. Первый модуль служил для генерации импульсов управления и контроля электрических параметров блока питания. Вторым и третьим – высоковольтные трансформаторы с силовыми полевыми транзисторами и драйверами к ним, позволяли блоку питания работать с разным выходным напряжением. Вторым модулем работал на напряжении до 500В, третий – до 2000В. Если напряжение на подключенной конденсаторной батарее меньше 500В, то контроллер подает импульсы только на схему преобразователя с напряжением ~ 500 В. При превышении напряжения более 500В, контроллер автоматически отключает ее и включает третий модуль, позволяющий набрать заданное напряжение на конденсаторной батарее. В процессе работы блока питания постоянно осуществлялся контроль напряжения на выходе. Регулировка тока потребления блоком питания задается изменением ширины импульса первого модуля. Если используемая аккумуляторная батарея не способна отдавать ток

до 100А при напряжении аккумулятора выше 8В, ток потребления уменьшается. Это сделано для того, чтобы для случая подсевшего аккумулятора, он мог еще быть пригодным для накопления напряжения в 2000В путем максимального выигрыша по мощности, отбираемой от аккумулятора. Разделение модулей по максимальному значению напряжения и току накачки выдаваемого аккумулятором способствует уменьшению времени накачки конденсаторной батареи, служащей накопителем электрической энергии для лампы накачки.

В основу принципа построения преобразователя напряжения для лазерного блока питания были заложено достижение минимальных тепловых потерь, вызывающих снижение КПД блока. Нагрев происходит на проводах и дорожках плат, подводящих ток к силовым транзисторам и трансформаторам. При этом силовые транзисторы практически не нагреваются. При потреблении блоком питания от аккумулятора мощности ~500Вт оценивалось выделение тепла на элементах блока питания. На силовых транзисторах тепловые потери на каждом не превышали 5Вт, на токоподводящих проводах не более 20Вт, на высоковольтном трансформаторе до 10 Вт и на диодном мостике около 2Вт. Тогда КПД для созданного блока приближался к величине ~90%. Для блока питания, с 12В аккумуляторным питанием, это неплохой результат, потому что не требуется использование дополнительных элементов охлаждения для силовых электрических компонент, увеличивающих вес и габариты блока питания.

Работа двухступенчатого блока зарядки конденсаторной батареи тестировалась с помощью отдельной платы и использованием батареи конденсаторов, содержащей 20 конденсаторов фирмы Хитачи с параметрами $680\mu\text{F} \times 450\text{В}$, соединенных по последовательно-параллельной схеме. Для рабочего напряжения ~1800В накопленная энергия на конденсаторной батарее для лампы накачки, достигала величины $W = CU^2/2 \sim 1380 \text{ Дж}$ за 3с. Это соответствует средней мощности ~ 360вт, что не превышает уровня установленной мощности, отбираемой от аккумулятора. При

использовании нескольких плат, заряжающих увеличенное количество конденсаторов, время заряда уменьшится в разы, пропорционально числу используемых плат. Мощности использованного в работе аккумулятора, с емкостью ≈ 60 А/час, вполне хватало для осуществления зарядки конденсаторной батареи с $W \approx 10$ кДж.

Определена световая энергия лазерного импульса и влияющих на ее величину факторов. Запоминающим осциллографом, фиксировались динамические характеристики импульса излучения (форма и длительность импульса генерации – по уровню 0,5) и пространственные характеристики (угловая энергетическая расходимость светового потока излучения).

Созданный лазер излучал разовые импульсы, в режиме свободной генерации, с энергией до 400Дж (рис.1) и длительностью до нескольких миллисекунд (с периодами по 20 сек между запусками зарядки конденсаторной батареи).

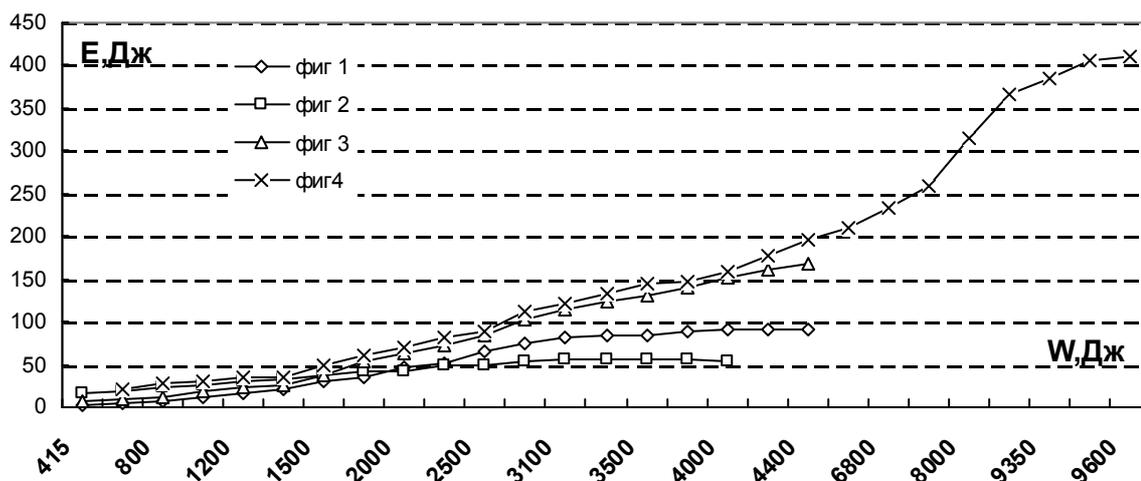


Рис.1.Эффективность получения энергии лазерной генерации, полученная на разных средах: фиг-3 для ГЛС-24 с $R_{\text{вых}} \sim 15-22\%$; фиг-2 для ГЛС-24 с $R_{\text{вых}} \sim 55\%$; фиг-1 для ГЛС-21 с $R_{\text{вых}} \sim 22-32\%$; фиг-4 с $R_{\text{вых}} \sim 9\%$ (со спектральным трансформатором)

С помощью созданного лазера было зарегистрировано получение наносреды (рис.2) в процессе термосинтеза углерода в гетерогенной плазме абляционного лазерного факела. Идентификация возникновения наносреды проводилась методом

ВРЛ-спектроскопии с использованием фотографического способа.

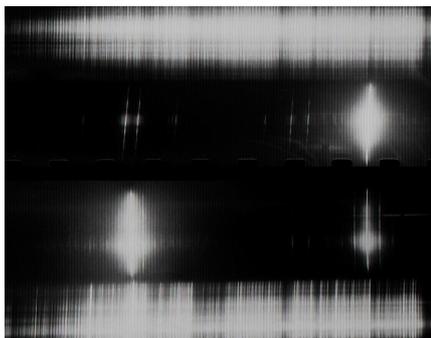


Рис.2. Идентификационный спектр наносред, образующихся в гетерогенной плазме при термосинтезе углерода в лазерном абляционном факеле

Подводя итог проведенных исследований можно констатировать: создана действующая установка, предназначенная для изучения технологического процесса получения наносред методом термического синтеза углерода в гетерогенной плазме абляционного лазерного факела. Планируется на такой установке с применением многоканальной фотоэлектрической регистрации, более подробно изучить характеристики спектров поглощения и эмиссии синтезируемых углеродных наносред и попробовать приписать им идентификационные спектральные характеристики.

СВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРА В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$

Чукалина Е. П.

*Учреждение Российской Академии Наук Институт спектроскопии РАН,
142190, ул. Физическая, 5, Троицк, Московская область
echukalina@isan.troitsk.ru*

Кубические монокристаллы сложных фторидов KY_3F_{10} прозрачные в широкой области спектра, термически и химически устойчивые представляют интерес как для оптических исследований, так и для лазерных применений. В элементарной ячейке KY_3F_{10} (пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$) можно выделить два типа ионных комплексов $[\text{KY}_3\text{F}_8]^{2+}$ и $[\text{KY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$, чередующихся вдоль кубических осей. Ионы Ho^{3+} замещают ионы Y^{3+} (точечная группа симметрии C_{4v}). Ранее сверхтонкая структура (СТС) между основным и возбужденным состояниями мультиплета $^5\text{I}_8$ иона Ho^{3+} в $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ была исследована в спектрах ЭПР и выполнен предварительный расчет по теории кристаллического поля (КП) [1]. Для построения схемы штарковских уровней иона Ho^{3+} и изучения СТС в оптических спектрах в данной работе проведено спектроскопическое исследование монокристалла в $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ с высоким спектральным разрешением.

Спектры пропускания $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ (0.4 %) были зарегистрированы с разрешением 0.01 см^{-1} в спектральной области $1500\text{-}12000 \text{ см}^{-1}$ на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker 125HR в области температур 3.5-300 К с помощью криостата замкнутого цикла Cryomech ST403. Из анализа спектров определены значения энергий штарковских уровней мультиплетов $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_{7,6,5}$ иона Ho^{3+} в $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Ho}^{3+}$ и разрешена сверхтонкая структура некоторых спектральных линий. Проведено сравнение с полученными ранее данными по спектрам ЭПР.

Работа поддержана грантом РФФИ No 09-02-01067.

Литература

1. Б.З.Малкин, В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров, Письма в ЖЭТФ **62** (1995) 789.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ НА ПАРАМЕТРЫ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Богатов Н.М., Коваленко А.И., Ханов С.Г.

*Кубанский государственный университет,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
ОАО Сатурн, 350072, г. Краснодар, ул. Солнечная, 6*

Применение лазеров расширило технологические возможности в различных областях науки, техники, производства, медицины. Одно из направлений – это лазерная обработка поверхности материалов, в особенности полупроводников. Интерес к этому направлению вызван тем, что лазерная обработка относится к локальным методам термической обработки с помощью высококонцентрированных источников нагрева, позволяющих произвести обработку необходимого участка материала без нагрева остального объема и нарушения его структуры и свойств, что приводит к минимизации появления дефектов. Кроме того, высокая концентрация подводимой энергии позволяет провести нагрев и охлаждение обрабатываемого объема материала с большими скоростями при очень малом времени воздействия. К основным преимуществам лазерной обработки относятся: высокая концентрация энергии излучения, локальность области воздействия, отсутствие механических усилий, возможность обработки на воздухе и в защитной среде, легкость автоматизации. Лазерный луч позволяет производить вырезку тонких полупроводниковых пластин из кремния и германия толщиной $\sim 0,2$ мм. Этот процесс используется для разделения заготовки на фотоэлектрические преобразователи (ФЭП).

Целью данной работы является статистический анализ характеристик фотоэлементов полученных до и после лазерного реза. Что позволит проанализировать эффективность технологических режимов и оценить влияние лазерного излучения на фотопреобразователь.

Методика исследования. Лазерная резка производилась с помощью твердотельного ИАГ-лазера с импульсным режимом работы, гауссовым распределением энергии в пучке на длине волны 1,06 мкм. Учитывая свойства поглощения обрабатываемого материала, данный тип лазера обеспечил необходимые параметры обработки. Для улучшения качества реза вдоль оси лазерного луча направлялся воздушный поток для удаления продуктов испарения. Данный процесс представляет собой лазерное скрайбирование по контуру фотопреобразователя на основе тонкой германиевой пластины на глубину ~ 45-50% от толщины пластины и последующее обламывание нерабочих краёв от полученного контура.

Процесс резки задаётся следующими параметрами: мощность излучения, длина волны излучения, частота следования импульсов, длительность импульса, скорость перемещения координатного столика с образцом. При лазерной обработке важную роль играют тепловые процессы, протекающие при взаимодействии лазерного излучения с веществом. Лазерная резка является испарением вещества с поверхности твердого тела. Поглощающая способность A , зависит от коэффициента отражения R вещества на рабочей длине волны лазера при нормальном падении луча: $A = 1 - R$. При слишком большом коэффициенте отражения играет роль его изменение при повышении температуры вещества. Если мощность падающего излучения достаточно велика, то изменение состояния поверхности обуславливает резкое уменьшение коэффициента отражения R , а следовательно увеличение поглощательной способности. Поэтому в процессе лазерной резки значение коэффициента отражения $R_{л}$ много меньше R .

При лазерной резке многослойных структур для каждого слоя мощность излучения W , прошедшего через слой определяется законом Бугера-Ламберта: $W^j(x) = W_{пад}^j (1 - R_{л}^j) \exp(-\alpha^j x)$, где $W_{пад}^j$ – мощность падающего излучения на поверхность, j – номер слоя, α^j – коэффициент поглощения в j слое.

Глубина реза обратно пропорциональна коэффициенту поглощения на длине волны 1,06 мкм в последнем слое (германий для исследуемых структур). В результате резки образуются дефекты структуры материала вдоль линии реза. При не оптимальных параметрах технологии лазерной резки это приводит к снижению эффективности фотоэлектрических преобразователей.

Эффективность ФЭП определяется в результате измерения световой вольтамперной характеристики (ВАХ). ВАХ фотопреобразователей измеренные до лазерной резки сравнивались с ВАХ, полученными после лазерной резки. Типичная ВАХ показана на рисунке 1, где приведены основные параметры ФЭП $I_{кз}$ – ток короткого замыкания, $U_{хх}$ – напряжение холостого хода, U_p – напряжение в рабочей точке, $U_{макс}$ – напряжение при максимальной мощности, $I_{макс}$ – сила тока при максимальной мощности. На основе этих параметров вычисляются КПД и коэффициент заполнения ВАХ (FF): $КПД = I_{макс} \cdot U_{макс} / P_{пад}$ ($P_{пад}$ – мощность излучения, падающего на ФЭП), $FF = I_{макс} \cdot U_{макс} / I_{кз} \cdot U_{хх}$.

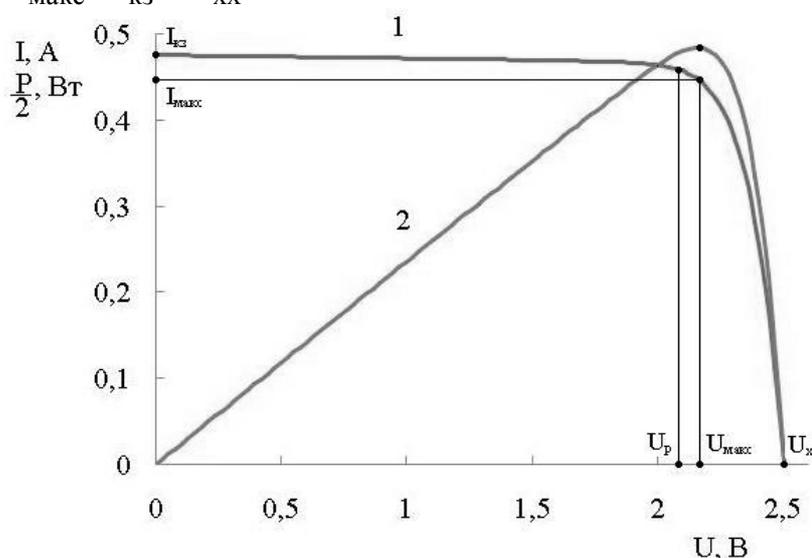


Рис. 1. Типичная вольтамперная характеристика:
1 – ВАХ, 2 – мощность ФЭП

Результаты и их обсуждение. Исследовались многопереходные ФЭП, полученные лазерной резкой заготовки, состоящей из двух ФЭП площадью 30,17 см². Измерялись ВАХ каждого ФЭП до и после разделения при температуре 28 С°. Фотопреобразователи делились на группы по типу и по

технологическим условиям лазерной резки. В каждой группе проводился статистический анализ параметров фотоэлементов до и после лазерной резки. Погрешность полученных результатов определяется относительной погрешностью измерительной установки и равна $\Delta = \pm 0,001$. Типичные результаты приведены в таблицах 1 и 2. Последовательные пары (например, 1, 2; 3, 4 и т. д.) получены в результате разделения одной пластины.

Из данных приведенных в таблицах следует, что средние значения всех параметров после резки изменились менее чем на 1%. Стандартное отклонение выросло только для $I_{кз}$, а для остальных параметров оно значительно уменьшилось. Таким образом, лазерная резка не изменяет характеристики ФЭП в пределах погрешности измерения. Следовательно, параметры технологического процесса лазерной резки обеспечивают достаточно высокое качество разделения исследуемых ФЭП.

Таблица 1. Параметры ФЭП до резки

№ ФП	$I_{кз}$, мА	$U_{хх}$, мВ	$I_{рmax}$, мА	$U_{рmax}$, мВ	P_{max} , мВт	FF, %	КПД, %
1	466,43	2519,77	442,07	2205	974,76	82,94	23,88
2	475,21	2489,04	447,46	2128	952,2	80,50	23,33
3	475,89	2480,41	451,24	2128,5	960,47	81,37	23,53
4	477,49	2498,75	452,69	2128,5	963,55	80,76	23,60
5	473,36	2491,86	452,05	2128	961,95	81,55	23,57
6	475,8	2494,58	450,14	2154,5	969,83	81,71	23,76
7	479,01	2498,16	460,63	2154,5	992,43	82,94	24,31
8	476,38	2505,72	449,75	2154,5	968,99	81,18	23,74
9	474,29	2509,4	450,51	2154,5	970,62	81,55	23,78
10	467,34	2481,11	406,11	2128	864,2	74,53	21,17
11	468,2	2497,39	441,89	2154,5	952,05	81,42	23,32
12	474	2515,54	454,02	2160,5	980,91	82,27	24,03
Среднее значение	473,61	2498,47	446,54	2148,25	959,33	81,06	23,5
Стандартное отклонение	4,1	12,4	13,68	22,51	32,06	2,18	0,78

Таблица 2. Параметры ФЭП после резки

№ ФП	I _{кз} , мА	U _{кх} , мВ	I _{рmax} , мА	U _{рmax} , мВ	P _{max} , мВт	FF, %	КПД, %
1	465,7	2521,07	442,37	2196	971,43	82,74	23,80
2	473,7	2492,11	449,58	2128	956,71	81,04	23,44
3	476,7	2484,99	448,54	2154,5	966,38	81,58	23,67
4	479,01	2503,22	449,4	2154,5	968,24	80,75	23,72
5	478,9	2495,82	456,61	2128,5	971,9	81,31	23,81
6	481,12	2496,11	453,64	2154,5	977,37	81,38	23,94
7	480,54	2499,4	457,98	2168,5	993,12	82,69	24,33
8	476,5	2505,81	447,59	2154,5	964,34	80,76	23,62
9	476,23	2507,94	448,54	2154,5	966,39	80,91	23,67
10	472	2481,79	411,71	2128	876,11	74,79	21,46
11	471,98	2496,36	445,47	2146,5	956,2	81,16	23,42
12	470,25	2519,55	450,25	2180,5	981,77	82,86	24,05
Среднее значение	475,21	2500,34	446,8	2154,04	962,49	80,99	23,5
Стандартное отклонение	4,61	12,05	11,89	20,75	29,08	2,1	0,71

КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЕРЕХОДА ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ИОНОВ Er^{3+} В ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ СТЁКЛАХ И СТЕКЛОКЕРАМИКАХ

Ватлина М.И., Игнатьев Б.В., Исаев В.А., Лебедев А.В.,
Плаутский П.Г., Саакян А.В.

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, Россия

Современный этап развития лазерных технологий характеризуется широкими возможностями применения лазеров. Несмотря на большое разнообразие имеющихся на сегодня лазерных сред, число новых разрабатываемых неуклонно растёт. Неорганические стёкла уже давно используются в качестве активных сред твердотельных лазеров [1], а вот стеклокерамики (комбинированные среды) на их основе, в которых спектроскопические свойства активаторных ионов заметно эффективнее, пока находятся в стадии изучения. Одной из основных задач при изучении таких комбинированных сред является задача расшифровки оптических центров, формируемых активаторными ионами, что возможно при изучении сложных кинетик люминесценции.

В предыдущих работах нами показаны возможности формирования нанокристаллических фторидов и хлоридов в неорганических стёклах и изучены их спектральные и спектрально-люминесцентные свойства (спектры поглощения, люминесценции и ап-конверсии) [2-4]. Настоящая работа является продолжением предыдущих и посвящена изучению кинетик люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в оксигалогенидных стёклах и стеклокерамиках с целью выявления природы оптических центров, формируемых ионами эрбия, в зависимости от природы и концентрации галогенов, режимов термической обработки. Технология приготовления, анализа и отбора образцов описана в работе [3], эти образцы были выбраны в качестве объектов исследований и в данной работе. Составы исходных стёкол и режимы термообработки приведены ниже (табл.1):

Таблица 1. Составы исходных стёкол и режимы термообработки

Состав	Режимы термообработки
AG. 50 GeO ₂ – 35 PbO – 15 PbF ₂ + 2 ErF ₃	-
AGC 1, 2	340°C 3ч, 5ч
AGC 3, 4, 5	350°C 3ч, 5ч, 8.30ч
AGC 6	360°C 6ч
BG. 48 GeO ₂ – 33 PbO – 15 PbF ₂ – 4 PbCl ₂ + 2 ErF ₃	-
BGC 1, 2	340°C 3ч, 5ч
BGC 3, 4, 5	350°C 3ч, 5ч, 8.30ч
CG. 48 GeO ₂ – 31 PbO – 15 PbF ₂ – 6 PbCl ₂ + 2 ErF ₃	-
CGC 1, 2	340°C 3ч, 5ч
CGC 3, 4	350°C 3ч, 5ч
CGC 5	360°C 1ч

*G – стекло, GC – стеклокерамика

Кинетики люминесценции регистрировались после возбуждения второй гармоникой Nd:YAG лазера (532 нм) на базе автоматизированного монохроматора МДР 23 при комнатной температуре, приёмниками служили ФЭУ 79, ФЭУ 62, фотодиод с усилителем ФД 5Г. Возбуждение люминесценции осуществляется

через уровень ²H_{11/2} (рис.1), уровень ⁴I_{11/2} последовательно заселяется через уровни ⁴S_{3/2}, ⁴F_{9/2} и ⁴I_{9/2}. Кинетики не являются чисто экспоненциальными, представляют собой сложные кривые без разгорания. В исследуемых образцах ионы эрбия могут находиться во фторидном, оксидном, оксифторидном, хлоридном, оксихлоридном окружении, поэтому могут формироваться различные типы оптических центров, что объясняет сложный характер кривых затухания.

Аппроксимация кривых проводилась в рамках прыжкового механизма и диполь-дипольного характера взаимодействия при помощи выражения:

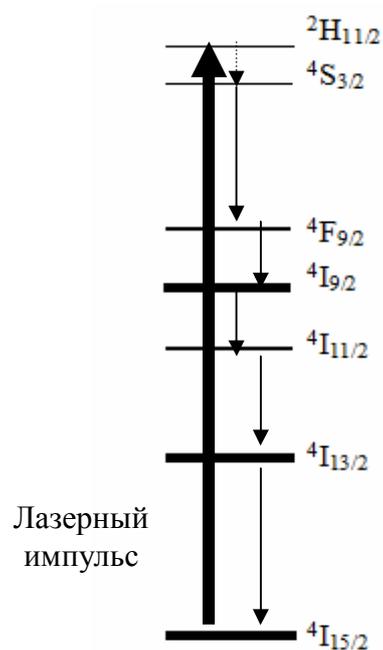


Рисунок 1. Энергетическая схема иона Er³⁺.

$$I = I_{01} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1} - \gamma_1 t^{1/2}\right) + I_{02} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2} - \gamma_2 t^{1/2}\right) + I_{03} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_3} - \gamma_3 t^{1/2}\right) - I_{04} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_4}\right)$$

, где I_{01} , τ_1 , γ_1 – вклад, время жизни и макропараметр переноса энергии (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) ионов эрбия в смешанном окружении (I тип центров), где I_{02} , τ_2 , γ_2 , I_{03} , τ_3 , γ_3 – вклад, время жизни и макропараметр переноса энергии ионов эрбия (${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) в галогенидном окружении (соответственно – фторидном (II тип центров), хлоридном (III тип центров)), I_{04} , τ_4 – вклад и время жизни ионов эрбия в оксидном окружении (IV тип центров). На рисунке 2 приведены кинетики люминесценции и их аппроксимации уровня ${}^4I_{11/2}$ ($\lambda \sim 980\text{нм}$) в логарифмических координатах в необработанных стёклах, параметры распада – в таблице 2.

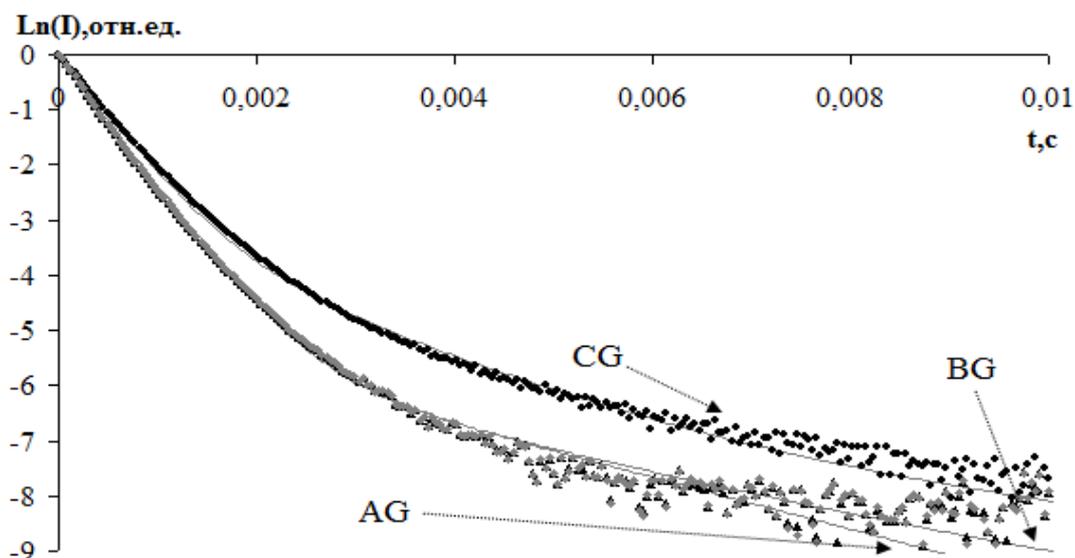


Рисунок 2. Кинетики люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в необработанных стёклах.

Таблица 2. Параметры распада уровня ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в необработанных стёклах.

Состав/ параметры распада	I_1	$\tau_1, \text{мс}$	$\gamma_1, \text{с}^{-1/2}$	I_2	$\tau_2, \text{мс}$	$\gamma_2, \text{с}^{-1/2}$	I_3	$\tau_3, \text{мс}$	I_4
A	0.988	0.481	650	0.0080	2.123	0	0	-	0
B	0.985	0.484	650	0.0082	1.976	0	0.001	4.167	
C	0.989	0.525	650	0.0300	1.976	0	0.002	4.167	

На рисунках 3-5 приведены кинетики люминесценции и их аппроксимации в логарифмических координатах уровня ${}^4I_{11/2}$ в образцах составов А, В, С. Параметры распада – в таблице 3, на рисунках 6-8.

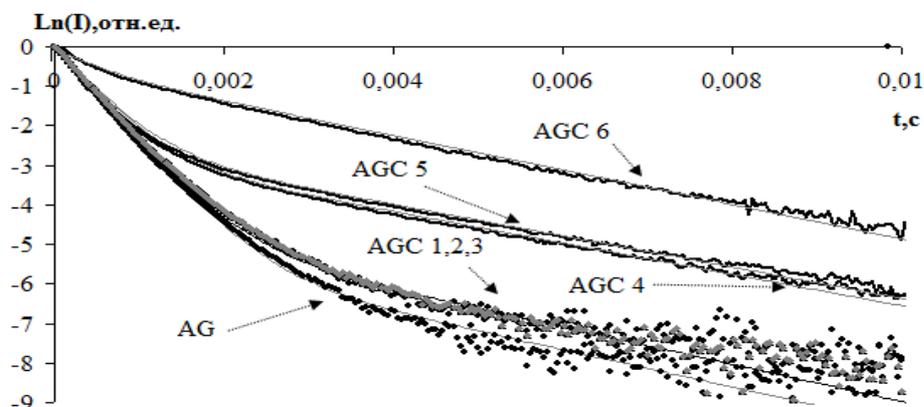


Рисунок 3. Кинетики люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в образцах состава А.

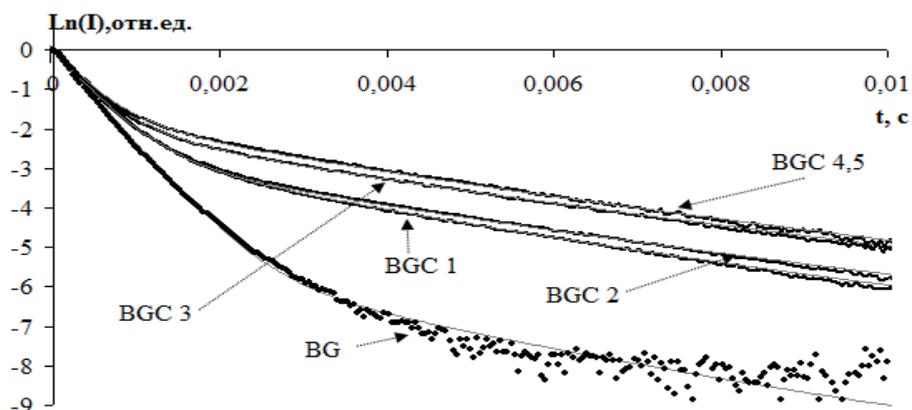


Рисунок 4. Кинетики люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в образцах состава В

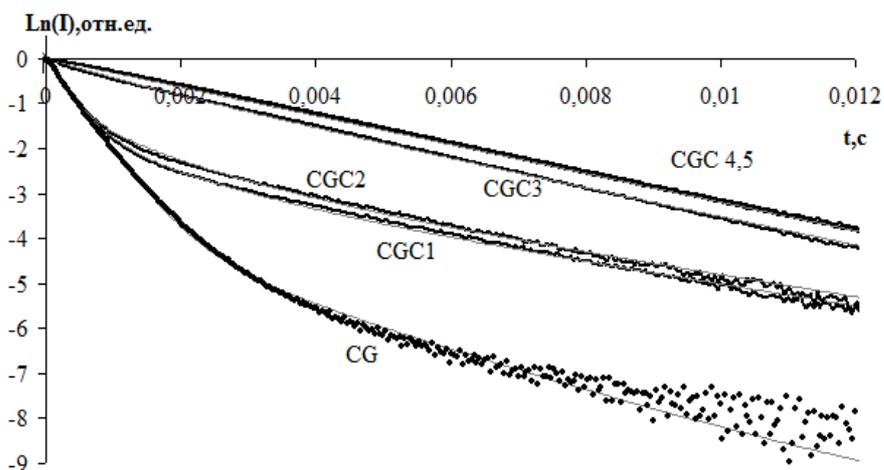


Рисунок 5. Кинетики люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ иона Er^{3+} в образцах состава С.

Таблица 3. Параметры распада уровня ${}^4I_{11/2}$ в термообработанных стёклах составов А, В, С.

образцы/ параметры распада	$\tau_1, \text{мс}$	$\gamma_1, \text{с}^{-1/2}$	$\tau_2, \text{мс}$	$\gamma_2, \text{с}^{-1/2}$	$\tau_3, \text{мс}$	$\gamma_3, \text{с}^{-1/2}$
AGC 1	0.481	630	2.123	0	-	0
AGC 2	0.481	630	2.123	0	-	0
AGC 3	0.471	630	2.123	0	-	0
AGC 4	0.471	600	2.123	0	-	0
AGC 5	0.471	600	2.123	0	-	0
AGC 6	0.471	300	2.056	90	-	0
BGC 1	0.481	600	1.976	0	4.167	0
BCG 2	0.481	600	1.976	0	4.167	0
BCG 3	0.472	600	1.976	0	4.135	0
BCG 4	0.465	590	1.976	0	4.135	0
BCG 5	0.465	590	1.976	0	4.135	0
CGC 1	0.481	560	1.976	0	4.167	0
CCG 2	0.481	480	1.976	0	4.167	0
CCG 3	0.484	0	1.976	0	4.097	120
CCG 4	-	0	1.976	0	4.067	150
CCG 5	-	0	1.976	0	4.012	150

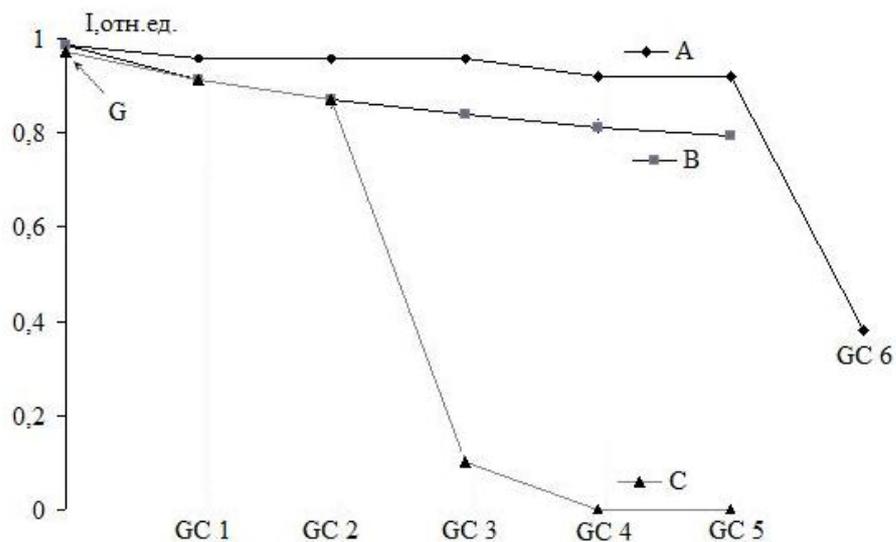


Рисунок 6. Зависимость вклада I типа центров в кинетику люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ в образцах составов А, В, С от режимов термообработки.

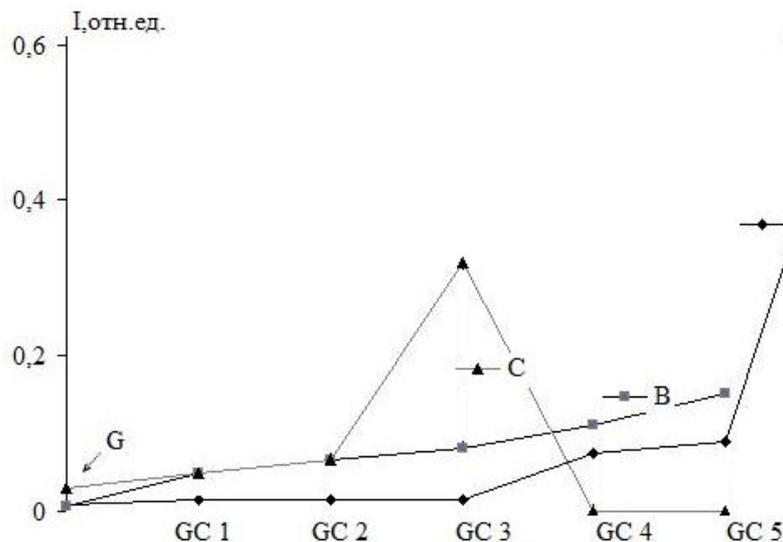


Рисунок 7. Зависимость вклада II типа центров в кинетику люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ в образцах составов А, В, С от режимов термообработки.

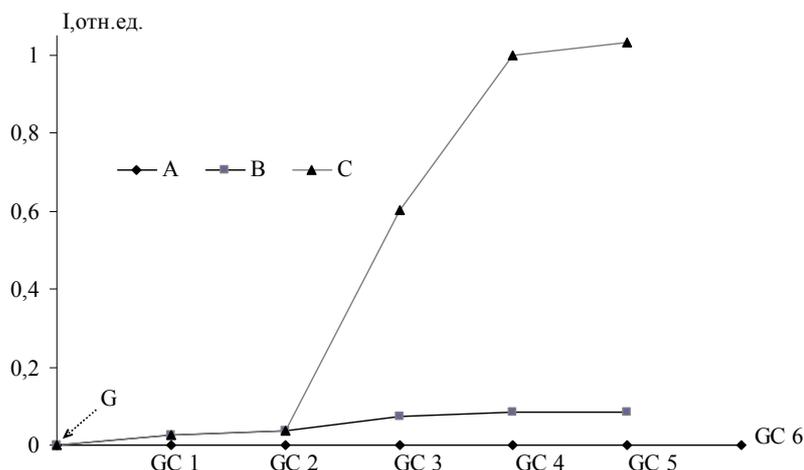


Рисунок 8. Зависимость вклада III типа центров в кинетику люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ в образцах составов А, В, С от режимов термообработки.

Известно, что в оксигалогенидных стёклах галогены участвуют в формировании структурной сетки стекла [см. например, 5-8]. Это объясняет тот факт, что основным типом центров в необработанных стёклах является I тип центров: окси-фторидный в составе А, окси-фтор-хлоридный в составах В, С (наличие ионов хлора в окружении ионов эрбия подтверждается увеличением времени жизни и вклада I типа центров при увеличении концентрации хлора (табл.2)). Наблюдается также увеличение во всех составах II типа центров и формирование III типа центров (составы В, С), что может быть объяснено

соответственно уменьшением концентрации кислорода и увеличением концентрации хлора (табл. 1, 2).

После термообработки кинетики люминесценции значительно изменяются:

- для всех образцов наблюдается уменьшение вклада I типа центров (рис. 6, табл.3);

- для образцов состава А наблюдается сначала постепенное (AGC 1-5), а затем резкое увеличение и доминирование (AGC 6) II типа центров, приводящее к их взаимодействию, незначительно снижающее время жизни (рис. 7, табл. 3). За перенос энергии ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ответственны I и II тип центров;

- для образцов состава В наблюдается постепенное увеличение II типа и III типа центров, однако доминирующим остаётся I тип центров, ответственный а перенос энергии ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$;

- для образцов состава С наблюдается сначала постепенное (CGC 1,2), потом резкое увеличение (CGC 3) II типа и III типа центров, доминирующим становится III тип центров, между которыми происходит взаимодействие, приводящее к незначительному снижению времени жизни, затем формируется только один III тип центров (CGC 4,5). За перенос энергии ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ ответствен только III тип центров;

По данным ДСК найдено, что полная кристаллизация галогенидной фазы происходит при термообработке 360°C, 6ч (AGC 6), 350°C, 8.30ч (BGC 5), 350°C, 3ч (CGC 3) [3], при которой большая часть ионов эрбия находится в кристаллической фазе. Исключение составляет образец BGC 5, в котором большая часть ионов эрбия остаётся в стеклообразном окружении. Это можно объяснить следующим: в оксигалогенидных стёклах, содержащих в своём составе один вид галогена, в частности, фтор ионы эрбия формируют два типа оптических центров: оксифторидные и фторидные, термообработка таких стёкол сопровождается увеличением числа фторидных центров (состав А). В оксигалогенидных стёклах, содержащих в своём составе два вида галогенов, в частности, фтор и хлор ионы эрбия формируют три типа оптических центров: окси-фтор-хлоридные, фторидные и хлоридные, термообработка таких стёкол сопровождается

увеличением числа как хлоридных, так и фторидных центров, при этом концентрация первых сильно зависит от концентрации хлора (составы В, С). Иными словами в составе В концентрации хлора недостаточно для формирования большого числа хлоридных центров. Очевидно, что термообработка после полной кристаллизации галогенидной фазы будет приводить к формированию только галогенидных центров (в образцах CGC 4,5 формируются только хлоридные центры).

В результате изучены кинетики люминесценции уровня ${}^4I_{11/2}$ ионов Er^{3+} в оксифторидных и окси-фтор-хлоридных стёклах и стеклокерамиках. Показано, что в оксифторидных стёклах ионы эрбия формируют два типа оптических центров: оксифторидные ($\tau_1=470\pm 10$ мкс) и фторидные ($\tau_2=2.0\pm 1$ мс), в оксифторидных стеклокерамиках после полной кристаллизации фторидной фазы доминирующими становятся фторидные центры. В окси-фтор-хлоридных стёклах ионы эрбия формируют три типа оптических центров: окси-фтор-хлоридные ($\tau_1\sim 525$ мкс), фторидные ($\tau_2\sim 2.0$ мс) и хлоридные ($\tau_3=4.1\pm 0.1$ мс), в окси-фтор-хлоридных стеклокерамиках после полной кристаллизации хлоридной фазы при достаточной концентрации хлора доминирующими становятся хлоридные центры. Термообработка стёкол после полной кристаллизации галогенидной фазы приводит к формированию только галогенидных центров. Перенос энергии ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ происходит в случае стёкол между оксигалогенидными центрами, в случае стеклокерамик: между оксигалогенидными и галогенидными центрами (в случае термообработки до полной кристаллизации галогенидной фазы); между галогенидными центрами (при термообработке после полной кристаллизации галогенидной фазы).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-02-510.

Литература

1. W. P. Risk, T. R. Gosnell, A. V. Nurmikko // Compact blue – green lasers. Cambridge University Press. 2003. 537 стр.
2. А. Г. Аванесов, С. А. Аванесов, М. С. Глущенко, А. В. Саакян // Получение и исследование кристаллизационных и

люминесцентных свойств хлор–фтор–оксидных стёкол. Материалы XIV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». 2008. С. 198 – 203.

3. А. Г. Аванесов, С. А. Аванесов, М. И. Ватлина, М. С. Глущенко, В. А. Исаев, А. В. Лебедев, П. Г. Плаутский, А. В. Саакян // Влияние ионов хлора и режимов термообработки на оптические свойства композитов на основе свинцово-хлор-фтор-германатных стёкол, активированных ионами Er^{3+} . Материалы XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». 2009. С.133-142.

4. Аванесов С.А., Ватлина М.И., Игнатъев Б.В., Исаев В.А., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Саакян А.В., Храпко Н. В. Люминесценция ионов Er^{3+} в свинец-фтор-хлор-германатных стёклах и стеклокерамиках.// Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2009. № 4. С. 5-13.

5. Киприанов А. А., Карпухина Н. Г. Оксигалогенидные силикатные стёкла// Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. №1. С. 1 – 60.

6. M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle. Erbium doped glass–ceramics: concentration effect on crystal structure and energy transfer between active ions// Journal of Alloys and Compounds. 2001. V. 323 – 324. P. 245 – 249.

7. R. Balda, A. J. Garcia-Adeva, J. Fernández, J.M. Fernández-Navarro// Infrared-to-visible upconversion of Er^{3+} ions in $\text{GeO}_2 - \text{PbO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ glasses. J. Opt. Soc. Am. B. 2004. Vol. 21, № 4. P. 744 – 752.

8. M. Yamane, Y. Asahara // Glasses for photonics. Cambridge University Press. 2004. P. 271.

**CLUSTERS INCLUSIVE OF ACTIVE CENTERS – IN
COLLISIONS**
**IS IT POSSIBLE TO USE THE CONTROLLING EQUATION
FOR THE BIRTH–DESTRUCTION PROCESSES?**

Kochubey I. V., Tumaev E. N.

*The Kuban State University, Physical-Technical Faculty
Rm 283, 149 Stavropol'skaya St., Krasnodar, 350040, The Russian Federation
tekon@mail.ru, tumayev@phys.kubsu.ru*

В предлагаемой здесь читателю статье – с использованием метода так называемого управляющего уравнения для процессов рождения–уничтожения – довольно подробно исследуется кинетика процесса образования твердой фазы при кристаллизации из растворов. Обсуждается временная динамика функции распределения частиц в твердой фазе – в зависимости от их размеров. В настоящей статье демонстрируется, что результаты использования развиваемого здесь метода – в его самом низком приближении – совпадают с известными результатами классической теории коагуляции, которая была предложена в первой половине XX столетия выдающимся польским физиком-теоретиком Марианом Смолуховски. *Ключевые слова:* коагуляция; коллоидные системы; образование и рост зародышей; функция распределения частиц; теория коагуляции Смолуховски.

The stochastic theory of the Brownian motion remains until now one of the most astonishing sections in theoretical physics.

*Riogo Kubo (born 1920), a
Japanese physicist-theorist,
Professor at Tokyo University*

If your ax is dull and you don't sharpen it,
you have to work harder to use it.

Ecclesiastes, chapter 10, verse 10

Introductory Remarks

Kinetic of the solid phase formation at the crystallization from solutions – has been investigated using the method of the controlling equation for the birth–destruction processes... Temporary evolution of the function of the particles distribution through the solid phase depending on their sizes is discussed.

The method developed in the present paper is shown to give in the lowest approximation well-known results of the Smoluchowski coagulation theory.

What Is the Present Publication Devoted to? And the Shortest Background

The present paper has been devoted to the research of the germ formation and coagulation of the colloidal systems formed under extraction of the solid phase germs from the saturated solution.

We shall allow to ourselves to tell some words concerning a history of the matter... The theory of the coagulation of colloids – was considered by Albert Einstein (1879—1955) and Professor of Theoretical Physics at Lvov University and Professor of Experimental Physics at the (Cracow) Jagiellonian University, Marian Smoluchowski (1872—1917), for the first time (see the well-known edition [1]).

Later on the kinetic of the colloids coagulation has been considered in the framework of the so-called problem of an achievement of a border by the Brownian particle – see two books [2, 3] of great importance written by a Member of the Academy of Sciences of The USSR, Mikhail Aleksandrovich Leontovich (1903—1981), and a Corresponding Member of the Academy of Sciences of The USSR, Sergey Mikhaylovich Rytov (born 1908).

In these works as well as in those cited in the books [2, 3], the problem of the colloid coagulation and colloidal particle behavior in the solution is considered in an approximation by B. V. Derjagin, L. D. Landau, Ferway, & Overbeck (DLFO)¹ – for example, see the very important following publications relating to our present topic: a course of the colloidal chemistry [4] composed by E. D. Shchukin, A. W. Pertsov, & E. A. Amelina – and two papers [5, 6] written by B. V. Derjagin & L. D. Landau...

This approximation is completely fair at the moment of a

beginning of the germs formation, and becomes to be not true when the high concentration of the colloidal particles is reached...

The Controlling Equation

In this connection the consideration of the germs formation and coagulation in the two-phase systems using the well-known controlling equation² for the birth–destruction processes seems to be of interest.

This approach allows to consider the colloidal system as an ensemble, being not limited pair interaction between particles only, as in the Derjagin–Landau-Ferway–Overbeck theory (the DLFO-theory), and also without consideration of the separate colloidal particles, as in the Langevin description of the Brownian movement [1].

Description of the Colloidal System

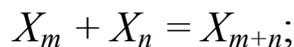
Let's consider the state of the colloidal system consisting of colloidal units, each of them contains m molecules. These units are designated by X_m ; their concentration – by n_m .

By definition, n_1 is the concentration of the colloidal substance in the solution³, $n_m=0$, if $m > N$ (N is the total number of particles in the system).

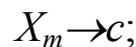
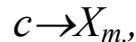
The colloidal unit X_m can participate in the following processes:

– Removal from the considered volume of the colloidal system on account of the precipitation caused by the gravity;

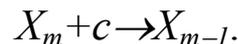
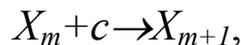
– Sticking together⁴ of colloidal units in accordance with the following scheme:



– Germs formation and their dissolution like



– Interaction with solution caused the growth of the colloidal units as well as dissolution of units in accordance with



Let us designate the probability to find n_1 molecules in the unit volume in the dissolved state, n_2 units consisting of two molecules and so on by $P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots | t)$. (See also our two papers [7, 8].)

Processes Forming the System

Colloidal system containing in the moment $t+dt$ (dt is

extremely small) $n_1, n_2 \dots n_k$ units is formed from the colloidal system in the moment t on the account of the following processes:

1) One unit X_k has left the considered volume of the colloidal system because of precipitation. This process induces the transition $(n_1, n_2, \dots, n_k+1, \dots) \rightarrow (n_1, n_2, \dots, n_k, \dots)$.

As the colloidal particles precipitate independently from each other, the probability of one particle precipitation in the ensemble from n_k+1 particle will be proportional to the particles number and will be equal to: $a_k(n_k+1)$, where a_k is the reverse time τ_k of location of the particle in the considered volume before its precipitation caused by the gravity action (in this connection, see the above-named collection [1]).

It may be calculated from the equality of the weight of the particle with the account of the Archimedes force and the Stockes force of the resistance:

$$F_g = \frac{4}{3} \pi r_k^3 (\rho_s - \rho_l),$$

$$F_s = 6 \pi \eta r_k v$$

(see, for example, the edition of collected papers by G. G. Stokes [9]).

Here r_k is the average radius of the colloidal unit X_k , ρ_s , and ρ_l are the densities of the solid and liquid phases respectively, η is the solution viscosity, and v is the velocity of the particle precipitation.

2) The unit X_k has been formed during separation of the solid phase from the solution.

The probability h_{1k} of this process is equal to:

$$h_{1k} = h_0 \exp(-E_k / kT), \quad (1)$$

where E_k is the energy of formation of the unit X_k from solution.

It is equal to the sum of the surface energy of system arising from the formation of the inter-phase boundary and volumetric component due to the chemical potential changes caused by phase transition:

$$E_k = 4 \pi r_k^2 \sigma - \frac{4 \pi r_k^3}{3 V_m} (\mu_l - \mu_s).$$

Here σ is the surface tension of the solid phase, V_m is the molar volume of the solid phase.

For the extra-saturated solutions $\mu_s < \mu_l$, and the formation of the solid phase from the solution is favorable from the thermodynamic

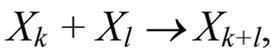
point of view, if the second term exceeds the first one.

The first term is proportional to the r_k^2 , the second – is proportional to r_k^3 ; that is why the second term grows up more quickly when the germ radius increases.

The formation of the solid phase becomes thermodynamically favorable when the germ radius exceeds some critical value corresponding to $E_k = 0$.

Coefficient h_0 in the Equation (1) is the probability of the reverse process of the dissolution of the germ in the liquid phase and may be calculated in the framework of the theory of a transitional state (see, for example, the valuable monographical works: one written by G. Eyring, S. G. Lin, & S. M. Lin [10] – and also another written by G. M. Panchenkov & V. P. Lebedev [11]).

3) Interaction between units X_k and X_l in accordance to the following scheme:



inducing the transition:

$$(n_1, n_2, \dots, n_{k+1}, \dots, n_{l+1}, \dots, n_{k+l}-1, \dots) \rightarrow (n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}).$$

The probability of such transition in ensemble from n_k units X_k and n_l units X_l is proportional to the product $n_k n_l$ with factor of proportionality κ_{kl} , where:

$$\kappa_{kl} = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_k + r_l)^2}{r_k r_l}$$

(in this connection, see the well-known paper [12] written by M. Smoluchowski, the above-named course of the colloidal chemistry [4] composed by E. D. Shchukin, A. W. Pertsov, & E. A. Amelina – and a course of the colloidal chemistry [13] composed by S. S. Vojutskii).

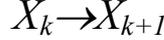
Let us consider the case, when the dispersion of the germs sizes is insignificant, when it is possible to assume $r_k \approx r_l$. In this case the probability of transition of one particle is equal to:

$$\kappa_{kl} = 8kT / 3\eta \quad (2)$$

(in this connection, see, for example, the monograph on theory and techniques of electrophoresis [14] written by A. T. Andrews – and the monograph on molecular diffusion [15] written by W. T. Coffey, M. W. Evans, & P. Grigolini).

4) Interaction between unit X_k and solution resulting in the connection to the unit of one molecule with following formation of the unit X_{k+1} , and the reverse process, when one molecule escapes the unit X_k and the unit X_{k-1} is formed.

The probability of the following transition:



in the ensemble from n_k units is proportional to the product of $n_k n_l$, and the coefficient of proportionality k_{1k} is equal to:

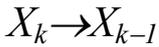
$$k_{1k} = h_0 \exp(-\Delta E_k / kT),$$

where $\Delta E_k = E_{k+1} - E_k$ is the change of energy of the colloidal unit when one molecule from solution joins this unit⁵.

As a rule, the germ contains a rather large number of molecules, therefore:

$$\Delta E_k = \frac{dE_k}{dr_k} \delta r_k = \frac{8\pi r_k^2 \sigma - \frac{4\pi r_k^3}{3V_m} (\rho_l - \rho_s)}{3n_k}.$$

The probability k_{1k} of the reverse process:



is connected to the probability of growth of the particle k_{1k} by Boltzman law, that is why $k_{1k} = h_0$.

Using all above-mentioned probabilities of transitions, we can write the equation of the probabilities balance for the time moments t and $t+dt$:

$$\begin{aligned} P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}, \dots | t + dt) = & \sum_k a_k (n_k + 1) \times \\ & \times P(n_1, n_2, \dots, n_k + 1, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}, \dots | t) dt + \\ & + \sum_k h_{1k} (n_k + 1) P(n_1 + k, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}, \dots | t) dt + \\ & + \sum_{k,l} \kappa_{kl} (n_k + 1)(n_l + 1) P(n_1, n_2, \dots, n_k + 1, \dots, n_l + 1, \dots, n_{k+l} - 1, \dots | t) dt + \\ & + \sum_k \kappa_{1k} (n_k + 1)(n_1 + 1) P(n_1 + 1, n_2, \dots, n_k + 1, n_{k+1} - 1, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}, \dots | t) dt + \\ & + \left[1 - \sum_k a_k n_k P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}, \dots | t) dt - \sum_k h_{k1} n_k \times \right. \\ & \times P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}, \dots | t) dt - \sum_{k,l} \kappa_{kl} n_k n_l \times \\ & \times P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}, \dots | t) dt - \sum_k \kappa_{k1} n_k n_1 \times \\ & \left. \times P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots) dt \right] \end{aligned}$$

The controlling equation may be obtained from this equality in the limiting case $dt \rightarrow 0$.

The difference-differential equation obtained in this limit is very complicated, therefore an analysis of the separate factors determining the probability $P(n_1, n_2, \dots, n_k, \dots | t)$ turns out to be more effective!

To the Approximate Partial Differential Equation

(In this connection, see, for example, the very interesting book [16] written by Erich Zauderer.) Let us proceed from the difference-differential equation to the approximate partial differential equation. Numerical estimations of the probabilities to form the colloidal unit containing k molecules from the solution on account of the spontaneous crystallization and corresponding reverse process show them to be very small.

Neglecting the appropriate terms in the equation of the probabilities balance⁶ and carrying out the limiting transition $dt \rightarrow 0$ mentioned above, we get:

$$\begin{aligned} \frac{dP(n_1, \dots, n_N | t)}{dt} = & \sum_k a_k (n_k + 1) P(n_1, \dots, n_k + 1, \dots | t) - \\ & - \sum_k a_k n_k P(n_1, \dots, n_k, \dots | t) + \sum_{k,l} \kappa_{kl} (n_k + 1)(n_l + 1) \times \\ & \times P(n_1, \dots, n_k + 1, \dots, n_l + 1, \dots, n_{k+l} - 1, \dots | t) - \sum_{kl} \kappa_{kl} n_k n_l \times \\ & \times P(n_1, \dots, n_k, \dots, n_l, \dots, n_{k+l}, \dots | t) + \sum_k k_{1k} (n_k + 1)(n_l + 1) \times \\ & \times P(n_1 + 1, \dots, n_k + 1, n_{k+1} - 1, \dots | t) - \sum_k k_{1k} n_k n_l P(n_1, \dots, n_k, n_{k+1}, \dots | t) + \\ & + \sum_k k_{k1} (n_{k+1} + 1)(n_1 - 1) P(n_1 - 1, \dots, n_k, n_{k+1} + 1, \dots | t) - \\ & - \sum_k k_{k1} n_1 n_{k+1} P(n_1, \dots, n_k, n_{k+1}, \dots | t). \end{aligned}$$

Because of the stressed above potential barrier interfering the process of spontaneous crystallization, the number of molecules in the separate unit k is large enough, and terms like

$$(n_k + 1)P(n_1, \dots, n_k + 1, \dots, n_N | t)$$

may be expanded into power series with respect to n_k breaking this expansion after first terms.

Our Supposition on the Occasion of Beginning of the

Crystallization

We assume that the crystallization starts from the formation of colloidal units with insignificant dispersion in the sizes and in the number of molecules contained in them. The reasons caused such formation may be the following: ultrasound, vibration of a solution, laser radiation *etc.* Then the value k in the coefficients k_{lk} , k_{kl} may be substituted by its average value $\langle k(t) \rangle$ in the moment of time t .

In other words, it is possible to neglect the dependence of these coefficients on k in the first approximation.

This assumption is analogous to the widely used approximation (2) for k_{kl} (in this connection – see, for example, E. D. Shchukin, A. W. Pertsov, & E. A. Amelina's above-named course of the colloidal chemistry [4]).

Then series expansion into n_k leads to the following equation:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(n_1, \dots, n_k, \dots, t)}{\partial t} = & \sum_k a_k \left(P + n_k \frac{\partial P}{\partial n_k} \right) + \\ & + \kappa \sum_{kl} n_k n_l \left(\frac{\partial P}{\partial n_k} + \frac{\partial P}{\partial n_l} - \frac{\partial P}{\partial n_{k+l}} \right) + \kappa \sum_{kl} (n_k + n_l) P + \\ & + k_1 c \sum_k n_k \left(\frac{\partial P}{\partial c} + \frac{\partial P}{\partial n_k} - \frac{\partial P}{\partial n_{k+1}} \right) + k_1 \sum_k (c + n_k) P + \\ & + k_2 c \sum_k n_{k+1} \left(-\frac{\partial P}{\partial c} - \frac{\partial P}{\partial n_k} + \frac{\partial P}{\partial n_{k+1}} \right) - k_2 \sum_k (c + n_{k+1}) P, \end{aligned} \quad (3)$$

where $c = n_l$ is the concentration of the crystallized substance in the solution, and k_1, k_2 are defined above probabilities k_{lk}, k_{kl} , in which the dependence on k is neglected.

Further Examination

The first term in this equation describes the change of the probability $P(c, \dots, n_k, \dots, n_N | t)$ on account of precipitation of non-interacting units X_k , each of them has its own velocity of precipitation:

$$a_k = \tau_k^{-1}.$$

Designating $\sum_k a_k = A$, we transform the Equation (3) to the following form:

$$\frac{\partial P(c, \dots, n_k, \dots, n_N | t)}{\partial t} = AP + \sum_k a_k n_k \frac{\partial P}{\partial n_k}.$$

The solution of this equation satisfying to the following initial conditions: $P(c, \dots, n_k, \dots, n_N | 0) = f_0(c, \dots, n_k, \dots, n_N)$, we shall search in the following form:

$$P(c, \dots, n_N | t) = \exp(At)Q(c, \dots, n_N | t).$$

Then

$$\frac{\partial Q}{\partial t} - \sum_k a_k n_k \frac{\partial Q}{\partial n_k} = 0. \quad (4)$$

A System of the Characteristic Equations for the Last Equation

The system of the characteristic equations for the Equation (4) and their solutions – are the following:

$$\begin{aligned} \frac{dn_k}{dt} &= -a_k n_k, \\ n_k(t) &= n_k(0) \exp(-a_k t), \end{aligned}$$

where $n_k(0) = \int \dots \int n_k f_0(c, \dots, n_N) dc \dots dn_N$.

As regards the Probabilities

The probability $P(c, \dots, n_k, \dots, n_N | t)$ to find out $c, n_2, \dots, n_k, \dots, n_N$ units in the moment of time t for the ensemble of non-interacting colloidal units is equal to:

$$P(c, \dots, n_k, \dots, n_N | t) = N^{-1} f_0(c(0) \exp(-a_1 t), \dots, n_k(0) \exp(-a_k t), \dots, n_N(0) \exp(-a_N t)), \dots$$

where $N^{-1}(t)$ is the normalization factor, which equals to 1 in the initial moment of time.

The interaction of the colloidal parts between each other – is described by the second and third terms in the Equation (3):

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(c, \dots, n_k, \dots, n_N | t)}{\partial t} &= \sum_k a_k \left(P + n_k \frac{\partial P}{\partial n_k} \right) + \\ &+ \kappa \sum_{kl} n_k n_l \left(-\frac{\partial P}{\partial n_k} - \frac{\partial P}{\partial n_l} + \frac{\partial P}{\partial n_{k+l}} \right) + \kappa \sum (n_k + n_l) P. \end{aligned} \quad (5)$$

Further, the right-hand site of the last equation – may be simplified.

Namely, the term $\sum_{kl} n_k n_l \left(\frac{\partial P}{\partial n_k} + \frac{\partial P}{\partial n_l} \right)$ may be transformed to the following form:

$$2f(n)\sum_k n_k \frac{\partial P}{\partial n_k},$$

where $f(n) = \sum_l n_l$.

The term $\sum_{kl} n_k n_l \frac{\partial P}{\partial n_{k+l}}$ is equal to $\sum_{kl} n_{k-l} n_l \frac{\partial P}{\partial n_l}$.

Further, the term $\sum_{kl} (n_k + n_l)P$ equals to $2Nf(n)P$.

After this – the Equation (5) may be written in the following form:

$$\frac{\partial P}{\partial t} - \sum_k a_k n_k \frac{\partial P}{\partial n_k} + 2\kappa f(n)\sum_k \frac{\partial P}{\partial n_k} - \kappa \sum_{kl} n_{k-l} n_l \frac{\partial P}{\partial n_k} - F(n)P, \quad (6)$$

where $F(n) = A + 2Nf(n)$.

Characteristic Equations

The characteristic equations corresponding to the Equation (6) are the following:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} = \kappa \left(\sum_{kl} n_{k-l} n_l - 2f(n)n_k \right), \quad (7)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -F(n)P. \quad (8)$$

The Equation (7) – coincide with kinetic equations describing the colloids coagulation in the theory offered by Marian Smoluchowski (in this connection, see the well-known paper [12], the above-named course of the colloidal chemistry [4] written by E. D. Shchukin, A. W. Pertsov, & E. A. Amelina – and the above-named also analogous course [13] composed by S. S. Vojutskii).

Thus, the approach developed in the present paper – is the generalization of the Smoluchowski theory⁷!

To a Simplified Form of the Characteristic Equations

In order to solve the Equation (8) we assume that $\tau = \kappa t$ and $f(n) = f_0 = \text{const}$ in the first approximation. Here $f_0 = \sum_l n_l(0)$.

Believing, that

$$n_k(t) = \exp(-2f_0\tau)v_k(\tau), \quad (9)$$

we get from the Equation (7):

$$\frac{dv_k}{d\tau} = \exp(-2f_0\tau) \sum_l v_{k-l} v_l.$$

After the following replacement of the variable:

$$\theta = -\frac{\exp(-2f_0\tau)}{2f_0} \quad (10)$$

we get the following simplified form of the Equation (7):

$$\frac{dv_k}{d\theta} = \sum_l v_{k-l} v_l. \quad (11)$$

A General Solution of the Last System

The general solution of the System (11) under arbitrary initial conditions – may be expressed through Jacobi polynomials, if we suppose the non-significant difference in sizes between germs created in the whole volume of the solution. In such a case – it is possible to assume that the initial conditions for the System (11) are the following:

$$v_l = c_0, \quad v_k = 0 \quad \text{under } k \neq k_0, \quad v_{k_0} \neq 0.$$

Solving the System (11) by methods of iteration we get:

$$v_k = (c_0)^k \theta^{k-1}, \quad k < k_0, \\ v_k = (c_0)^k \theta^{k-1} + (k - k_0 + 1)(c_0)^{k-k_0} v_{k_0} \theta^{k-k_0}, \quad k_0 \leq k < 2k_0 \quad (12)$$

The similar formulas – may be obtained for the intervals $2k_0 \leq k < 3k_0$, $3k_0 \leq k < 4k_0$ etc. They have a more complicated structure and establish the power dependence $v_k(\theta)$ with exponents $k-1, k-k_0, k-2k_0, k-3k_0$ etc.

Conclusion

The final solution of the system of characteristic equations (7) received as the combination of the Equation (9)—(10), and the Equation (12) – is not given here because of its complexity... Nevertheless, the obtained expressions allow to carry out the qualitative analysis of the dependence of concentration n_k on time.

In the first place, in the initial moment the colloidal units with small number of molecules are formed in the solution on account of the solid phase formation from the extra-saturated solution. Then the concentration of such units decreases due both to the reduction of salts of a wine stone in the solution and to the dissolution of the colloidal units with sizes smaller than the critical one.

In the second place, if the germs formed in the solution in the initial moment, contain the same number k_0 of molecules, later the germs containing $k_0+1, k_0+2, \dots, 2k_0, 2k_0+1, \dots, 3k_0,$

$3k_0+1$ molecules will appear.

Thus, the initial function of distribution having the sharp peak at k_0 will diffuse to the values $k > k_0$, and will get the secondary peaks – “satellites” – at $k = 2k_0$, $k = 3k_0$, $k = 4k_0$ and so on, due by their occurrence to the coagulation of the colloidal particles...

In the third place, the dependence of the units X_k concentration on the time t – may be described quantitatively as follows. Concentration $c(t)$ falls down with the exponential law.

The concentration of colloidal particles $n_k(t)$ at $k < k_0$ being equal to zero in the initial moment, increases at first, then, after it reaches the maximum, drops down. The concentration of the colloidal units $n_{k_0}(t)$, which was un-zero in the initial moment falls with time on almost exponential law.

Corrections to this exponential law – are due to the formation of the units X_{k_0} from the units X_k at $k < k_0$ on account of connection of molecules from the solution to the unit are negligible small...

NOTES

¹ When only interaction between pairs of particles is taken into account (see the above-named publications [4—6])!

² Like W. Pauli's “Master equation”.

³ The number of the particles dissolved in the unit volume.

⁴ Coagulation and coalescence.

⁵ It equals to the difference of energies required to form from the solution the units X_{k+1} and X_k .

⁶ *I. e.* assuming that $h_{kl}=0$, $h_{lk}=0$.

⁷ The main difference of our method – is the opportunity to define the evolution of the distribution function $P(c, \dots, n_k, \dots, n_N | t)$ of the colloidal parts through their sizes...

The Bibliographical List

1. Einstein A., Smolukhowski M. The Brownian Movement. Moscow; Leningrad: The Publishing House “ONTI”, 1936. 608 p. (in the Russian language).
2. Leontovich M. Introduction to Thermodynamics. Statistical

- Physics. Moscow, 1983. 417 p. (in the Russian language).
3. Rytov S. M. Introduction to Statistical Radiophysics. Moscow, 1976 Part 1. 536 p. (in the Russian language).
 4. Shchukin E. D., Pertsov A. W., Amelina E. A. The Colloidal Chemistry. Moscow: The Publishing House of Moscow University, 1982. 348 pages (in the Russian language).
 5. Derjagin B. V., Landau L. D. // Acta Physicochemica (The Union of the Soviet Socialist Republics). 1940. Volume 14, Number 6. Pages 633—666 (in the Russian language).
 6. Derjagin B. V. // Acta Physicochemica (The Union of the Soviet Socialist Republics). 1939. Volume 10, Number 33. Pages 333—346 (in the Russian language).
 7. Kochubey I. V., Tumaev E. N. Stability and Coagulation of the Colloidal Systems at Crystallization from Solutions // Topical Problems of the Humanities Knowledge. 2010. Number 1—2. Pages 28—35 (in the English language).
 8. Kochubey I. V., Tumaev E. N. Example of Use of the Controlling Equation for the Birth-Destruction Processes: Stability and Coagulation of the Colloidal Systems at Crystallization from Solutions // ACA International Scientific Conferences Series / Scientific Editors I. V. Kochubey, & other; American Con. Alliance, LLC, and other. New York; Paris, and other: Sine Publishers, 2010. Volume VI. Pages 81—87 (in the English language).
 9. Stokes G. Mathematical and Physical Papers. Cambridge, 1880—1884. Volumes I—III (in the English language).
 10. Eyring G., Lin S. G., Lin S. M. The Foundations of the Chemical Kinetic. Moscow: The Publishing House “Mir”, 1983, 528 pages (in the Russian language).
 11. Panchenkov G. M., Lebedev V. P. Chemical Kinetic and Catalysis. Moscow, 1974 (in the Russian language).
 12. Smoluchowski M. // Zeitschrift für physikalische Chemie. Leipzig, 1918. Volume 92. Pages 129 and following (in the German language).
 13. Vojutskii S. S. The Colloidal Chemistry. Moscow, 1970. 472 pages (in the Russian language).
 14. Andrews A. T. Electrophoresis: Theory, Techniques, and Biochemical and Clinical Applications. New York: Clarendon Press

- (Oxford University Press), 1981. 336 p. (Series “Monographs on Physical Chemistry”). (In the English language).
15. Coffey W. T., Evans M. W., Grigolini P. *Molecular Diffusion and Spectra*. New York: The Publishing House “Wiley”, 1984. 378 p. (in the English language).
 16. Zauderer E. *Partial Differential Equations of Applied Mathematics: (Volume in Pure and Applied Mathematics)*. New York: The Publishing House “Wiley”, 1984. 779 p. (in the English language).
 17. Bradbury T. *Mathematical Methods with Applications to Problems in the Physical Sciences*. New York (N. Y.): The Publishing House “John Willey & Sons, Incorporated”, 1984. 730 p. (Series “Physics for the Future”). (In the English language).
 18. Fujita Sh., Godoy S. V. *Mathematical Physics*. The Publishing House “Wiley-Blackwell”, 2008. 440 p. (in the English language).
 19. Kochubey I. V., Tumaev E. N. *The Relaxation of Excitation in Condensed Medium at a Strong Coherent Interaction between the Centers // The Science of Kuban*. Krasnodar, 2005. Number 2. P. 185—189 (in the Russian language).
 20. *Excitations in Disordered Systems: Proceedings of an Institute*. East Lansing, Michigan, August 1981 / Edited by M. F. Thorpe. New York: Plenum Press, 1982. xiv+704 p. (Series “NATO Advances Study Institutes Series B”, Volume 78). (In the English language).
 21. Mahnke R., Kaupuzs J., Lubashevsky I. *Physics of Stochastic Processes: How Randomness Acts in Time*. The Publishing House “Wiley-Blackwell”, 2008. 450 p. (Series “Physics Textbook”). (In the English language).
 22. Marion J., Hornyak W. *General Physics with Bioscience Essays: Instructor’s Manual. Student Study Guide. The Second Edition*. New York (N. Y.): The Publishing House “John Willey & Sons, Incorporated”, 1985. 624 p. (Series “Physics for the Future”). (In the English language).
 23. Serway R. A. *Physics: for Scientists and Engineers: Instructor’s Manual. Study Guide. Overhead Transparencies*. New York (N. Y.): Saunders College Publishing, 1982. 883 p. (in the English language).

КООПЕРАТИВНАЯ АП-КОНВЕРСИЯ ДОНОРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Овчаренко Н.Н., Тумаев Е.Н.

Кубанский государственный университет
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
tumayev@phys.kubsu.ru

Одними из наиболее часто используемых материалов квантовой электроники являются диэлектрические кристаллы, активированные ионами редкоземельных и переходных металлов. Процессы безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения (БПЭЭВ) в таких средах весьма разнообразны. Наряду с хорошо изученными [1] линейными процессами переноса в таких системах имеют место кооперативные процессы переноса [2]. В настоящей статье изучается процесс БПЭЭВ в случае кооперативной up-конверсии, когда энергия донорных возбуждений переносится на вышележащие уровни акцепторов.

Микроскопические уравнения БПЭЭВ на вышележащие уровни акцепторов имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{dn_A(\mathbf{r},t)}{dt} &= -A_A n_A(\mathbf{r},t) + (1 - n_A(\mathbf{r},t)) \times \\ &\times \sum_{r_1, r_2} W_{DA}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1, \mathbf{r} - \mathbf{r}_2) n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t) p_D(\mathbf{r}_1) p_D(\mathbf{r}_2), \\ \frac{d(n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t))}{dt} &= -2A_D n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t) - \\ &- \sum_r W_{DA}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) (1 - n_A(\mathbf{r}, t)) p_A(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (1)$$

где $n_D(\mathbf{r}, t)$, $n_A(\mathbf{r}, t)$ – локальные плотности донорных и акцепторных возбуждений, $p_D(\mathbf{r})$, $p_A(\mathbf{r})$ – операторы проектирования на узлы, занятые донорами и акцепторами соответственно, $A_{D,A}$ – скорости внутрицентральной (излучательной

и безызлучательной) релаксации донорных и акцепторных возбуждений, $W_{DA}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) = \frac{C_1 C_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|^6 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}|^6}$ – вероятность

кооперативного переноса энергии электронного возбуждения от доноров в узлах $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ на акцептор в узле \mathbf{r} в единицу времени (микропараметр донор-акцепторного взаимодействия), постоянные C_1 и C_2 обычным образом выражаются через интегралы перекрытия спектров излучения доноров и поглощения акцепторов [1]. Предполагаем, что донор-акцепторное взаимодействие происходит путем диполь-дипольного механизма (степень мультипольности взаимодействия $s = 6$). Обобщение нижеприведенных расчетов на другую степень мультипольности не представляет труда.

Считаем, что доноры и акцепторы распределены в пространстве случайным образом, усредним уравнения (1) по распределению доноров и акцепторов. Определим корреляционную функцию $K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ для донорной подсистемы примесных центров равенством

$$K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \langle n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t) \rangle,$$

где усреднение производится по пространственному распределению доноров. Тогда для донорной подсистемы примесных центров имеем:

$$K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \exp(-2A_D t) \prod_r \left[1 - x_A + x_A \times \exp\left(-\int_0^t W_{DA}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r})(1 - n_A(t)) dt\right) \right], \quad (2)$$

где $x_A = \langle p_A(\mathbf{r}) \rangle$ и через $n_A(t)$ обозначено усредненное по пространственному распределению среднее значение локальной концентрации акцепторов $\langle n_A(\mathbf{r}, t) \rangle$.

Считая, что уровень возбуждения акцепторной подсистемы примесных центров мал: $n_A(t) \ll 1$, и, учитывая, что $x_A < 1$ всегда, перейдем в (2) от произведения по всем узлам решетки к интегралу по объему кристалла:

$$K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \exp(-2A_D t) \exp \left[-x_A \frac{N}{V} \int_V \times \right. \\ \left. \times \left(1 - \exp \left(-t \frac{C_1 C_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}|^6 |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}|^6} \right) \right) d^3 \mathbf{r} \right], \quad (3)$$

где N – число узлов решетки кристалла объемом V . Для перехода от корреляционной функции к концентрации донорных возбуждений вводим величину $\sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, которая имеет смысл

усредненного по распределению акцепторов квадрата числа возбужденных доноров в момент времени t . Из выражения (3) следует, что $K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ зависит от разности $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{R}$. Для доказательства этого факта достаточно положить в (3) $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}$, тогда $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r} = \mathbf{r} + \mathbf{R}$. Следовательно, средняя концентрация возбужденных доноров в момент времени t пропорциональна

$n_D(t) = \left[\sum_{\mathbf{R}} K(\mathbf{R}, t) \right]^{1/2}$, что можно записать в виде $n_D(t) = n_{D0} \exp(-A_D t) v(t)$, где n_{D0} – начальная концентрация донорных возбуждений, и величина $v(t)$ дается равенством

$$v(t) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \exp \left\{ -\pi n_A \int_V \left[1 - \exp \left(-t \frac{C_{12}}{\rho^6 (\rho^2 + R^2 + 2\rho R \cos \theta)^3} \right) \right] \rho^2 \sin \theta d\rho d\theta \right\},$$

где $C_{12} = C_1 C_2$, и $n_A = x_A N / V$ – концентрация акцепторов.

Вычисление $v(t) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \exp[-\Pi(\mathbf{R}, t)]$ представляет собой достаточно громоздкую задачу. Одним из аналитических подходов является разложение в ряд выражения

$$1 - \exp \left(-t \frac{C_{12}}{\rho^6 (\rho^2 + R^2 + 2\rho R \cos \theta)^3} \right), \text{ что позволяет записать "функцию потерь" } \Pi(\mathbf{R}, t) \text{ в виде}$$

$$\Pi(\mathbf{R}, t) = \pi n_A \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{t^n C_{12}^n}{n!} I_n, \quad (4)$$

где, в свою очередь

$$I_n = \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{\sin \theta d\rho d\theta}{\rho^{6n-2} (\rho^2 + 2\rho R \cos \theta + R^2)^{3n}}.$$

Замкнутое выражение для суммы (4) можно получить в предельных случаях, когда в $v(t)$ учитываются только малые или только большие значения r_1 и r_2 , которые отвечают соответственно малым и большим значениям времени t . Записав зависимость $v(t)$ как $\exp(-\Pi(t))$, получаем, что при малых t , соответствующих условию $t \ll A_D^{-1}$ функция потерь $\Pi(t)$ пропорциональна $t^{1/4}$, а при больших t – пропорциональна $t^{1/2}$, т. е. имеет ферстеровский вид [1]. Последний факт легко объясним, т.к. при больших временах $t \geq A_D^{-1}$ $K(r_1, r_2, t) \approx \langle n_D(r_1, t) \rangle \langle n_D(r_2, t) \rangle$, поэтому каждый донор тушится независимо от своего партнера, участвующего в кооперативной ап-конверсии. При малых t , напротив, эффекты пространственной корреляции процессов передачи возбуждения на акцепторы становятся существенными, и механизм переноса энергии уже не будет ферстеровским.

Дополнительный аргумент в пользу этого заключения можно получить путем следующих рассуждений. Для того, чтобы исключить влияние внутрицентральной релаксации, запишем корреляционную функцию в виде

$$K(r_1, r_2, t) = \exp(-2A_d t) k(r_1, r_2, t),$$

где функция $k(r_1, r_2, t)$, учитывающая только эффекты кооперативного безызлучательного переноса энергии, имеет вид

$$k(r_1, r_2, t) = \exp \left[-n_A \int_V \left(1 - \exp \left(-t \frac{C_{12}}{|\rho|^6 |\rho + \mathbf{R}|^6} \right) \right) d^3 \rho \right].$$

При малых ρ , R , что отвечает начальной стадии кооперативной ап-конверсии, $|\rho + \mathbf{R}| \cong \rho$, микропараметр $W_{DA}(\rho, \mathbf{R}) \approx \frac{C_{12}}{\rho^{12}}$, и степень мультипольности донор-акцепторного взаимодействия $s = 12$.

При большом R , т. е. на конечной стадии ап-конверсии,
 $W_{DA}(\rho, R) \approx \frac{C_{12}}{\rho^6 R^6}$ и $s = 6$.

Литература

1. М.Д. Галанин. "К вопросу о переносе энергии электронного возбуждения в конденсированных средах". Труды ФИАН СССР, т.12, № 3, с.3-35, 1960.

2. Н.Н. Овчаренко, Е.Н. Тумаев. "Кинетика кооперативного тушения доноров произвольным числом акцепторов". Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества, № 4, 34-40, 2009.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНОВ ДИСПРОЗИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ PbGa_2S_4

**Асатрян Г.Р., Бадиков В.В.¹, Бадиков Д.В.¹, Храмцов В.А.,
Крамущенко Д.Д.**

*ФТИ им. А.Ф.Иоффе, Россия, 194221, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая 26, E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru
¹ Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар*

Исследования спектров ЭПР проводились на стандартном радиоспектрометре фирмы JEOL трехсантиметрового диапазона в температурном интервале 4 – 20 К. Для низкотемпературных исследований использовался гелиевый криостат проточного типа. Монокристаллы выращивались известным методом Бриджмена-Стокбаргера в Кубанском Государственном университете.

Ранее, в работе [1], нами впервые методом ЭПР были обнаружены и зарегистрированы ионы трехвалентного диспрозия в кристаллах тиогаллате свинца. В данной работе обнаружено три типа различных парамагнитных центров ионов Dy^{3+} в PbGa_2S_4 . На рис. 1 приведен вид спектров ЭПР этих центров, обозначенных нами как $\text{Dy}1$, $\text{Dy}2$ и $\text{Dy}3$, в низких магнитных полях. Ионы диспрозия, внедряясь в PbGa_2S_4 , замещают ионы Pb^{2+} в кристаллической решетке. Наблюдение трех магнитно-неэквивалентных парамагнитных центров ЭПР качественно соответствует трем различным структурным положениям $\text{Pb}1$, $\text{Pb}2$ и $\text{Pb}3$ ионов свинца в кристаллической решетке PbGa_2S_4 , приведенным ранее в работе [2]. Центры $\text{Dy}1$ и $\text{Dy}2$ идентичны и отличаются от $\text{Dy}3$ по ширине линий ЭПР, что, по-видимому, обусловлено неразрешенной суперсверхтонкой структурой (ССТС) от различного числа ионов галлия в ближайшем окружении ионов Dy^{3+} . Из экспериментально измеренного соотношения интегральных интенсивностей спектров ЭПР нами получено, что концентрация парамагнитных центров $\text{Dy}1$ и $\text{Dy}2$ примерно в пять раз меньше, чем центров $\text{Dy}3$.

Основной мультиплет иона Dy^{3+} , ${}^6\text{H}_{15/2}$, расщепляется внутрикристаллическим полем тиогаллата на ряд штарковских

компонент, на нижней из которых и наблюдается ЭПР переход в трехсантиметровом диапазоне. Из-за большого расщепления между штарковскими компонентами мультиплета ${}^6H_{15/2}$, возбужденное состояние в спектрах ЭПР не обнаруживается. Из сравнения экспериментальных значений ориентационных зависимостей g -факторов спектров ЭПР, с расчетными значениями известных величин для уровней G_6 и G_7 свободного атома, можно заключить, что нижним уровнем иона диспрозия в тиогаллате свинца является уровень G_6 .

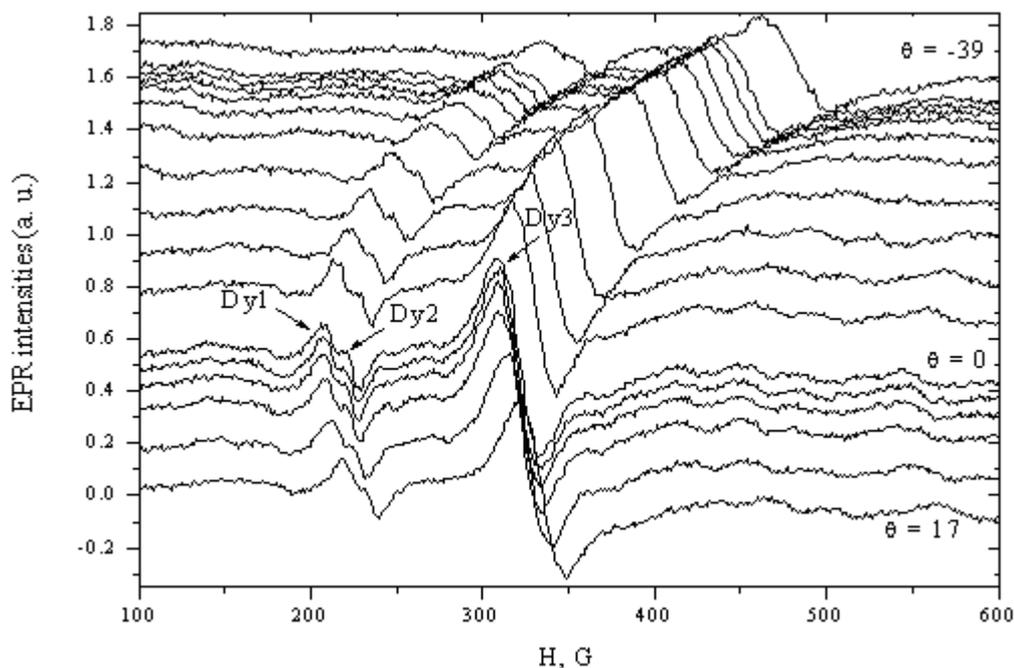


Рис. 1 Угловая зависимость спектров ЭПР трех центров диспрозия в тиогаллате свинца.

Все три зарегистрированных парамагнитных центра Dy^{3+} проявляют аксиальную симметрию в плоскости (ab) кристалла, при изменении угла θ между внешним магнитным полем и кристаллографическими направлениями a и b этой плоскости, положения линий ЭПР спектра практически не меняются. Ориентационные зависимости в плоскости (ac) описываются спиновым Гамильтонианом аксиальной симметрии с эффективным спином $S = 1/2$. Нами определены константы сверхтонкого взаимодействия (A_{\parallel} и A_{\perp}) двух нечетных изотопов диспрозия и главные значения g тензора для наблюдаемых трех

типов парамагнитных центров Dy^{3+} . Все эти значения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Центр	g_{\parallel}	g_{\perp}		$A_{\parallel}, \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$	$A_{\perp}, \times 10^{-4} \text{ см}^{-1}$
Dy1	19.1091	0.4455	Dy^{161}	599	14
			Dy^{163}	856	20
Dy2	18.9424	0.5289	Dy^{161}	594	17
			Dy^{163}	849	24
Dy3	15.0559	2.4721	Dy^{161}	472	77
			Dy^{163}	675	111

Наблюдается также резкая зависимость ширины линий ЭПР иона Dy^{3+} от ориентации кристалла $PbGa_2S_4$. Эта зависимость качественно соответствует увеличению расстояния между компонентами магнитной СТС в спектрах ЭПР, и обусловлена неразрешенной ССТС от лигандов парамагнитного центра.

Гетеровалентное замещение иона основы Pb^{2+} на Dy^{3+} в кристаллической решетке тогаллата свинца требует зарядовой компенсации, выяснение механизма которого является задачей дальнейших дополнительных исследований.

Работа была поддержана Министерством образования и науки России по ГК 14.740.11.0048, Программами Российской академии наук: «Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника»; «Поддержка инноваций и разработок»; «Фундаментальные исследования нанотехнологий и наноматериалов», а также грантом РФФИ № 09-02-01409.

Литература

1. Аванесов С.А., Асатрян Г.Р., Бадиков В.В., Бадиков Д.В., Храмцов В.А. Материалы XIV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 5-11 октября 2008г., с. 84.
2. В.Н. Каменщиков, В.А. Стефанович, З.П. Гадьмаши, В.И. Сидей, Л.М. Сусликов, ФТТ, 2007, т.49, в.2, с.338.

ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЛАСТЕЙ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ В КРЕМНИИ

Богатов Н.М., Коваленко М.С.

*Кубанский государственный университет,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

Использование активных областей с размерами менее 100 нм – одна из основных тенденций развития современных полупроводниковых технологий, т.к. полупроводниковые структуры с такими областями приобретают новые свойства. Облучение потоком ионизирующих частиц – один из методов изменения свойств материалов и структур. Этот метод позволяет осуществлять локальное воздействие на кремний и изменять его свойства в наноразмерных областях.

Цель работы – установить закономерности формирования областей разупорядочения под действием ионизирующих частиц, рассчитать плотность электронных состояний в запрещенной зоне кремния, созданных наноразмерными областями разупорядочения.

Модель распределения электронных состояний, созданных областями разупорядочения, в запрещенной зоне кремния. Получим основные соотношения, определяющие распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне кремния, созданных областями разупорядочения. Область разупорядочения характеризуется средними значениями радиуса R_{do} и числа неаннигилировавших вакансий N_{vdo} .

Многовакансионные комплексы зарождаются в зоне неустойчивости объемом $v_w = 4\pi a^3/3$ (a – период решетки, для кремния $a = 0,357$ nm). Число таких зон в области разупорядочения $n = (R_{do}/a)^3$. Вероятность объединения k случайно расположенных вакансий в объеме v_w определяется распределением Пуассона

$$\omega_k = \frac{(N_{vr} v_w)^k}{k!} \exp\{-N_{vr} v_w\}, \quad (1)$$

где $N_{vr} = 3N_{vdo}/(4\pi R_{do}^3)$ – средняя концентрация выбитых атомов Si из области разупорядочения.

Число k -вакансионных комплексов в области разупорядочения $n_k = n\omega_k$. Комплекс из k вакансий создает в запрещенной зоне m_k энергетических уровней E_{ki} , $i = 1, \dots, m_k$, g_{ki} – фактор вырождения уровня. Тогда распределение электронных состояний в запрещенной зоне описывается формулой

$$N(E) = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \sum_{i=1}^{m_k} g_{ki} \delta(E - E_{ki}), \quad (2)$$

где $\delta(x - b)$ – δ -функция Дирака.

В реальном материале вследствие хаотического распределения k -вакансионных комплексов в области разупорядочения и температурного размытия уровней распределение электронных состояний из дискретного (2) превращается в непрерывное. Учитывая этот факт, заменим δ -функции Дирака функциями Гаусса с дисперсиями $\sigma_k = kT\sqrt{n_k}$:

$$N(E) = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \sum_{i=1}^{m_k} \frac{g_{ki}}{\sqrt{\pi}\sigma_k} \exp\left\{-\frac{(E - E_{ki})^2}{\sigma_k^2}\right\}. \quad (3)$$

Таким образом, в области разупорядочения достигается высокая плотность нарушенных валентных связей. За счет этого создаются электронные состояния в запрещенной зоне кремния. Эти состояния могут служить центрами захвата неравновесных электронов или дырок. Следовательно, области разупорядочения могут играть роль наноразмерных центров неравновесного объёмного заряда.

Результаты расчетов и их обсуждение. С помощью созданной «Программы расчёта плотности электронных состояний в областях разупорядочения» проанализирована зависимость распределения плотности электронных состояний в запрещенной зоне кремния от параметров наноразмерных областей разупорядочения и температуры. Обнаруженные закономерности проиллюстрированы рис. 1 – рис. 4.

Расчет по формуле (1) показывает, что во всем диапазоне параметров наноразмерных областей разупорядочения R_{do} , N_{vdo} количество вакансий много больше, чем дивакансий и других много вакансионных комплексов. На рис. 1 – рис. 4 при $T = 4$ К высота вакансионных пиков много больше всех остальных. Поэтому основной вклад в распределение плотности состояний дают уровни вакансионного происхождения.

При $T = 4$ К распределение плотности состояний представлено набором пиков, ширина и высота которых увеличивается с ростом числа вакансий. При $T = 80$ К распределение плотности состояний оказывается непрерывным с явно выраженными максимумами, соответствующими положениям вакансионных пиков. При $T = 300$ К распределение плотности состояний превращается в сглаженную кривую, среднее значение которой возрастает с увеличением N_{vdo} .

Таким образом, наноразмерные области разупорядочения являются центрами повышенной плотности электронных состояний, значением которой можно управлять посредством изменения числа вакансий. Эти состояния могут служить центрами захвата неравновесных электронов или дырок, поэтому области разупорядочения могут играть роль наноразмерных центров неравновесного объёмного заряда.

Распределение плотности электронных состояний по энергии зависит от периода решетки, количества выбитых атомов кремния, радиуса области разупорядочения, ширины запрещенной зоны, температуры, значений энергии уровней в запрещенной зоне, созданных вакансиями и их комплексами.

Во всем диапазоне параметров наноразмерных областей разупорядочения R_{do} , N_{vdo} количество вакансий много больше, чем дивакансий и других много вакансионных комплексов. Поэтому основной вклад в распределение плотности состояний дают уровни вакансионного происхождения.

Распределение плотности состояний изменяется от дискретного при $T = 4$ К к непрерывному при $T = 80$ К с явно выраженными максимумами, соответствующими положениям вакансионных пиков. При $T = 300$ К среднее значение плотности

состояний возрастает с увеличением числа вакансий в области разупорядочения.

Наноразмерные области разупорядочения являются центрами повышенной плотности электронных состояний. Воздействуя локально потоком ионизирующих частиц с заданной энергией, можно создавать области разупорядочения как конструктивные элементы полупроводниковых приборов. Этот метод позволяет управлять электрической и рекомбинационной активностью полупроводниковых структур в наноразмерных областях посредством изменения числа вакансий в них.

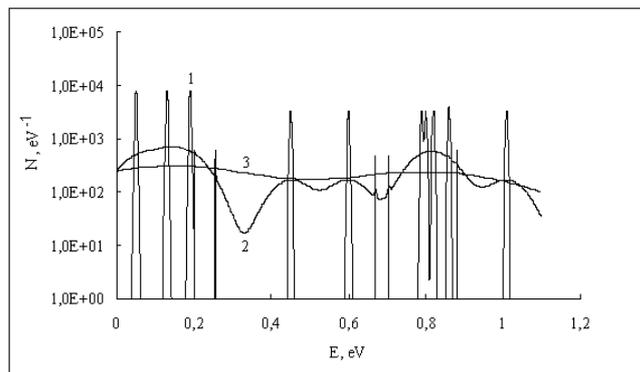


Рис. 1. Плотность электронных состояний области разупорядочения с $R_{do} = 14.3$ нм, $N_{vdo} = 106$, созданной электронами с $E_e = 15,9$ Мэв: 1 – $T = 4$ К; 2 – $T = 80$ К; 3 – $T = 300$ К

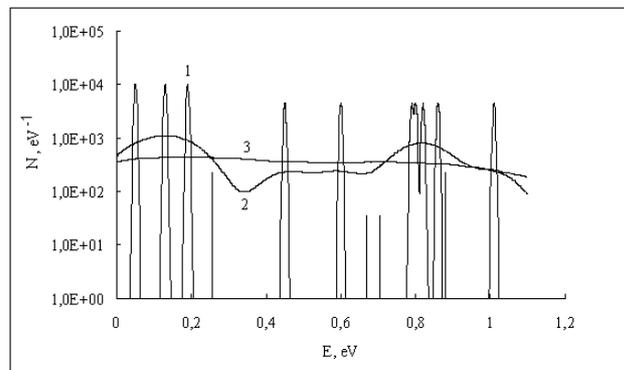


Рис. 2. Плотность электронных состояний области разупорядочения с $R_{do} = 40$ нм, $N_{vdo} = 184$, созданной электронами с $E_e = 98,1$ Мэв: 1 – $T = 4$ К; 2 – $T = 80$ К; 3 – $T = 300$ К

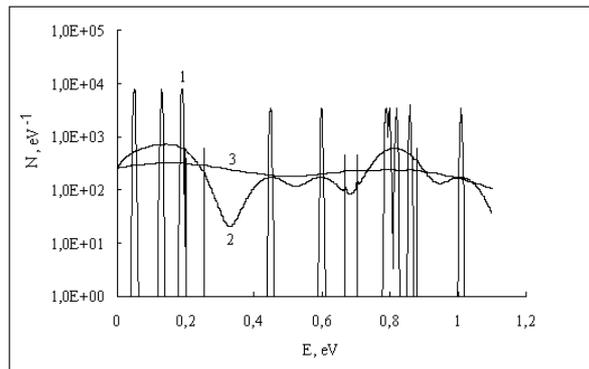


Рис. 3. Плотность электронных состояний области разупорядочения с $R_{do} = 15$ нм, $N_{vdo} = 111$, созданной протонами с $E_p = 0,19$ МэВ: 1 – $T = 4$ К; 2 – $T = 80$ К; 3 – $T = 300$ К

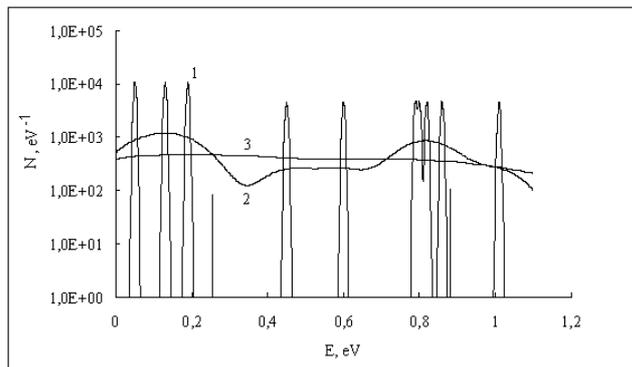


Рис. 4. Плотность электронных состояний области разупорядочения с $R_{do} = 71$ нм, $N_{vdo} = 205$, созданной протонами с $E_p = 185$ МэВ: 1 – $T = 4$ К; 2 – $T = 80$ К; 3 – $T = 300$ К

ТЕОРИЯ ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ В АКТИВИРОВАННЫХ НАНОКРИСТАЛЛАХ

Пухов К.К.

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова д. 38,
тел.: (499)5038273, факс: (499)1350267,
pukhov@lst.gpi.ru*

Аннотация. Рассмотрены физические факторы, влияющие на излучательные переходы оптических центров малого радиуса в эллипсоидальных наночастицах.

Введение. В данной работе рассматриваются физические факторы, приводящие к модификации скорости спонтанного электродипольного перехода оптического центра (ОЦ) в наноразмерных объектах. Для цельности изложения в данную работу включена часть результатов, доложенных ранее на XV Всероссийской конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред" [1].

Понятие спонтанного перехода является ключевым понятием в лазерной физики и в теории взаимодействия поля с веществом. Современная теория излучательных переходов, созданная на базе квантовой механики и квантовой электродинамики, устанавливает тесную связь между вероятностями спонтанного излучения, вынужденного излучения и вероятностями переходов, сопровождающихся поглощением излучения [2]. Для теплового излучения соотношения между этими вероятностями были впервые найдены Эйнштейном. Зная вероятности спонтанных переходов нетрудно получить вероятности и других переходов.

Рассмотрим физические факторы, приводящие к изменению скорости спонтанного электродипольного перехода оптического центра (ОЦ) при перемещении его из вакуума в объемный кристалл. Это поможет понять, каким образом надо модифицировать излучательные характеристики ОЦ объемных кристаллов при переходе к наночастицам. В дипольном

приближении связь между ОЦ и электрическим полем задается гамильтонианом

$$H_{\text{int}} = -\hat{\mathbf{d}} \hat{\mathbf{E}} \quad (1)$$

где $\hat{\mathbf{d}}$ - оператор дипольного момента ОЦ, а $\hat{\mathbf{E}}$ - оператор электрического поля в месте расположения ОЦ. В вакууме

$$\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}}^{(\text{vac})} = i \sum_{k,\sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{V}} \mathbf{e}_{k,\sigma} [a_{k,\sigma} - a_{k,\sigma}^+] \quad , \quad (2)$$

где k - волновой вектор; σ - индекс поляризации; $a_{k,\sigma}$ и $a_{k,\sigma}^+$ есть, соответственно, операторы уничтожения и рождения фотонов; $\mathbf{e}_{k,\sigma}$ - вектор поляризации и V - объём квантования. Частота фотона ω_k связана с волновым числом $k = |\mathbf{k}|$ дисперсионным соотношением $\omega_k = ck$, где c есть скорость света в вакууме. Взаимодействие (1) приводит к полученному Дираком выражению [2] для скорости спонтанного электродипольного перехода в двухуровневом ОЦ в вакууме, а именно:

$$A_0^{(ed)} = \left(4\pi^2\omega |\mathbf{d}|^2 / 3\hbar\right) \rho_{\text{vac}}(\omega), \quad (3)$$

где ω и \mathbf{d} , соответственно, частота и дипольный момент перехода, а

$$\rho_{\text{vac}}(\omega) = \omega^2 / \pi^2 c^3 \quad (4)$$

есть плотность фотонных состояний в вакууме.

Квантование электромагнитного поля в диэлектрической среде было впервые проведено Гинзбургом [3]. В среде вместо выражения (2) имеем:

$$\hat{\mathbf{E}} = i \sum_{k,\sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{V\varepsilon}} \mathbf{e}_{k,\sigma} [a_{k,\sigma} - a_{k,\sigma}^+] \quad , \quad (5)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды. (Здесь и далее мы рассматриваем немагнитные среды, так что $\varepsilon = n^2$, где n - показатель преломления среды). Дисперсионное соотношение

теперь имеет вид $\omega_k = ck/n$, что приводит к изменению плотности фотонных состояний:

$$\rho_{bulk}(\omega) = n^3 \rho_{vac}(\omega). \quad (6)$$

С учётом выражений (1), (5)-(6) находим для скорости перехода двухуровневого ОЦ в объёмном кристалле [4]:

$$A_{bulk}^{(ed)} = n A_0^{(ed)}. \quad (7)$$

Таким образом, выявляются две основные физические причины, приводящие к изменению скорости спонтанного перехода при перемещении ОЦ из вакуума в среду. Во-первых, как видно из уравнения (6), меняется плотность фотонных состояний. Во-вторых, как видно из сравнения выражений (2) и (5), изменяется амплитуда нулевых колебаний электрического поля, ответственных за спонтанный распад, что даёт $[E/E^{(vac)}]^2 = 1/\epsilon = 1/n^2$. Вместе эти две причины приводят к множителю $(1/n^2)n^3 = n$ в формуле (7). Первый фактор, как источник изменения скорости спонтанного перехода, начал учитываться со времени появления в 1946 г. работы Парсела [5]. Второй фактор, однако, часто игнорируется.

Следует еще, конечно, учесть, что микроскопическое электрическое поле $E^{(loc)}$, действующее в месте расположения ОЦ, отличается от макроскопического поля E в кристалле. По этой причине для ОЦ малого радиуса скорость спонтанного электродипольного перехода в объёмном кристалле содержит фактор $f_L = (E^{(loc)}/E)^2$ (поправка на локальное поле) [6]:

$$A_{bulk}^{ed} = n_{cr} f_L A_0^{ed}. \quad (8)$$

Скорость электродипольных переходов в наноэллипсоидах. Рассмотрим нанокомпозит, состоящий из кристаллических наноэллипсоидов, погруженных в диэлектрическую среду с показателем преломления n_{med} . Наноэллипсоиды одинаковы по составу (показатель преломления n_{cr}) и форме, равновероятно ориентированы в окружающей среде. Их размеры много меньше длины волны, распространяющейся в нанокомпозите на частоте,

резонансной с частотой перехода. Электронные характеристики ОЦ в наноэллипсоидах (значения уровней энергии, волновые функции, дипольные и квадрупольные моменты переходов и т.д.) предполагаются не подверженными эффектам пространственного ограничения. Это условие выполняется для ОЦ малого радиуса, т.е. для ОЦ, радиус которых не превышает постоянной решетки. К ОЦ малого радиуса относятся, в том числе, трехвалентные редкоземельные (РЗ) ионы, ионы актиноидов и ионы переходных металлов. А электронные свойства полупроводниковых квантовых точки, например, значительно меняют свои электронные свойства по сравнению с объемными.

Проблема нахождения скоростей излучательных переходов в ОЦ, находящихся в таких наноэллипсоидах, связана с проблемой определения диэлектрической проницаемости нанокompозита $\varepsilon_{eff} = (n_{eff})^2$, поскольку от величины ε_{eff} зависят как плотность фотонных состояний в нанокompозите, так и амплитуда нулевых колебаний. Выражение для ε_{eff} в рассматриваемом нанокompозите дается выражением [7]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{med} \left[1 + \frac{xg(\varepsilon - 1)}{(1-x) + xg} \right]. \quad (9)$$

Здесь $\varepsilon = \varepsilon_{cr}/\varepsilon_{med}$; x – объёмная доля наночастиц в нанокompозите (фактор заполнения) $g = (g_a + g_b + g_c)/3$; $g_a = 1/[1 + (\varepsilon - 1)N_a]$ есть главные значения тензора \hat{g} деполяризации, записанного в главных осях эллипсоида a , b и c [8]; N_a – коэффициенты деполяризации ($N_a + N_b + N_c = 1$). Для нанокompозита из сферических частиц ($N_a = N_b = N_c = 1/3$) выражение (9) совпадает с известной формулой Максвелла Гарнетта [9]. При этом, оператор электрического поля $\hat{E}^{(cr)}$ в месте расположения ОЦ (без учета поправки на локальное поле) будет иметь вид

$$\hat{E}^{(cr)} = i[(1-x) + xg]^{-1} \sum_{k,\sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{V\varepsilon_{eff}}} [(1-x)\hat{g} + xg] \mathbf{e}_{k,\sigma} [a_{k,\sigma} - a_{k,\sigma}^+]. \quad (10)$$

Из сравнения этого выражения с (5) видно, что амплитуда нулевых колебаний в месте расположения ОЦ отлична от таковой в объемном кристалле и не только за счет появления ε_{eff} в

формуле (10) для нанокompозита вместо ε в формуле (5) для объемного кристалла.

Повторяя процедуру вычисления, по которой получена формула (3), находим, что отношение скорости спонтанного электродипольного перехода в двухуровневом ОЦ, находящемся в наноэллипсоиде (A_{ell}^{ed}), к соответствующей скорости в объемном кристалле (A_{bulk}^{ed}), дается выражением [1,10]:

$$A_{nano}^{ed} / A_{bulk}^{ed} = \frac{n_{eff}}{n_{cr}} [(1-x) + xg]^{-2} \left[(1-x)^2 \sum_{\alpha=a,b,c} \gamma_{\alpha}^2 g_{\alpha}^2 + 2x(1-x)g \sum_{\alpha=a,b,c} \gamma_{\alpha}^2 g_{\alpha} + x^2 g^2 \right], \quad (11)$$

где γ_{α} - направляющие косинусы дипольного момента перехода .

Для изолированного эллипсоида ($x \rightarrow 0$) из уравнения (11) следует результат, полученный в ранее в работе [11]:

$$A_{ell}^{ed} / A_{bulk}^{ed} = \frac{n_{med}}{n_{cr}} \sum_{\alpha=a,b,c} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^2 \quad (12)$$

Эффекты электрон-фононного взаимодействия в нанокристаллах. Выше мы рассматривали переходы, не затрагивая эффекты электрон-фононного взаимодействия, полагая в том числе, что колебательные состояния решетки остаются неизменными при электронном переходе. Для внутриконфигурационных 4f-4f переходов в трехвалентных РЗ ионах электрон-фононная связь (ЭФС) экстремально слабая (параметр Хуана-Риса-Пекара $S \ll 1$). Это означает, что скорость спонтанного перехода равна (с точностью до фактора Дебая-Валлера $\exp(-S)$) скорости бесфононного перехода. Т.о., результаты предыдущего раздела остаются в силе, поскольку сейчас нет никаких оснований ожидать нарушения неравенства $S \ll 1$ для РЗ ионов в нанокристаллах [12]. При нарушении неравенства $S \ll 1$, например, при разрешенных по четности межконфигурационных 5d \leftrightarrow 4f переходах в трехвалентных РЗ ионах, когда основным механизмом, формирующим электронно-колебательную полосу излучения (ЭКП) является Δ -процесс [13-14], нужно исходить из формулы для вероятности разрешенного электродипольного перехода $a \rightarrow a'$, которая учитывает

возможность изменения колебательных состояний при электронном переход $a \rightarrow a'$:

$$W_{aa'} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega_{ZPL}^{(aa')}t) d_{\alpha}^{(aa')} d_{\beta}^{(aa')*} \langle \hat{E}_{\alpha}(t) \hat{E}_{\beta}^+ \rangle \langle A^{(aa')}(t) \rangle_{nano} dt \quad (13)$$

(здесь и далее мы ограничимся рассмотрением изолированных наночастиц).

В формуле (13) $\Omega_{ZPL}^{(\alpha\alpha')}$ является частотой бесфононного оптического перехода $a \rightarrow a'$;

$$A^{(aa')}(t) = \exp[iH_L(a)t/\hbar] \exp[-iH_L(a')t/\hbar], \quad (14)$$

$H_L(a)$ и $H_L(a')$ есть гамильтонианы решетки в электронных состояниях a и a' соответственно, операция теплового усреднения $\langle A^{(aa')}(t) \rangle$ означает усреднение по начальным колебательным состояниям $\chi_v^{(a)}$ с обычными больцмановскими весовыми коэффициентами $\rho_v^{(a)} = \exp(-\hbar\omega_v^{(a)}/kT) / \sum_v \exp(-\hbar\omega_v^{(a)}/kT)$; в фотонном корреляторе $\langle \hat{E}_{\alpha}(t) \hat{E}_{\beta}^+ \rangle$ усреднение проводится с матрицей плотности фотонной подсистемы. Индекс *nano* в производящей функции Δ -процесса $\langle A^{(aa')}(t) \rangle$ означает, что при вычислении этой производящей функции используется гамильтониан решетки наночастицы, а не гамильтониан решетки объемного кристалла. Т.о., производящая функция $\langle A^{(aa')}(t) \rangle_{nano}$ учитывает изменения в колебательных состояниях нанокристалла при электронном переходе. Подставляя в (13) коррелятор $\langle \hat{E}_{\alpha}(t) \hat{E}_{\beta}^+ \rangle$, в котором компоненты \hat{E}_{α} задаются формулой (10) с $x = 0$, а матрица плотности фотонной подсистемы отвечает вакуумному состоянию (т.е. когда $\langle a_{k,\sigma}^+ a_{k,\sigma} \rangle = 0$), получим

$$A_{ell}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{2\pi}{\hbar V} \sum_{k,\sigma} (\omega_k / \varepsilon_{med}) \left| \mathbf{d}^{(aa')} \hat{\mathbf{g}}_{k,\sigma} \right|^2 f_L(n_{cr}) \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega_k)t] \langle A^{(aa')}(t) \rangle_{nano} dt. \quad (15)$$

Из формулы (15) в континуальном приближении и с учетом дисперсионного $\omega_k = ck/n_{med}$ находим, что

$$A_{ell}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2}{3\hbar c^3} \int_0^\infty \sum_\alpha \left[\frac{\gamma_\alpha}{1 + (\varepsilon - 1)N_\alpha} \right]^2 n_{med} f_L(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) \omega^3 d\omega, \quad (16)$$

где

$$G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \exp[i(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega)t] \langle A^{(aa')}(t) \rangle_{nano} dt \quad (17)$$

Для объемного кристалла

$$A_{bulk}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2}{3\hbar c^3} \int_0^\infty n_{cr} f_L(n_{cr}) G_{bulk}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) \omega^3 d\omega. \quad (18)$$

Здесь

$$G_{bulk}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \exp[i(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega)t] \langle A^{(aa')}(t) \rangle dt \quad (19)$$

где $\langle A^{(aa')}(t) \rangle$ есть производящая функция объемного кристалла [6,15]. Если в пределах полосы люминесценции не происходит заметного изменения показателей преломления n_{cr} и n_{med} , то формулы (16) и (18) упрощаются и принимают вид

$$A_{ell}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2}{3\hbar c^3} \sum_\alpha \left[\frac{\gamma_\alpha}{1 + (\varepsilon - 1)N_\alpha} \right]^2 n_{med} f_L(n_{cr}) \int_0^\infty G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) \omega^3 d\omega, \quad (20)$$

$$A_{bulk}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2}{3\hbar c^3} n_{cr} f_L(n_{cr}) \int_0^\infty G_{bulk}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) \omega^3 d\omega. \quad (21)$$

В этом случае отношение $A_{ell}^{ed}(a \rightarrow a') / A_{bulk}^{ed}(a \rightarrow a')$ равно

$$A_{ell}^{ed}(a \rightarrow a') / A_{bulk}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{n_{med}}{n_{cr}} \sum_{\alpha=a,b,c} \left[\frac{\gamma_\alpha}{1 + (\varepsilon - 1)N_\alpha} \right]^2 L^{(aa')}, \quad (22)$$

где

$$L^{(aa')} = \int_0^\infty G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) \omega^3 d\omega \bigg/ \int_0^\infty G_{bulk}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) \omega^3 d\omega. \quad (23)$$

Формула (22) отличается от полученной выше формулы (12) фактором $L^{(a,a')}$. Из записи выражения для функции $G^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega)$ через факторы Франка-Кондона $|\chi_v^{(a)} | \chi_{v'}^{(a')}\rangle|^2$:

$$G(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) = \sum_{v,v'} \rho_v^{(a)} |\chi_v^{(a)} | \chi_{v'}^{(a')}\rangle|^2 \delta(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega + \omega_v^{(a)} - \omega_{v'}^{(a')}) \quad (24)$$

видно, что фактор $L^{(a,a')}$, учитывает изменения электрон-фононной связи и колебательного спектра в наночастице.

Таким образом, в ОЦ с $S \leq 1$ и $S \geq 1$ появляются дополнительные факторы, влияющие на скорость спонтанного распада:

- 1) изменение показателей преломления в пределах полосы люминесценции и
- 2) изменения электрон-фононной связи и колебательного спектра в наночастице.

Отметим следующее важное обстоятельство, вытекающее из структуры формул (16) и (18). Если в пределах полосы люминесценции не происходит заметного изменения не только показателей преломления n_{cr} и n_{med} , но и множителя ω^3 , то формулы (16) и (18) упрощаются. Формула (18) принимает вид

$$A_{bulk}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2}{3\hbar c^3} n_{cr} f_L(n_{cr}) \Omega_{lum}^3 \int_0^\infty G_{bulk}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) d\omega, \quad (25)$$

где Ω_{lum} есть частота в максимуме полосы люминесценции. Входящий в эту формулу интеграл можно переписать в виде

$$\int_0^\infty G_{bulk}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) d\omega = \int_{-\Omega_{ZPL}^{(aa')}}^\infty G_{bulk}^{(aa')}(\omega) d\omega. \quad (26)$$

Для оптических частот в хорошем приближении можно положить

$$\int_{-\Omega_{ZPL}^{(aa')}}^\infty G_{bulk}^{(aa')}(\omega) d\omega = \int_{-\infty}^\infty G_{bulk}^{(aa')}(\omega) d\omega. \quad (27)$$

С учетом (27) и выражения (19) интеграл $\int_0^\infty G_{bulk}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) d\omega$ можно записать в виде

$$\int_0^{\infty} G_{bulk}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A^{(aa')}(t) \rangle dt \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega)t] d\omega = \langle A^{(aa')}(0) \rangle = 1. \quad (28)$$

Здесь мы воспользовались тем, что по определению (см. формулу (14)) производящая функция $\langle A^{(aa')}(t) \rangle$ при $t = 0$ равна единице. Подставляя (28) в формулу (25) получаем

$$A_{bulk}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2 \Omega_{lum}^3}{3\hbar c^3} n_{cr} f_L(n_{cr}). \quad (29)$$

Вывод этой формулы, хорошо известной в теории люминесценции примесных центров в объемных кристаллах [15], воспроизведен здесь лишь с той целью, чтобы показать, что аналогичные приближения в формуле (20) приводят к формуле

$$A_{ell}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2 \Omega_{lum}^3}{3\hbar c^3} \sum_{\alpha} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^2 n_{med} f_L(n_{cr}). \quad (30)$$

Спектр люминесценции ОЦ в наноэллипсоиде в общем случае будет определяться выражением

$$w_{ell}^{ed}(\Omega) = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2 \Omega^3}{3\hbar c^3} \sum_{\alpha} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^2 n_{med} f_L(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega) \quad (31)$$

где $w_{ell}^{ed}(\Omega)d\Omega$ есть вероятность спонтанного излучения в частотном интервале $[\Omega, \Omega+d\Omega]$. В (31) для показателей преломления n_{cr} и n_{med} (и, соответственно, для величины $\varepsilon = (n_{cr}/n_{med})^2$) берутся значения на частоте Ω . Если выполняются приближения, оговоренные при выводе формулы (30) (в полосе люминесценции не происходит заметного изменения частоты и показателей преломления n_{cr} и n_{med}), то спектр люминесценции ОЦ в наноэллипсоиде будет определяться выражением

$$\begin{aligned} w_{ell}^{ed}(\Omega) &= \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2 \Omega_{lum}^3}{3\hbar c^3} \sum_{\alpha} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^2 n_{med} f_L(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega) = \\ &= A_{ell}^{ed}(a \rightarrow a') G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega), \end{aligned} \quad (32)$$

В (32) для показателей преломления n_{cr} и n_{med} (и, соответственно, для величины $\varepsilon = (n_{cr}/n_{med})^2$) берутся значения на частоте Ω_{lum} . Отметим, что при этом функция частоты $G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega)$ есть нормированная на единицу форма линии люминесценции. Для сферических частиц общие формулы (16) и (32) упрощаются и приобретают вид

$$A_{ell}^{ed}(a \rightarrow a') = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2}{3\hbar c^3} \int_0^\infty \left[\frac{3}{2 + \varepsilon} \right]^2 n_{med} f_L(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) \omega^3 d\omega, \quad (33)$$

$$w_{ell}^{ed}(\Omega) = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2 \Omega^3}{3\hbar c^3} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon} \right]^2 n_{med} f_L(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega), \quad (34)$$

В РЗ ионах, ввиду предельно слабой ЭФС, электронно-колебательная полоса может формироваться конкуренцией Δ - и М-процессов [13-14]. Поэтому рассмотрим так же спектр люминесценции для случая, когда колебательные состояния решетки остаются неизменными при электронном переходе и основным физическим процессом формирования ЭКП является М-процесс [13-14]. В дальнейшем для простоты мы ограничимся случаем сферических нанокристаллов.

Для М-процессов формула для вероятности спонтанного электродипольного излучения в частотном интервале $[\Omega, \Omega + d\Omega]$ объемного кристалла модифицируется в сферическом нанокристалле к формуле

$$w(\Omega) = \frac{2e^2 n f_L}{3\pi \hbar c^3} \Omega^3 \left[\frac{3}{2 + \varepsilon} \right]^2 \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL} - \Omega)t] \sum_q \langle d_q(t, Q) d_q^*(Q, 0) \rangle_{nano} dt, \quad (35)$$

где $\langle d_q(t, Q) d_q^*(Q, 0) \rangle$ есть производящая функции М-процесса [14], а индекс *nano* означает, что при вычислении этой производящей функции используется гамильтониан решетки наночастицы, а не гамильтониан решетки объемного кристалла.

Как отмечалось в ряде работ [12, 16-18] спектры примесных РЗ ионов и ионов переходных металлов в нанокристаллах с размерами более, чем несколько нанометров, в общем мало отличаются от таковых в объемных кристаллах того же состава и структуры. Исключением являются спектры ионов, лежащих на

поверхности [18]. Другим существенным отличием является большее неоднородное уширение спектральных линий в нанокристаллах [12]. Конечно, здесь речь идет не об абсолютных значениях интенсивностей, трудно измеряемых на практике, а о форме спектра. Для Δ -процессов и М-процессов это означает соответственно, что спектральные плотности $G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega)$ и $\int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL} - \Omega)t] \sum_q \langle d_q(t, Q) d_q^*(Q, 0) \rangle_{nano} dt$ в целом мало отличаются от таковых в объемном кристалле. Следовательно, различие абсолютных значений интенсивности люминесценции в нанокристаллах и в объемных кристаллах определяется в основном, как показывают формулы (31) и (35), фактором $\frac{n_{med}}{n_{cr}} \sum_{\alpha} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^2$ для эллипсоидальных нанокристаллов и фактором $\frac{n_{med}}{n_{cr}} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon} \right]^2$ для сферических частиц. Однако, существует ряд эффектов [12, 19], связанных с модификацией колебательных спектров нанокристаллов в низкочастотной области (порядка 10 - 100 см^{-1}). В первую очередь это связано с появлением размерно-квантованных частот, отвечающих акустическим резонансам наночастицы, которые существенно меняют плотность колебательных состояний в акустических модах. Очевидно, что на частотах Ω , для которых разность $\Omega_{ZPL} - \Omega$ попадает в этот низкочастотный диапазон, спектральные плотности $G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega)$ и $\int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL} - \Omega)t] \sum_q \langle d_q(t, Q) d_q^*(Q, 0) \rangle_{nano} dt$ должны заметно отличаться от соответствующих спектральных плотностей в объемном кристалле. В соответствии с формулами (31) и (35) это приведет к появлению новых линий в спектре ЭКП на этих частотах.

Автор выражает благодарность Т.Т. Басиеву, Ю.В. Орловскому и В.В. Осико за обсуждение результатов и интерес к работе, а также фондам РФФИ (проекты 08-02-01058-а и 09-03-12191-офи_м) и CRDF (проект RUP2-1517-МО-06) за частичную поддержку исследований.

Литература

1. К.К. Пухов. Излучательные переходы в нанокристаллах. Материалы XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» с. 194, Краснодар, 2009
2. П.А.М. Дирак, *Принципы квантовой механики*, М.: Физматлит, 1960
3. В.Л. Гинзбург, ЖЭТФ 10, 589 (1940)
4. G. Nienhuis and C. Th. J. Alkemade, *Physica* 81C, 181 (1976)
5. E. M. Purcell, *Phys. Rev.* 69, 681 (1946)
6. M. Lax, *J. Chem. Phys.* 20, 1752 (1952)
7. C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, New York, Wiley, 1998
8. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1982.
9. J. C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* 203, 384 (1904); *ibid*, 205, 237 (1906)
10. К. К. Pukhov, Т.Т. Basiev, *Optical Materials* (в печати 2010)
11. К.К. Пухов, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский, *Письма в ЖЭТФ* 88, 14 (2008)
12. С.П. Феофилов, *ФТТ* 44, 1348 (2002)
13. T. Miyakawa, *Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions*, ed. R. Williams, NYC, Plenum Press (1973)
14. К.К. Pukhov, Т.Т. Basiev, F. Auzel, F. Pelle, J. Heber, *Laser Physics* 11, 844 (2001)
15. Ю.Е. Перлин, *УФН* 80, 553 (1963)
16. G. Mialon, S. Tu̇rkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, and J.-P. Boilot. *J. Phys. Chem. C* 113, 18699 (2009)
17. O. Lehmann, K. Kömpe, M. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 14935 (2004)
18. V. Sudarsan, F. C. J. M. van Veggel, R. A. Herring, M. Raudsepp, *J. Mater. Chem.* 15, 1332 (2005)
19. М. Строшио, М. Дута, *Фононы в наноструктурах*, М.: Физматлит, 2006

ВЛИЯНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СПЕКТРЫ И КИНЕТИКУ ВЫСОКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ В ТВЁРДЫХ МАТРИЦАХ

Шаповалова А.М.¹, Дерябин М.И.¹, Тищенко А.Б.¹, Гаджиалиева И.В.²

¹*Ставропольский государственный университет, Россия, 355009,
Ставрополь, ул. Пушкина, 1*

²*Невинномысский государственный гуманитарно-технический институт,
Россия, Невинномысск, Бульвар Мира, 17
m.i.deryabin@rambler.ru*

Выполненные в работах [1,2] исследования влияния обменных взаимодействий между компонентами донорно-акцепторных пар на вероятность запрещённых по спине переходов в молекулах компонент показали, что обменные взаимодействия, возмущающие электронные состояния компонент, могут приводить к существенному изменению вероятностей интеркомбинационных переходов как в молекулах доноров, так и в молекулах акцепторов. Наиболее ярко эффект изменения констант скоростей интеркомбинационных переходов наблюдается, если значения данных величин на несколько порядков отличаются в отсутствие возмущения (однокомпонентные растворы). Наибольшее относительное изменение констант скоростей интеркомбинационных переходов происходит у компонент с меньшими их значениями. Эти результаты удовлетворительно интерпретируются в рамках квантово-химической теории переноса энергии [2] по обменно-резонансному механизму, предложенной В. Л. Артюховым и Г.В. Майером. Согласно данной теории, перенос энергии от донора к акцептору рассматривается как внутримолекулярный переход в супрамолекуле, состоящей из двух фрагментов – донора и акцептора энергии. Очевидно, что если такая супрамолекула включает в себя в качестве одного из фрагментов высокосимметричную молекулу, то её симметрия будет ниже симметрии этого фрагмента. Поэтому можно ожидать увеличение интенсивности запрещённых по симметрии переходов в

бимолекулярных системах. Следствием этого должно быть увеличение интенсивности 0-0 полосы в спектрах сенсibilизированной фосфоресценции и аннигиляционной замедленной флуоресценции, а также интенсивности полос полносимметричных колебаний.

В настоящей работе были исследованы спектры и кинетика сенсibilизированной фосфоресценции (СФ) трифенилена (тип симметрии D_{3h}) и коронена (тип симметрии D_{6h}), а также аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) коронена.

Сенсibilизированная фосфоресценция трифенилена исследовалась в растворах н.-декана при 77 К, а коронена в толуоле. В обоих случаях донором энергии являлся бензофенон. В спектрах СФ обоих соединений наблюдалось перераспределение интенсивности. И в том и другом случае интенсивность 0-0 полосы увеличивалась по отношению к вибронным полосам. В качестве примера на рисунке 1 приведены спектры обычной (а) и сенсibilизированной фосфоресценции коронена (б) в стеклообразном толуоле при 77 К. Как видно из рисунка интенсивность 0-0 полосы ($\lambda = 516$ нм) в спектре сенсibilизированной фосфоресценции возросла по отношению к интенсивности вибронной полосы ($\lambda = 526$ нм) в сравнении со спектром обычной фосфоресценции. Для трифенилена подобное увеличение происходит в большее число раз (в 5 раз). Кроме того у коронена наблюдается относительное увеличение интенсивности вибронных полос (на рисунке полосы 2 и 3) в спектре СФ ($\lambda_1 = 551$ нм и $\lambda_2 = 569$ нм) соответствующих полносимметричным колебаниям. Подобное увеличение интенсивности запрещённых по симметрии полос наблюдалось нами и в спектре АЗФ коронена в н.-октане при 77 К.

Перечисленные выше результаты исследования спектров СФ и АЗФ подтверждают предположение о том, что обменные взаимодействия в бимолекулярных системах, содержащих высокосимметричные молекулы, увеличивают вероятность переходов запрещённых по симметрии.

Затухание СФ коронена и трифенилена происходит быстрее, чем обычной фосфоресценции (см. таблицу). Поскольку концентрации акцептора в обоих случаях малы, то данное

увеличение скорости дезактивации триплетных возбуждений не может быть связана с

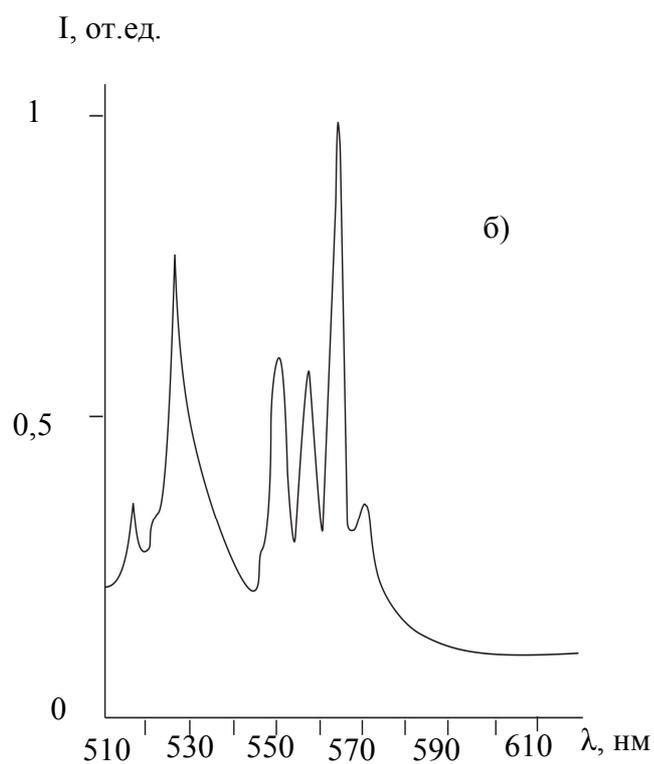
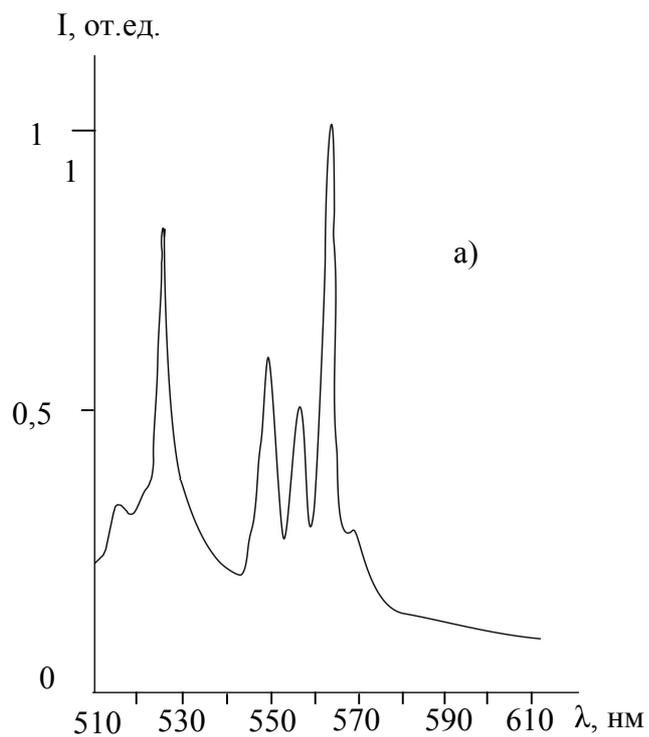


Рисунок 1 . – Спектр обычной (а) и сенсibilизированной (б) флуоресценции коронена в толуоле при 77 К

увеличением безызлучательной константы скорости за счёт миграционно-ускоренного тушения [3]. Следовательно это обусловлено увеличением вероятности излучательного перехода в молекулах акцептора. Однако в подобных системах у акцептора увеличивается вероятность интеркомбинационного перехода [1] и вклад данного эффекта в изменение времени затухания СФ намного больше, чем вклад увеличения вероятности запрещённых по симметрии переходов. Поэтому уменьшение времени затухания СФ трифенилена и коронена в сравнении с обычной фосфоресценцией связан с увеличением вероятности излучательного интеркомбинационного перехода $S_0 \leftarrow T$.

Таблица 1. Время затухания обычной и сенсibilизированной фосфоресценции трифенилена в н.-декане и коронена в толуоле при 77 К.

	Обычная фосфоресценция	Сенсibilизированная фосфоресценция
	τ , с	τ , с
Трифенилен	14,0	2,1
Коронен	9,2	8,5

Литература

1. Тищенко А.Б., Дерябин М.И., Куликова О.И. Оценка вероятностей интеркомбинационных переходов в нафталине и аценафтене в присутствии бензофенона// Журнал прикладной спектроскопии. – 2006. – Т.73. – №4. – С.550-553
2. Артюхов В.Я., Майер Г.В. Квантово-химическая теория переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных системах// Журнал физической химии.– 2001. – Т.75. – №6. – С.1143-1150
3. Бурштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений//Успехи физических наук. – 1984. – Т.143. –№4. – С.553-600

КИНЕТИКА РАЗГОРАНИЯ АННИГИЛЯЦИОННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ИЗОЛИРОВАННЫХ ПАР И ЕЁ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

¹Дерябин М.И., ²Добровольская И.В., ¹Шаповалова А.М.

¹Ставропольский государственный университет, Россия, 355009,
Ставрополь, ул. Пушкина, 1

²Невинномысский государственный гуманитарно-технический институт,
Россия, Бульвар Мира, 17
m.i.deryabin@rambler.ru

Аннигиляционная замедленная флуоресценция (АЗФ), возникающая при аннигиляции двух триплетных возбуждений (ТТА) широко используется для изучения закономерностей как межмолекулярных взаимодействий [1], так и структурных особенностей окружения в конденсированных средах [2]. В этих исследованиях важное место, наряду со спектральными, занимают кинетические методы. При наличии диффузионно-ускоренного и миграционно-ускоренного процессов ТТА для интенсивности АЗФ [3] справедливо соотношение

$$I_{АЗФ} \sim n_T^2, \quad (1)$$

где n_T – концентрация триплетных возбуждений. В случае изолированных пар, участвующих в ТТА, для интенсивности АЗФ справедливо другое соотношение [4,5]

$$I_{АЗФ} \sim N, \quad (2)$$

где N – число пар, в которых обе молекулы находятся в триплетном состоянии (триплетно-возбуждённые пары). К настоящему времени получены выражения удовлетворительно описывающие затухание АЗФ примесных центров в твёрдых матрицах как при наличии миграции возбуждений [3], так и для изолированных пар [4,5], исходя из соотношений (1) и (2) и зависимостей $n_T(t)$ и $N(t)$ для распада триплетных возбуждений и триплетно-возбуждённых пар соответственно. Кинетика накопления триплетно-возбуждённых пар, а, следовательно, и

разгорания АЗФ к настоящему времени не исследовались. Результаты же таких исследований необходимы для установления закона разгорания АЗФ изолированных пар, определение стационарной концентрации триплетно-возбуждённых пар, установления зависимости стационарной концентрации триплетно-возбуждённых пар и интенсивности АЗФ от мощности возбуждения.

В настоящей работе приведены результаты теоретического исследования кинетики накопления триплетно-возбуждённых пар и разгорания их АЗФ.

Изолированная пара может находиться в одном из трёх состояний в процессе возбуждения. Первое состояние – обе молекулы находятся в основном синглетном состоянии ($S_0 S_0$ -состояние). Второе состояние – одна молекула находится в основном синглетном S_0 -состоянии, вторая молекула находится в возбуждённом триплетном T -состоянии ($S_0 T$ -состояние). Третье состояние – обе молекулы находятся в возбуждённом триплетном состоянии (TT -состояние).

Размеченный граф этих состояний, с использованием констант скоростей соответствующих переходов, представлен на рисунке

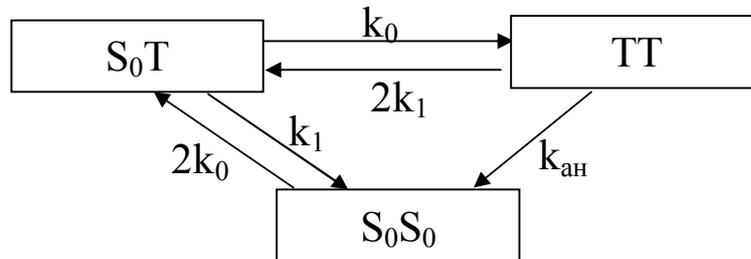


Рисунок 1. Размеченный граф состояний изолированной пары

Уравнения баланса для такой системы имеют вид

$$(dN_1 / dt) = -2k_0 N_1 + k_1 N_2 + k_{ан} N_3 \quad (3)$$

$$(dN_2 / dt) = -k_1 N_2 - k_0 N_2 + 2k_0 N_1 - 2k_1 N_3 \quad (4)$$

$$(dN_3 / dt) = -2k_1 N_3 - k_{ан} N_3 + k_0 N_2 \quad (5)$$

Здесь N_1 – число пар в $S_0 S_0$ -состоянии, N_2 – число пар в $S_0 T$ -состоянии, N_3 – число пар в TT -состоянии.

Поскольку общее число пар N сохраняется, то

$$N = N_1 + N_2 + N_3. \quad (6)$$

Решение (3) – (5) относительно $N_3(t)$ имеет вид

$$N_3(t) = N_3^{cm} \left(\frac{\beta}{\alpha - \beta} e^{\alpha t} - \frac{\alpha}{\alpha - \beta} e^{\beta t} + 1 \right). \quad (7)$$

$\alpha < 0$ и $\beta < 0$ – постоянные величины, представляющие собой определённые комбинации констант скоростей переходов. N_3^{cm} – число триплетно-возбуждённых пар при наступлении стационарного режима.

С учётом того, что при используемых на практике мощностях возбуждения для большинства органических молекул $\beta \ll \alpha$, выражение (7) можно записать в виде

$$N_3(t) = N_3^{cm} (1 - e^{\beta t}). \quad (8)$$

Величина $\tau = -(1/\beta)$ – характерное время накопления триплетно-возбуждённых пар.

В соответствии с (2) и (8) разгорание АЗФ происходит согласно уравнению

$$I_{AZ\Phi} = I_{AZ\Phi}^{cm} (1 - e^{-\beta t}) \quad (9)$$

Из решения (3) – (5) следует, что

$$N_3^{cm} = \frac{2k_0 N}{(3k_{an} + 4k_1) + 2k_0} \quad (10)$$

Константа скорости k_0 перехода молекулы из основного состояния в триплетное прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего света I_ϵ . Поэтому

$$N_3^{cm} = \frac{I_\epsilon C_1 N}{C_2 + I_\epsilon C_1 N} \quad (11)$$

Константы C_1 и C_2 определяются через мономолекулярные константы переходов и константу k_{an} .

Таким образом, разгорание АЗФ изолированных пар, в отсутствие статистического их распределения по константам скоростей переходов, происходит по экспоненциальному закону (9). Затухание АЗФ этих пар также имеет экспоненциальный характер. В условиях же миграции возбуждений разгорание и затухание АЗФ имеют неэкспоненциальный характер.

При малых мощностях возбуждения, как следует из (11) интенсивность АЗФ изолированных пар прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего света. С увеличением интенсивности возбуждения рост интенсивности АЗФ отстаёт от роста мощности возбуждения. При наличии же миграции возбуждений по триплетным уровням примесных центров в условиях слабого возбуждения интенсивность АЗФ прямо пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего излучения. С ростом мощности возбуждения увеличение интенсивности АЗФ отстаёт от роста квадрата мощности возбуждения, опережая при этом рост её значения в первой степени.

Литература

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М.: Мир, 1972. – 511с.
2. Багнич С.А., Конаш А. В. Кинетика аннигиляции триплетных возбуждений в органических стёклах // Оптика и спектроскопия. – 2002. – Т.92, №4. – С. 356-363
3. Брюханов В.В., Самусев И.Г., Карстина С.Г. Влияние температуры на скорость триплет-триплетной аннигиляции 1,2-бензантрацена в полимерной матрице // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т.71, №1. – С. 49-53.
4. Куликова О. И., Желудкова Т.В., Солодунов В.В. Кинетика замедленной флуоресценции органических молекул в н.-парафиновых матрицах и её математическая модель // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2007. – №12. – С.3-8
5. Дерябин М. И., Солодунов В.В., Колосов Д.А. Новая модель кинетики затухания замедленной аннигиляционной флуоресценции в твёрдых растворах органических соединений // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XV Всероссийской конференции. – Краснодар. – 2009. – С.85-88

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ФОСФИДА ГАЛЛИЯ

Куликова О., Симинел А., Раку А., Белевский С., Гаврилуца А.

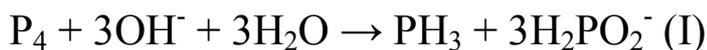
*Институт Прикладной Физики АНМ, Академическая 5, Кишинев-2028, РМ
olga.kulikova@phys.asm.md*

Получение и исследование новых материалов с требуемыми структурными и оптическими свойствами представляет собой актуальную задачу современной оптоэлектроники, решаемую методами нанотехнологии. В последние годы внимание исследователей привлекают наноразмерные-полупроводники и полупроводниковые структуры. Одним из перспективных в этом смысле является фосфид галлия (GaP) [1,2].

В этой работе представлены результаты получения наночастиц фосфида галлия и нанокompозитов на его основе.

Для получения наноструктурированного GaP использовался метод гидротермального синтеза [3,4] при различных температурах и с различными исходными компонентами. При исследовании структуры и размера зерен полученных материалов использовался сканирующий электронный микроскоп (SEM) (ТЕМ).

Фотолюминесценция (ФЛ) наноструктурного GaP и нанокompозитов возбуждались лазерами YAG:Nd³⁺ ($\lambda_{\text{воз1}} = 532\text{нм}$) и азотным (N₂) ($\lambda_{\text{воз2}} = 337\text{нм}$). Спектры ФЛ исследовались при комнатной температуре в области длин волн 350-1000 нм. Преимущества гидротермального синтеза в том, что метод не требует высоких температур (не более 300°C). Исследования показали, что небольшие количества GaP могут быть получены путем взаимодействия иона Ga(OH)₄⁻ с PH₃ в щелочном растворе, в котором происходит дисмутация красного фосфора.



В смесь оксида галлия (III), порошка красного фосфора, и йода добавляли раствор NaOH. Полученная суспензия помещалась в

автоклав, и подвергался нагреву в течение 8 часов с последующим охлаждением до 25 °С. Полученный порошок промывался, фильтровался и разделялся по фракциям. Избыток PH_3 способствует протеканию реакции (III) до полного исчерпания исходных материалов. Поэтому для завершения реакции количество красного фосфора должно быть в избытке. На Рис.1 приведены изображения SEM микроскопии GaP наночастиц. Частицы GaP, обладают размерами порядка 10 нм.

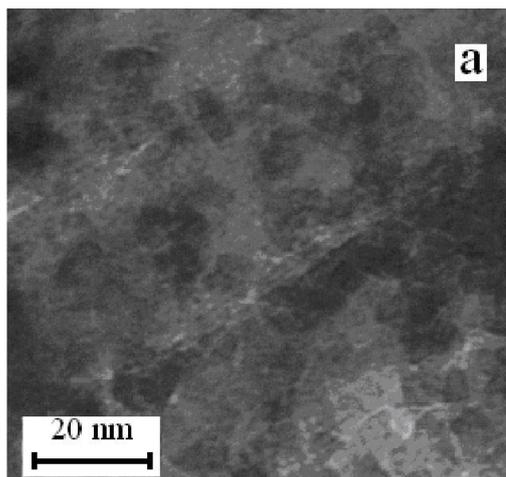


Рис. 1. Микрофотография пленки nano-GaP, изображение получено в электронном микроскопе

На рис.2а представлены спектры фотолюминесценции наноструктурного GaP полученные при возбуждении $\lambda_{\text{ex1}}=532\text{nm}$ и $\lambda_{\text{ex2}}=337\text{nm}$. Спектр фотолюминесценции содержит несколько пиков в видимой области.

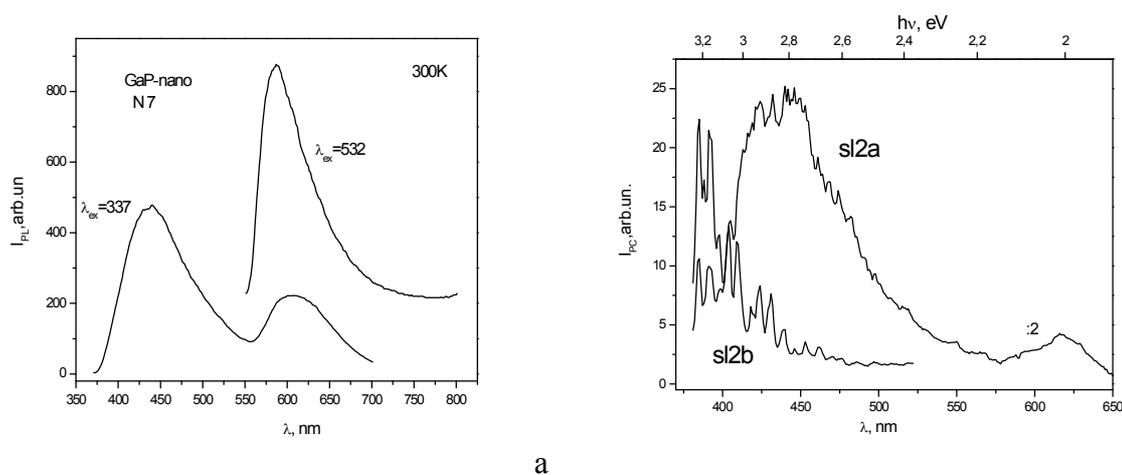


Рис.2 Спектр ФЛ при 300К nano-GaP (а) и nano-GaP/полимер (б), для разных образцов.

Результаты люминесцентных исследований полученных порошков подтвердили наноразмеры частиц GaP четко выраженными квантово размерными свойствами.

Интенсивный широкий пик в сине-фиолетовой области, с максимумом при 440 нм обнаружен при возбуждении $\lambda_{ex}=337$ нм. Проявляется сложная структура этого пика с максимумами в областях: 390-400 нм ($\sim 3.09\text{eV}$), и 460 нм (2.69eV) (рис.2б). Фиолетовое и синие излучение приписывается прямым и непрямым переходом из зоны проводимости в валентную зону наночастиц GaP ($E_g^{dir}=2,78\text{eV}$, 300К). В спектре ФЛ наблюдается и небольшой пик в области 600 нм, который можно отнести к излучению на дефектах, которые можно связать с неконтролируемой примесью кислорода в GaP. Интенсивность этого пика существенно возрастает при возбуждении $\lambda_{ex1}=532\text{нм}$ (Рис.2а). Можно предположить, что значительная полуширина спектра фотolumинесценции вызвана распределением наночастиц по размерам. В кристаллическом GaP фотolumинесценция наблюдается только в легированных образцах, причем интенсивность ее не велика. Спектр фотolumинесценции наноразмерного фосфида галлия - это широкая полоса (кривая спектра ФЛ представляет суммарный спектр трех гауссовых функций), наблюдаемая даже при комнатной температуре. В нанокристаллах, как показывают ранние исследования пористых материалов, люминесценция обусловлена аннигиляцией экситон-связанной пары (связанной на дефекте, который захватывает электрон, а затем и дырку). При аннигиляции испускается фотон с энергией $h\nu_L \approx E_g - E_{ex}$, где E_{ex} - энергия связи экситона. Энергия связи электрона невелика, потому что при комнатной температуре, когда средняя энергия тепловых флуктуаций $\sim 0.026\text{эВ}$, может существовать небольшое число экситонов. В нанокристаллическом GaP энергия связи экситона может вырасти на порядок по сравнению с тепловой. Такие сильно связанные экситоны с меньшей вероятностью будут диссоциировать термически, а будут аннигилировать излучательно, что дает возможность наблюдать ФЛ уже при комнатной температур.

Сравнение пиков ФЛ различных образцов показывает, что с уменьшением размеров наночастиц происходит сдвиг полосы фотолюминесценции в коротковолновую область спектра и увеличение интенсивности свечения. Это следствие квантоворазмерного эффекта - из-за ограниченного размера наночастиц энергия электронов и дырок квантуется и поэтому увеличивается ширина запрещенной зоны [5].

Спектральные исследования ФЛ наноразмерного фосфида галлия и нанокompозитов GaP, выращенных гидротермальным методом, показали перспективность этого технологического метода для получения материалов и новых излучательных структур для создания оптоэлектронных устройств.

Работа выполнена при поддержке STCU Project 4610

Литература

1. A.F. van Driel , B.P.J. Bret, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, *Surface Science* 529, 197–203, (2003).
2. S.L. Pyshkin , J. Ballato, G. Chumanov, J. DiMaio and A.K. Saha, Symp. “Nanoelectronics and Photonics”, NSTI Nanotech Conference, Boston, May 7-11, Technical Proceedings of the Conference, Vol. 3, 194-197, (2006).
3. Shanmin Gao, Jun Lu, Nan Chen, Yan Zhao, Yi Xie, *Chem. Commun.*, 3064-3065, (2002)
4. F. S. Manciú, Y. Sahoo, D. J. MacRae, M. Furis, B. D. McCombe, and P. N. Prasad, *J. Applied Physics Letters*, **82**, N. 23, (2003).
5. Ung Thi Dieu Thuy, Tran Thi Thuong Huyen, Nguyen Quang Liem, Peter Reiss, *J. Materials Chemistry and Physics*, **112**, 1120–1123, (2008).

К УЧЕТУ ДИФРАКЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В СВЕРХИЗЛУЧАТЕЛЬНОМ РАССЕЙЯНИИ СВЕТА БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКИМ КОНДЕНСАТОМ

Аветисян Ю.А.¹, Трифонов Е.Д.

¹*Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия,
410028, Саратов, ул. Рабочая 24,
телефон (8452)221693, uiaavetisyan@mail.ru*

*Российский государственный педагогический университет им. А.И.
Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48,
телефон (812)3144885, thphys@herzen.spb.ru*

Взаимное кооперативное или сверхизлучательное рассеяние света и атомов бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК) разреженных атомарных газов [1-3] представляет интерес как с общетеоретической, так и практической точек зрения. Изучение этого явления актуально, в частности, для решения важной прикладной задачи: создания так называемого атомного лазера -- источника потоков атомов, находящихся в когерентных состояниях.

В упомянутых экспериментах [1-3] наблюдалось формирование серии атомных “облаков”, получивших различные импульсы отдачи, и поля сверхизлучения, рассеянного вдоль конденсата. Конденсат имел удлиненную (сигарообразную) форму и характеризовался числом Френеля $F \sim 1$. Соответствующая интерпретация основных закономерностей рассматриваемого эффекта была дана в серии теоретических работ (см. [4-10] и цитируемую там литературу). В работах [5-9] поля, рассеянные вдоль конденсата, описывались в бездифракционном или одномерном приближении (приближении плоских волн). Единственной известной нам работой, посвященной сверхизлучению в БЭК с учетом дифракции, является статья [4]. Однако здесь, используя квантовоэлектродинамический подход, авторы ограничились анализом фактически только флуктуаций угловой структуры рассеянного поля. Алгоритм учета дифракционной расходимости

поля в рамках параксиального приближения при полуклассическом подходе предложен в работе [10]. В настоящей работе сообщается о результатах анализа влияния дифракционной расходимости излучения на характеристики сверхизлучательного рассеяния поля и атомов БЭК, полученные в рамках упрощенной модели, применимой при значении числа Френеля $F < 1$.

В соответствии с условиями экспериментов [1-3] мы рассматриваем протяженный БЭК удлиненной формы: $L \gg D \sim \sqrt{S_{\perp}}, \lambda$, где L и D характерные продольный и поперечный размеры конденсата, S_{\perp} - площадь его поперечного сечения, λ - длина волны поля накачки. Как и ранее, моделируем БЭК идеальным газом двухуровневых атомов, взаимодействующих с тремя модами электромагнитного поля: заданным полем накачки, осуществлявшейся лазерным пучком, нормально падающим на БЭК, и двумя модами поля, рассеянного в противоположных направлениях вдоль конденсата.

Ввиду значительной математической сложности реализации общего алгоритма учета дифракционной расходимости поля, рассеянного БЭК [10], (что связано, в частности, с пространственной трехмерностью рассматриваемой задачи) нами предложена упрощенная модель процесса. Эта модель основана на результатах работ [11, 12], где анализировалось влияние числа Френеля F активной среды удлиненной формы на режим сверхизлучения такой среды. Здесь было показано, что в области $F < 1$ уменьшение числа Френеля сравнительно быстро нивелирует пространственную неоднородность атомно-полевых характеристик в поперечных направлениях. На этом основании при ограничительном условии $F < 1$ мы постулируем пространственную однородность атомно-полевых характеристик в поперечном сечении образца, рассматриваемого в форме прямого кругового цилиндра высоты L и диаметра D . В этом случае динамика атомно-полевых характеристик описывается следующей системой редуцированных полуклассических уравнений Максвелла-Шредингера:

$$\dot{a}_{n_x, n_y} = E^{in} b_{n_x+1, n_y} + \bar{E}_+ b_{n_x, n_y+1} + \bar{E}_- b_{n_x, n_y-1} - i\varepsilon_{n_x, n_y} a_{n_x, n_y}, \quad (1)$$

$$\dot{b}_{n_x, n_y} = -E^{in} a_{n_x-1, n_y} - E_+ a_{n_x, n_y-1} - E_- a_{n_x, n_y+1} - (i\varepsilon_{n_x, n_y} - i\Delta + \gamma/2)b_{n_x, n_y}.$$

Здесь принято, что ось X направлена вдоль лазерного луча, ось Y -- вдоль конденсата и все рассматриваемые поля линейно поляризованы вдоль оси Z ; величины $|a_{n_x, n_y}|^2$ описывают пространственное распределение атомов, находящихся в основном электронном состоянии с импульсами поступательного движения $(\hbar k n_x, \hbar k n_y)$, где $k = \omega/c$ - волновое число поля накачки с амплитудой E^{in} , $n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, $n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ - целочисленные индексы; $|b_{n_x, n_y}|^2$ - аналогичные характеристики для виртуально возбужденных атомов; точкой и чертой над величиной обозначены производная по времени и комплексное сопряжение; E_{\pm} - комплексные амплитуды полей; распространяющихся в положительном (+) и отрицательном (-) направлениях вдоль конденсата, $\varepsilon_{n_x, n_y} = \hbar k^2 (n_x^2 + n_y^2)/(2M)$ - частотный сдвиг, обусловленный кинетической энергией отдачи атома, M - масса атома, $\Delta = \omega - \omega_{ba}$ - отстройка частоты лазерного поля ω от частоты оптического перехода атомов ω_{ba} , γ - радиационная константа возбужденного состояния. Далее, упомянутые поля $E_{\pm} = E_{\pm}^s + E_{\pm}^{fl}$ помимо рассеянных полей E_{\pm}^s включают флуктуационные (затравочные) поля

$$E_+^{fl}(y) = \exp(i\varepsilon_{1,-1}t) \int_0^y dy' 2R_+^{fl}(y'),$$

$$E_-^{fl}(y) = \exp(i\varepsilon_{1,1}t) \int_y^1 dy' 2R_-^{fl}(y'), \text{ где } R^{\pm fl}(y) = s \cdot b_{1,0}(y) \bar{a}_{0,0}(y) - \text{соответствующая}$$

нормированная амплитуда поляризованности, $s \equiv (N_0 \lambda^2 L)^{-1/2} D/L$ - малый параметр порядка 10^{-3} , N_0 - средняя концентрация атомов БЭК. В принятых приближениях каждое из рассеянных полей оказывается суммой двух слагаемых: $E_{\pm}^s = E_{\pm}^{1d} + E_{\pm}^{diff}$, причем первое слагаемое совпадает с решением в одномерном приближении

$$E_+^{1d}(y) = \int_0^y dy' 2R_+(y'), \quad E_-^{1d}(y) = \int_y^1 dy' 2R_-(y'), \quad (2)$$

а второе – обусловленное конечным размером поперечного сечения образца – может быть названо дифракционной поправкой, имеющей вид

$$E_+^{diff}(y) = -\int_0^y dy' 2R_+(y') \cdot \exp(i \frac{F}{y-y'}), \quad E_-^{diff}(y) = -\int_y^1 dy' 2R_-(y') \cdot \exp(i \frac{F}{y'-y}), \quad (3)$$

где $R_{\pm} = \sum_{n_i, n_y} b_{n_i, n_y} \bar{a}_{n_i, n_y \mp 1}$ – соответствующие нормированные амплитуды поляризованности. В уравнениях (1)-(3) за единицы длины и времени выбраны, соответственно, размер L и временной масштаб $\tau_R = \hbar / (\pi k L N_0 d^2) \sim 10^{-10}$ с, где d – дипольный момент оптического перехода атомов; поля нормированы на $\hbar / \tau_R d$, а имеющие размерность частоты параметры $\Delta, \gamma, \varepsilon_{n_i, n_y}$ – на τ_R^{-1} . Амплитуды атомных волновых функций a_{n_i, n_y} , b_{n_i, n_y} и полей $E_{\pm}^{1d}, E_{\pm}^{diff}, E_{\pm}^{fl}$ полагаются медленно меняющимися во времени и в направлении вдоль конденсата. Согласно [1-3] единственным ненулевым начальным условием будет $a_{0,0}(y, t=0) = 1$. Отметим: несмотря на то, что в уравнениях (1)-(3) атомно-полевые характеристики формально зависят только от одной пространственной координаты, согласно (2), (3) в дальней зоне (при $|y| \gg 1$) поля $E_{\pm}^s \sim 1/|y|$, что соответствует обычной расходимости поля при трехмерной формулировке задачи.

Результаты численного решения уравнений (1)-(3) частично отражены на рисунке. Он соответствует значению $F=0.1$ и продолжительному импульсу накачки длительности T (при значениях параметров того же порядка, что и в эксперименте [2]).

Здесь $E^{\pm} = E_{\pm}^s(y_{\pm})$, $y_+ \equiv 1$, $y_- \equiv 0$, $S_0 = \int_0^1 dy |a_{0,0}(y)|^2$, $S_+ = \int_0^1 dy |a_{1,\pm 1}(y)|^2$,

$$S_- = \int_0^1 dy |a_{-1,\pm 1}(y)|^2.$$

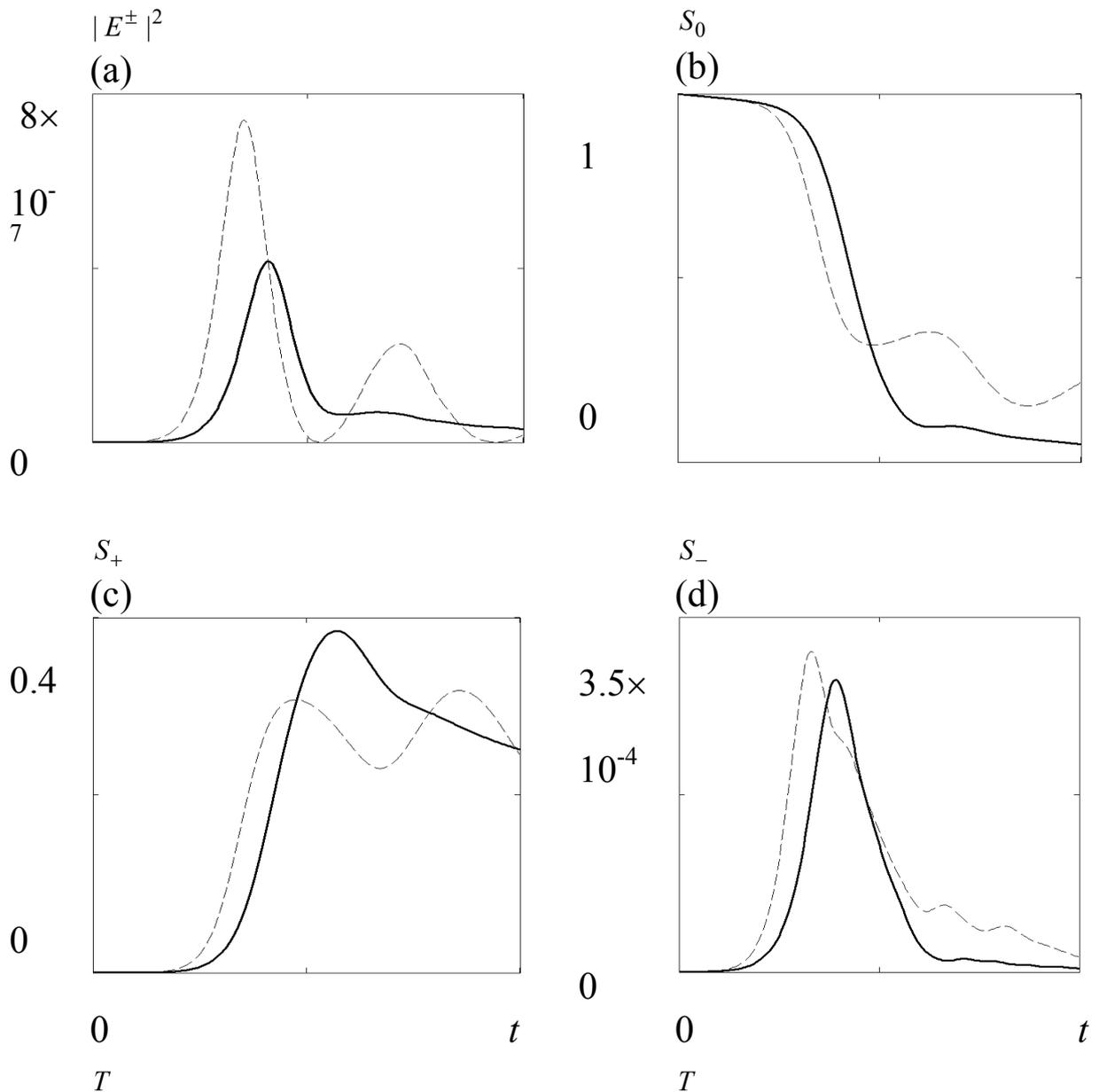


Рис 1. Динамика интенсивности встречных полей E^\pm (a), населенностей основного состояния S_0 (b), рассеянных в “прямом” (c) и “обратном” (d) направлении атомных “облаков” S_\pm . Сплошные кривые – рассмотренная модель при $F=0.1$, пунктир – одномерное приближение.

Таким образом, в настоящей работе предложена простая модель сверхизлучательного рассеяния поля и атомов БЭК с учетом дифракции, продемонстрировавшая, что в области малых значений числа Френеля $F < 1$ влияние дифракции состоит в замедлении процесса (фрагменты (a)-(d) рисунка), подавлении осцилляций временных зависимостей атомно-полевых

характеристик (фрагменты (a)-(d)) и уменьшении пиковых значений интенсивности рассеянных полей (фрагмент (a)).

Литература

1. Inouye S., Chikkatur A. P., Stamper-Kurt D. M., et al. // *Science*. 1999. V. 285. P. 571.
2. Schneble D., Torii Y., Boyd M., et al. // *Science*. 2003. V. 300. P. 475.
3. Bar-Gill N., Rowen E.E., Davidson N. // *Phys. Rev.A*. 2007. V. 76. P. 043603,1-5.
4. Moore M.G., Meystre P. // *Phys. Rev. Lett*. 1999. V. 83. P. 5202.
5. Piovella N., Gatelli M., Bonifacio R. // *Optics Commun*. 2001. V.194. P.167.
6. Zobay O., Nikolopoulos G.M. // *Laser Phys*. 2007. V. 17. P. 180.
7. Трифонов Е.Д. // *ЖЭТФ*. 2001. Т. 120. №. 5. С. 1117.
8. Аветисян Ю.А., Трифонов Е.Д. // *ЖЭТФ*. 2006. Т. 130. №. 5(11). С. 771.
9. Avetisyan Yu.A., Trifonov E.D. // *Laser Phys. Lett*. 2007. V. 4. №. 3. P. 247.
10. Аветисян Ю.А., Трифонов Е.Д. // *ЖЭТФ*. 2008. Т. 133. № 3. С. 495.
11. Аветисян Ю.А., Зайцев А.И., Малышев В.А., Трифонов Е.Д. // *ЖЭТФ*. 1989. Т. 95. №. 5. С. 1541.
12. Аветисян Ю.А., Зайцев А.И., Малышев В.А., Трифонов Е.Д. // *Оптика и спектроскопия*. 1991. Т. 70. №. 6. С. 1345.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕКРЫВАНИЯ ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ В ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ПАРЕ ПРИ ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ

Тищенко А.Б., Авдеев А.В., Сураева Е.Ю.

*Ставропольский государственный университет; Россия, 355000,
г. Ставрополь, ул. Пушкина 1, тел.: 8(8652)35-92-10, tishunya@yandex.ru*

Одной из фундаментальных проблем современной молекулярной спектроскопии и люминесценции является установление зависимости спектрально-люминесцентных свойств многоатомных молекул от их электронного строения, природы электронно-возбужденных состояний и межмолекулярных взаимодействий.

Ранее было показано, что обменные взаимодействия возмущающие электронные состояния бимолекулярных подсистем приводят к изменению констант внутримолекулярных интеркомбинационных переходов $T \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow T$, в молекулах компонент [1], что является причиной уменьшения времени затухания сенсibilизированной фосфоресценции по сравнению с обычной и концентрационной зависимости квантового выхода [2, 3]. Изменения вероятностей переходов в молекулах акцепторов (А) в присутствии донора (D) подчинятся следующим закономерностям:

$$k_{\tilde{T}_A \rightarrow \tilde{S}_{0A}}(R) = k_{T_A \rightarrow S_{0A}} \pm 2 \cdot \sqrt{k_{T_A \rightarrow S_{0A}} \cdot k_{T_D \rightarrow S_{0D}}} \cdot \frac{\langle T_A | \hat{H}_{DA} | T_D \rangle}{(E_{T_A} - E_{T_D})} \cdot \frac{\langle S_{0A} | \hat{H}_{DA} | S_{0D} \rangle}{(E_{S_{0A}} - E_{S_{0D}})} +$$

$$+ k_{T_D \rightarrow S_{0D}} \cdot \left(\frac{\langle T_A | \hat{H}_{DA} | T_D \rangle}{(E_{T_A} - E_{T_D})} \cdot \frac{\langle S_{0A} | \hat{H}_{DA} | S_{0D} \rangle}{(E_{S_{0A}} - E_{S_{0D}})} \right)^2, \quad (1)$$

где $k_{T \rightarrow S_0}$ – вероятность соответствующего перехода в молекулах D или A для однокомпонентного раствора; для перехода $S_1 \rightarrow T$ аналогичное выражение. Знак «+» или «-» в уравнении (1) определяется взаимным расположением энергетических уровней

молекул. Параметры, определяющие зависимость изменения констант скоростей от расстояния между компонентами в донорно-акцепторной паре, являются матричными элементами $\langle T_A | \hat{H}_{DA} | T_D \rangle$, $\langle S_{0A} | \hat{H}_{DA} | S_{0D} \rangle$ и $\langle S_{1A} | \hat{H}_{DA} | S_{1D} \rangle$, которые представляют собой обменные интегралы. Для атомов, как известно, величина обменного интеграла определяется степенью перекрывания волновых функций [4]:

$$J = \iint \psi^*(r_1) \varphi^*(r_2) \frac{e^2}{r_{12}} \varphi(r_1) \psi(r_2) dV_1 dV_2 \sim \exp[-(\chi_1 + \chi_2)R], \quad (2)$$

$$\chi_i = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_i}, \quad (3)$$

где E_i - уровень энергии электрона в i -ом атоме. Для молекул, по-видимости, необходимо учитывать структуру электронных облаков возбужденных и невозбужденных состояний.

В данной работе сделана попытка расчета вышеуказанных параметров характеризующих степень перекрывания электронных облаков:

$$\exp(-\alpha \cdot R) \sim \frac{\langle T_A | \hat{H}_{DA} | T_D \rangle}{(E_{T_A} - E_{T_D})} \cdot \frac{\langle S_{0A} | \hat{H}_{DA} | S_{0D} \rangle}{(E_{S_{0A}} - E_{S_{0D}})}. \quad (4)$$

Таблица 1

Энергии S_0 , T , S_1 состояний и соответствующие им параметры перекрывания электронных облаков

	бензофенон	нафталин	аценафтен
E_{S_0} , эВ	-9,08±0,04 [5]	-8,144±0,001 [5]	-7,75±0,05 [5]
E_T , эВ	-6,07±0,04 [6]	-5,514±0,001 [6]	-5,16±0,05 [6]
E_{S_1} , эВ	-5,86±0,04 [6]	-4,204±0,001 [6]	-3,89±0,05 [6]
χ_{S_0} , Å ⁻¹	1,54±0,10	1,46±0,02	1,42±0,11
χ_T , Å ⁻¹	1,26±0,10	1,2±0,02	1,16±0,11
χ_{S_1} , Å ⁻¹	1,24±0,10	1,05±0,02	1,01±0,11

Невозбужденное состояние делокализовано по «скелету» молекулы, поэтому при вычислении параметров χ_i , характеризующих степень перекрывания электронных облаков, для конечного состояния необходимо учитывать степень делокализации электронного облака, которая, связана с размером

молекулы: разделив классический параметр перекрытия на число атомов углерода в скелете молекулы. Для начального же состояния когда возбуждение локализовано на каком-либо фрагменте χ_i вычисляется по классической формуле для атомов при этом E_i - уровень энергии электрона в i -ом состоянии молекулы. В таблице 1 приведены параметры χ_i для состояний S_0 , T и S_1 рассчитанные по формуле (4).

Учитывая, что обменный интеграл приближенно равен половине энергетического расщепления [7]:

$$\left\langle \Psi_i | \hat{H}_{DA} | \Psi_j \right\rangle_{R \rightarrow 0} = \frac{1}{2} (E_i - E_j), \quad (5)$$

и растворитель не возбуждается, а так же делокализацию конечных состояний для параметров α и β получим:

$$\alpha_{TS_0} = \frac{1}{(N_C)_{\text{расм}}} \left((\chi_T)_A + \frac{1}{(N_C)_A} (\chi_{S_0})_A + (\chi_T)_D + \frac{1}{(N_C)_D} (\chi_{S_0})_D \right). \quad (6)$$

Аналогичная формула для β_{S_1T} характеризующего переход $S_1 \rightarrow T$.

Следовательно, формула (1) с учетом (5) примет вид:

$$k_{\tilde{T}_A \rightarrow \tilde{S}_{0A}}(R) = k_{T_A \rightarrow S_{0A}} \pm \frac{1}{2} \cdot \sqrt{k_{T_A \rightarrow S_{0A}} \cdot k_{T_D \rightarrow S_{0D}}} \cdot e^{(-\alpha_{TS_0} \cdot R)} + \frac{1}{16} k_{T_D \rightarrow S_{0D}} \cdot e^{(-2\alpha_{TS_0} \cdot R)}. \quad (7)$$

Таблица 2

Относительное изменение константы скорости излучательного перехода $T \rightarrow S_0$ в молекулах акцепторов при сенсibilизированном возбуждении. (температура 77 К, растворитель толуол (стекло))

$R, \text{ \AA}$	Аценафтен + бензофенон		Нафталин + бензофенон	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
14,0±0,2	2,6±0,2	2,3±0,5	1,5±0,2	1,3±0,1
13±0,2	3,4±0,2	3,2±0,9		
12,3±0,2	4,3±0,2	4,3±1,3	1,9±0,2	1,6±0,1
11,1±0,3	6,2±0,2	8±2,6	2,4±0,2	2,1±0,2
10,3±0,3	8,0±0,2	12,8±4,3	2,9±0,2	2,7±0,4

В таблицах 2 и 3 приведены результаты расчетов относительного изменения констант скоростей $T \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow T$ переходов для пар бензофенон + нафталин и бензофенон +

аценафтен. Для пары бензофенон + нафталин параметры α_{TS_0} и $\beta_{S,T}$, рассчитанные по формуле (7), были соответственно равны $0,39 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ и $0,36 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$; для пары бензофенон + аценафтен $\alpha_{TS_0} = 0,38 \pm 0,03 \text{ \AA}^{-1}$. Для этих пар согласно данным таблицы 1 должно наблюдаться увеличение вероятностей обоих переходов, т.е. в уравнении (7) стоит знак «+».

Таблица 3

Относительное изменение константы скорости безызлучательного перехода $S_1 \rightarrow T$ (интеркомбинационная конверсия) в молекулах нафталина при сенсibilизированном возбуждении. (донор – бензофенон, температура 77 К, растворитель толуол (стекло))

$R, \text{ \AA}$	Эксперимент	Расчет
$14,0 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,1$
$13 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,2$
$12,3 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,3$	$2 \pm 0,3$

Как видно из таблиц 2 и 3 результаты расчетов с учетом делокализации электронных облаков в возбужденных состояниях молекул, для пары бензофенон + нафталин, хорошо согласуются с экспериментальными данными вплоть до концентраций 0,6 М, погрешность не превышает 15%. Для пары бензофенон + аценафтен погрешность расчета изменяется от 22% до 34% в исследованной области концентраций, что связано с большой погрешностью в данных по потенциалу ионизации молекул аценафтена и погрешностью определения среднего межмолекулярного расстояния в связи с концентрационными эффектами.

Литература

1. Артюхов В.Я., Майер Г.В. ЖПС 69, 172 (2002).
2. Дерябин М.И., Тищенко А.Б. Известия ВУЗов. Физика. 10, 3 (2004).
3. Тищенко А.Б., Дерябин М.И., Колосов Д.А. Известия ВУЗов. Физика. 11, 59 (2006).
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика (нерелятивистская теория). Физматгиз, М. (1963) 704 с.
5. S.G. Lias, NIST Standard Reference Database 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and

Technology, Gaithersburg MD, 20899.

6. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Н., Шахвердов Т.И. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Наука, Л. (1977). 311 с.

7. Мак-Глин С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Мир, М. (1972). 448 с.

СПЕКТРОФОТОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОФИЛИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ

Игнатъев Б.В

*Кубанский госуниверситет 350040, г. Краснодар, Россия,
ignatbv@mail.ru*

Кристаллы, состав которых меняется вдоль оси выращивания (профилированные кристаллы), могут представлять значительный научный и практический интерес [1]. Для исследования таких объектов часто недостаточно обычных спектроскопических приборов, регистрирующих одномерные спектральные зависимости. Необходимо регистрировать зависимость интенсивности люминесценции или коэффициента поглощения образца от длины волны света и по крайней мере одной пространственной координаты, направленной вдоль оси выращивания кристалла.

Такие приборы, регистрирующие спектральные образы существуют, но пока еще дороги и редки. Кроме того, они часто используют сканирование образцов по пространственным координатам, что далеко не всегда удобно.

В данной работе представлен простой самодельный спектрофотометр на основе цифровой видеокамеры, подключаемой к USB-порту компьютера как WEB-камера, способный решать задачи исследования профилированных кристаллов (рис.1) без использования механического сканирования.

Для данного спектрофотометра было разработана специальная компьютерная программа, обеспечивающая регистрацию коэффициента пропускания как функции от длины волны света и пространственной координаты, направленной вдоль щели. На рис. 2 представлено окно программы при регистрации спектра пропускания Nd^{3+} в YAG в специально выделенном участке щели в диапазоне 518-597 нм.

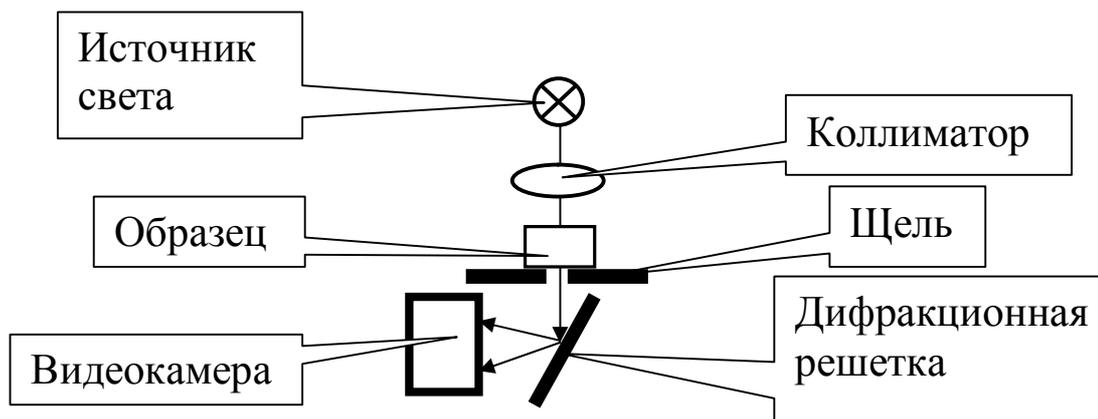


Рис. 1

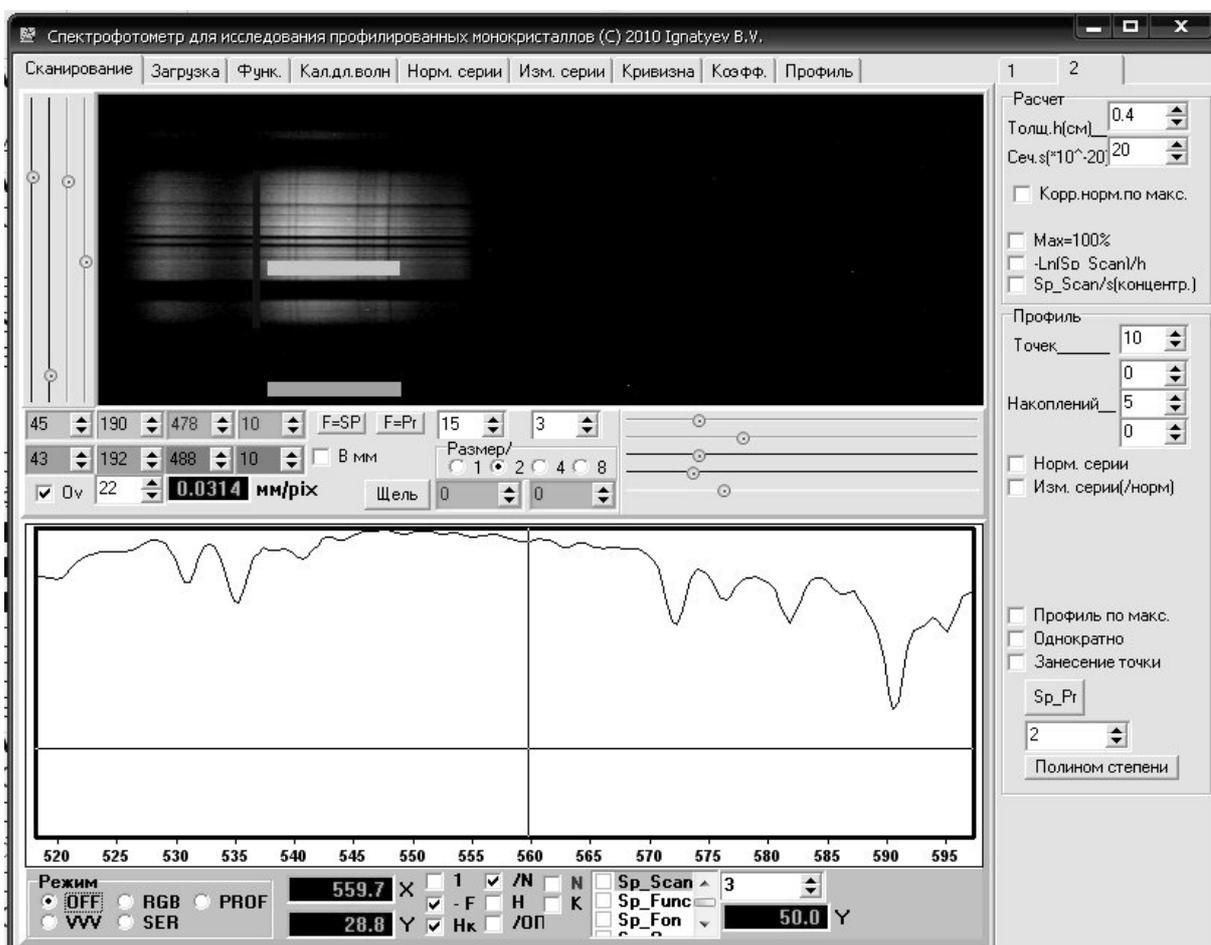


Рис.2

Для калибровки длин волн использовалась лампа дневного света, спектр которой хорошо известен (рис.3).

Время получения одного спектра около одной секунды. Есть возможность построения серии спектров в различных участках

щели, что можно использовать для построения профиля коэффициента поглощения кристалла на какой-либо длине волны.

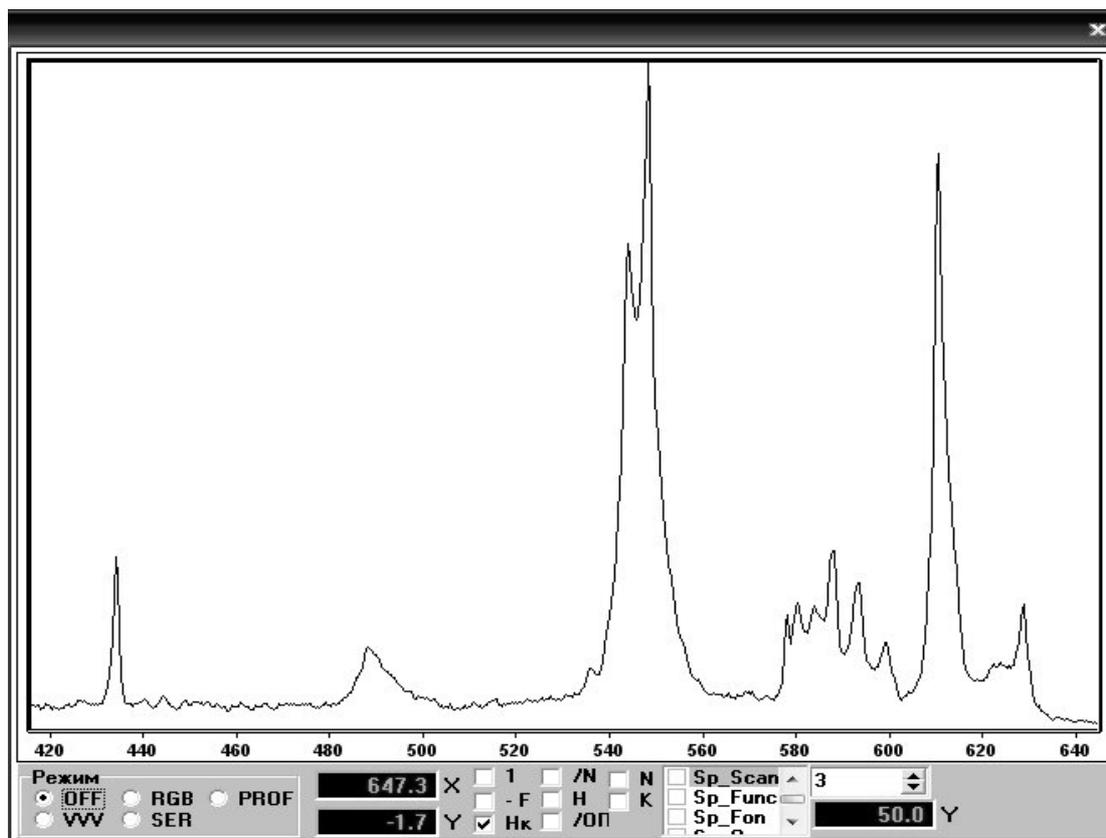


Рис.3

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (проект № 09-02-96511).

Литература

1. Игнатъев Б.В, Аванесов А.Г., Аванесов С.А., Саакян А.В.//Технология выращивания профилированных монокристаллов для лазеров с продольной накачкой.//Тезисы докладов XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 20 сентября-26 сентября 2009 г., с. 55-58.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННО - ПРОФИЛИРОВАННОГО МОНОКРИСТАЛЛА АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА С НЕОДИМОМ

Игнатъев Б.В., Аванесов С.А., Лебедев А.В.,
Плаутский П. Г., Саакян А.В.

*Кубанский госуниверситет 350040, г. Краснодар, Россия,
ignatbv@mail.ru*

Кристалл алюмоиттриевого граната с профилированной концентрацией неодима был выращен по технологии описанной в [1]. Длина кристалла составила 3.5 см. Диаметр менялся в процессе роста от 0.6 до 1 см. Профиль концентрации контролировался с помощью специально сконструированного спектрофотометра на основе цифровой видеокамеры, который позволял регистрировать спектры поглощения в различных участках вдоль оси роста кристалла (рис.1).

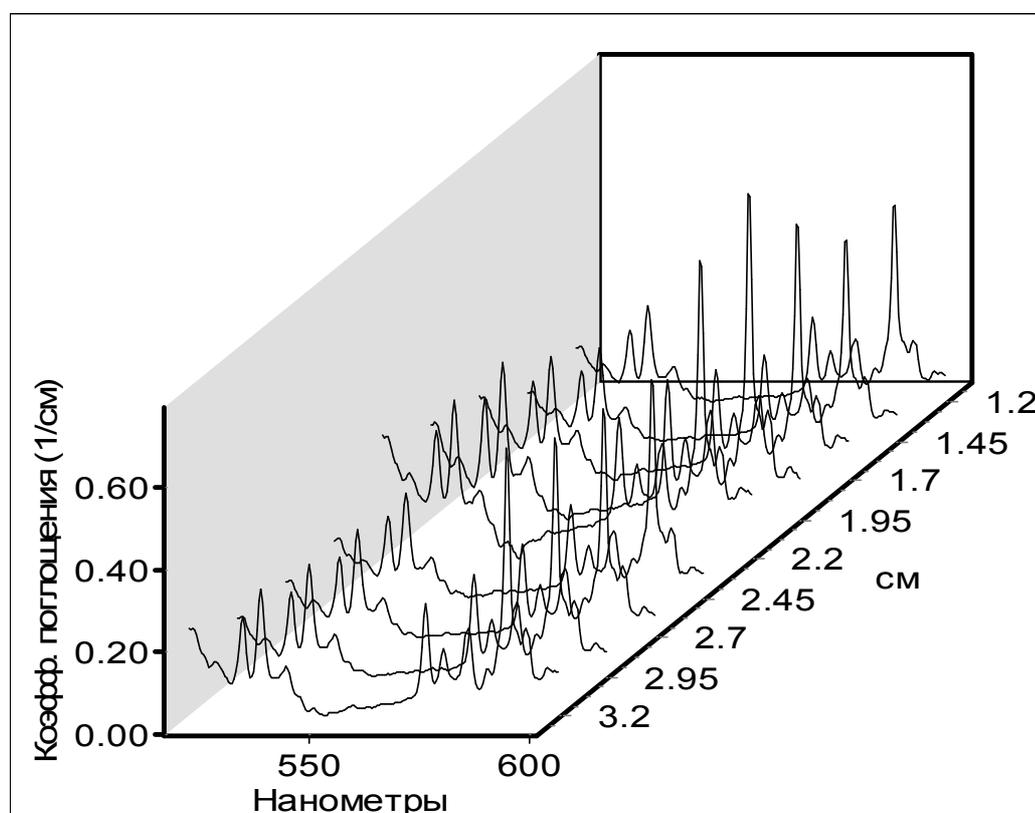


Рис.1

По максимуму пика поглощения иона неодима в области $\lambda \approx 590$ нм (переход на ${}^4G_{5/2}$) было определено изменение концентрации неодима вдоль оси Z роста кристалла:

$$C(z) = k(z, \lambda) / \sigma(\lambda) \quad (1),$$

где: $k(z, \lambda)$ – коэффициент поглощения (см^{-1}), $\sigma(\lambda)$ – сечение поглощения ($7.7 \cdot 10^{-20} \text{см}^2$). Зависимость $C(z)$ представлена на рис.2. По оси ординат отложена концентрация в 10^{20}см^{-3} , по оси абсцисс – сантиметры. Сплошная кривая – теоретическая зависимость концентрации от длины кристалла, была получена численным моделированием роста в двойном тигле с подпиткой [1] с помощью итерационного процесса:

$$\Delta z := z_{i+1} - z_i \quad (2),$$

$$\Delta v := \pi \cdot \Delta z \cdot D^2(z_i) / 4 \quad (3),$$

$$C(z_{i+1}) := K \cdot (C2(z_i) \cdot (V - K \cdot \Delta v) + C1 \cdot \Delta v) / V \quad (4),$$

где: Δz – шаг по оси роста Z, $z_0 = 0$, $D(z)$ – таблично заданная зависимость диаметра кристалла от его длины, $V = 4.072 \text{см}^3$ – постоянный (обеспечивается подпиткой) объем расплава во внутреннем тигле (реакторе), $K = 0.18$ – коэффициент распределения, $C1 = 0.492 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ – концентрация неодима во внешнем тигле (тигель подпитки), $C2(z_0) = C2(0) = 0.294 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ – начальная концентрация во внутреннем тигле, $C(z) = K \cdot C2(z)$. Квадраты и треугольники на рис.2 – точки, рассчитанные по формуле (1), причем треугольникам соответствует область кристалла, где присутствовало большое количество дефектов, что объясняет большие ошибки измерений в этих точках.

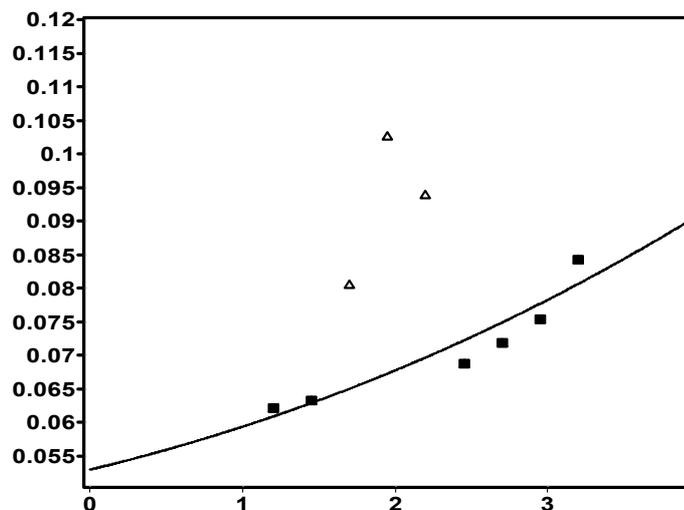


Рис.2

Проведенные исследования показывают принципиальную возможность получения управляемого профиля концентрации неодима в алюмоиттриевом гранате.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (проект № 09-02-96511).

Литература

1. Игнатъев Б.В, Аванесов А.Г., Аванесов С.А., Саакян А.В.//Технология выращивания профилированных монокристаллов для лазеров с продольной накачкой.//Тезисы докладов XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 20 сентября-26 сентября 2009 г., с. 55-58.

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ МАЛЫХ ОБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ ЛАЗЕРА НА ПАРАХ МЕДИ

Баймуратова Ю.И.¹, Евстигнеев В. Л.², Стоцкая К.В.²,
Казарян М.А.³, Степанов А.С.⁴, Гук А.С.⁴

¹ООО МЭВ-технологии, г. Москва, ²ФГУП «НПО Астрофизика», г.
Москва, ³ФИРАН, г. Москва, ⁴МНИИРИП, г. Мытищи

Получение увеличенных изображений может быть полезно в технических и научных приложениях и при решении ряда других задач;

Разработана и отмакетирована оптическая схема подобного устройства;

Получены положительные и перспективные результаты, при не оптимизированной оптической схеме (оптические элементы, используемые в экспериментах выбирались из имеющихся в наличии), позволяющие перейти к изготовлению промышленных образцов.

ВЫСОКОТОЧНЫЕ ШИРОКОУГОЛЬНЫЕ БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЕ СКАНЕРЫ НА ОСНОВЕ СОВМЕСТНОЙ РАБОТЫ АКУСТООПТИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКОГО ДЕФЛЕКТОРОВ

Баймуратова Ю.И., Гук А.С., Евстигнеев В.Л., Степанов А.С.

ФГУП «НПО Астрофизика», г. Москва

Исследована работа акустооптических и электромеханических сканеров различного производства для двух длин волн 532 и 1064 нм;

Разработан экспериментальный образец, показана совместная работа акустооптических и электромеханических устройств управления угловым положением лазерного пучка, обеспечивающая рекордные характеристики по точности и быстродействию наведения на объект;

ЭФФЕКТЫ НАСЫЩЕНИЯ ЭПР МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА MnO_4^{2-} В СОБСТВЕННОМ ФЕРРОЭЛАСТИКЕ $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ В ОБЛАСТИ СТРУКТУРНОГО ЛОКАЛЬНОГО ПЕРЕХОДА

Асатрян Г.Р., Вихнин В.С., Максимова Т.И., Храмцов В.А.,
Maczka M.¹, and Hanuza J.¹

Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, 194221 г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д.26., hike.asatryan@mail.ioffe.ru

¹ *Institute for Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wroclaw, 50-950 Poland*

Монокристаллы собственного сегнетоэластика $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$, легированного молекулярными ионами MnO_4^{2-} , были выращены из водного раствора (3 моля КОН и 1 моль NaOH). При этом раствор был насыщен K_2CrO_4 и Na_2CrO_4 в молярном отношении 3:1 и содержал KMnO_4 в концентрации, соответствующей 0,3% MnO_4^{2-} ионов относительно CrO_4^{2-} ионов. КОН и NaOH добавлялись для восстановления MnO_4^- в MnO_4^{2-} . Кристаллы $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ зеленого цвета в форме гексагональных стержней были выращены после медленного испарения воды.

Эксперименты по ЭПР проводились нами на стандартном радиоспектрометре JEOL в X-диапазоне длин волн, в широком диапазоне СВЧ мощностей 0.2 – 200 мВт. В настоящей работе представлены результаты измерений в области температур интервале 4 – 8К, где начинала проявляться близость к структурному локальному переходу (СЛП), где эффекты насыщения проявлялись достаточно ярко. Для низкотемпературных измерений использовался гелиевый криостат проточного типа.

При анализе эффектов насыщения линий электронного парамагнитного резонанса мы использовали также результаты исследования температурной зависимости интегральной интенсивности сигналов ЭПР [1] при приближении к СЛП. Прежде всего это резкое увеличение интегральной интенсивности

сигналов ЭПР при понижении температуры в достаточно узком диапазоне от $T \approx 4\text{K}$ до $T \approx 3,7\text{K}$ со скачком интегральной интенсивности приблизительно в 2,7 раза. Подобное поведение соответствует качественно изменению природы вибронного состояния активного в СЛП. Опираясь на экспериментальные результаты исследования эффектов насыщения ЭПР, представленные на рис.1 и рис.2, а также на феноменологическое выражение для зависимости интенсивности сигнала ЭПР $I(T)$ от температуры и от времен спин-решеточной релаксации при рассмотрении ян-теллеровской модели СЛП, приходим к нижеприведенным выводам.

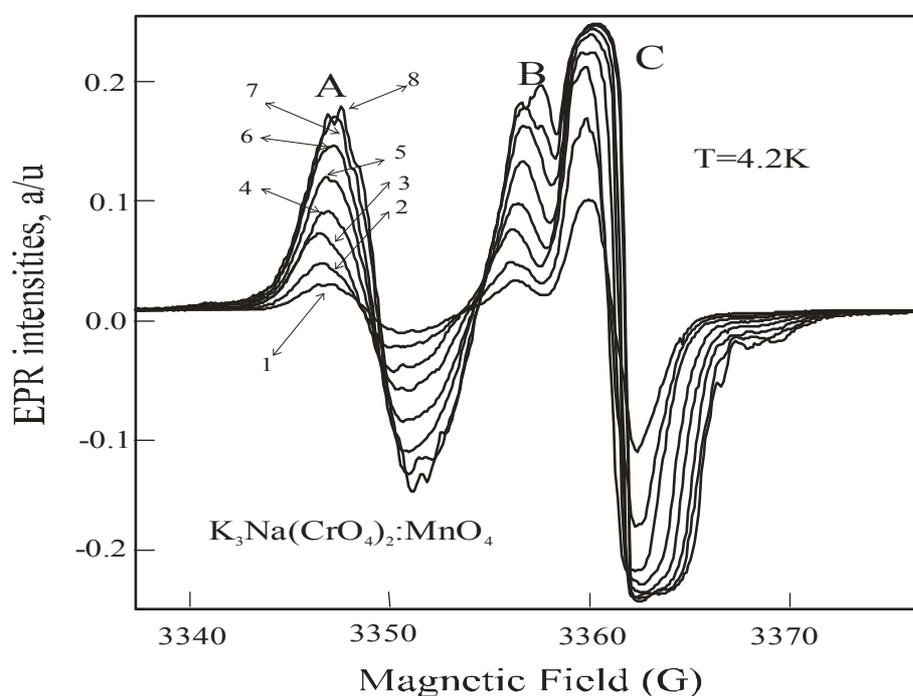


Рис. 1 Спектры ЭПР центров двух типов при различных уровнях мощности СВЧ-излучения: 1 – 0,5 mW, 2 – 1 mW, 3 – 2 mW, 4 – 4 mW, 5 – 10 mW, 6 – 20 mW, 7 – 40 mW, 8 – 60 mW, при температуре $T = 4,2\text{K}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\theta = 15^\circ$

В условиях эксперимента реализуется сосуществование трех типов парамагнитных центров (A , B) и C . Центры A и B имеют ян-теллеровскую конфигурацию одной и той же природы и близкие скорости СРР и скорости спиновой релаксации, в то время как центр C имеет не ян-теллеровскую природу и другие величины этих скоростей. Наблюдавшееся уменьшение расщепления между линиями ЭПР $A - B$ (рис.1) при понижении температуры от 8K до

$\approx 4\text{K}$ может быть объяснено заметным уменьшением локального параметра порядка ρ в этой области при $T \rightarrow T_{\text{SLT}}$.

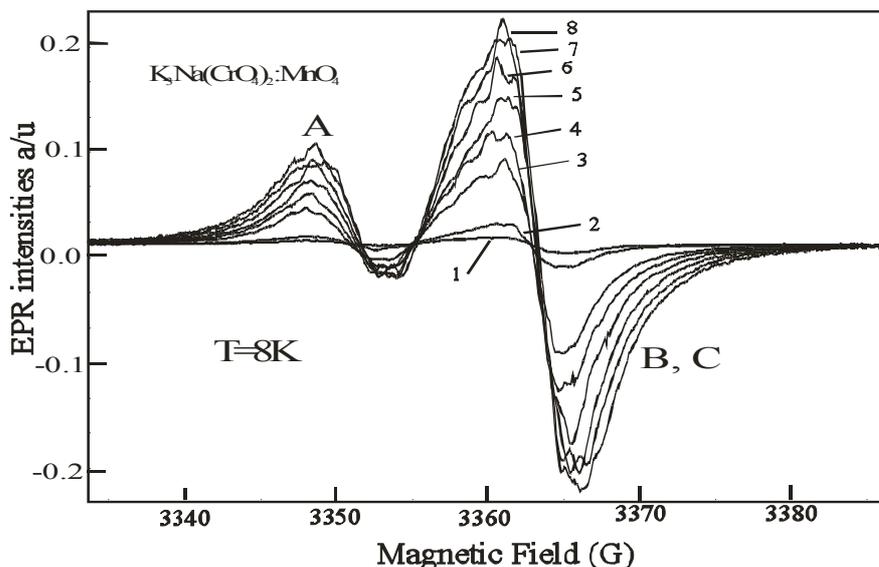


Рис. 2 Спектры ЭПР центров двух типов при различных уровнях мощности СВЧ-излучения: 1 – 0,2 mW, 2 – 0,5 mW, 3 – 4 mW, 5 – 20 mW, 6 – 40 mW, 7 – 60 mW, 7 – 80 mW, при температуре $T=8\text{K}$ и ориентации внешнего магнитного поля $\theta = 15^\circ$

Анализ температурного поведения скоростей СРР на основе результатов исследования насыщения линий ЭПР вблизи точки СЛП при понижении температуры ($T \rightarrow T_{\text{SLT}}$) показывает, что в этих условиях наблюдается ускорение СРР при понижении температуры. Основной вклад в формирование спин-решеточного взаимодействия и скорости СРР молекулярного иона MnO_4^{2-} в сегнетоэластике $\text{K}_3\text{Na}(\text{CrO}_4)_2$ в области структурного локального перехода может вносить низкочастотная (мягкая) вращательная мода.

Работа была поддержана Программами Российской академии наук: Спин-зависимые эффекты в твердом теле и Спинтроника; Поддержка инноваций и разработок. Работа также поддержана проектами РФФИ № 09-02-01409-а и № 09-02-00730-а.

Литература

1. В.С. Вихнин, Г.Р. Асатрян, Т.И. Максимова и др. Физика твердого тела, 2008, т. 50, вып. 9, с. 1642-1649.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ВИСМУТА

Лебедев А.В., Исаев В.А., Саакян А.В.,
Игнатъев Б.В., Ватлина М.И., Плаутский П.Г.

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, Россия
alebedev.phys@mail.ru

В работе предложена методика определения числа экспоненциальных компонент сложной кинетики затухания люминесценции, основанная на варьировании длительности возбуждающего импульса, изложены результаты исследования оптических центров висмута в германатном стекле с использованием спектроскопии с временным разрешением.

При исследовании экспериментально измеренных многоэкспоненциальных кинетик физических процессов регрессионными методами возникает трудность, связанная с определением истинного количества суммируемых элементарных экспонент, описывающих тот или иной процесс. Принимая во внимание несовершенство измерительной аппаратуры (нелинейности, шум и т.п.), при последовательном увеличении количества экспонент «физичность» результата начинает подвергаться сомнению, хотя и в формальном смысле точность решения задачи очевидным образом улучшается.

В частном случае, аппроксимируя двухэкспоненциальную кривую вида $I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)$ одной экспонентой

$I(t) = I \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$, по достижении сходимости, мы, очевидно,

получим некоторые усредненные параметры, зависящие от параметров исходной кривой. В частности, τ будет пропорционально соотношению интенсивностей исходных экспонент $\frac{I_1}{I_2}$. В общем случае, результатом описания кривой

вида $I(t) = \sum_n I_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right)$ суммой $k < n$ экспоненциальных членов будет,

таким образом, набор некоторых смешанных параметров I_k и τ_k , причем τ_k будут зависеть от соотношений исходных интенсивностей I_n .

Населенности двухуровневой системы, без учета вынужденного испускания, описываются уравнениями:

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = WN_1(t) - \frac{1}{\tau} N_2(t),$$

$$N_1 + N_2 = const$$

где N_1 , N_2 – населенности нижнего и верхнего уровней соответственно, W – вероятность перехода с нижнего уровня, τ – время жизни верхнего уровня. Из приведенных соотношений видно, что скорость насыщения верхнего уровня напрямую зависит от W и τ . В случае n переходов, населенности N_{2n} , а следовательно и относительные интенсивности n -ых компонент наблюдаемой кинетики насыщения люминесценции будут нарастать с различной скоростью, в зависимости от W_n и τ_n . Таким образом, выключая возбуждение в различные моменты времени переходного процесса насыщения, мы имеем возможность варьировать соотношение интенсивностей компонент в дальнейшей кинетике распада. Затем, аппроксимируя каждую из кинетик, возбужденных импульсами различной длительности,

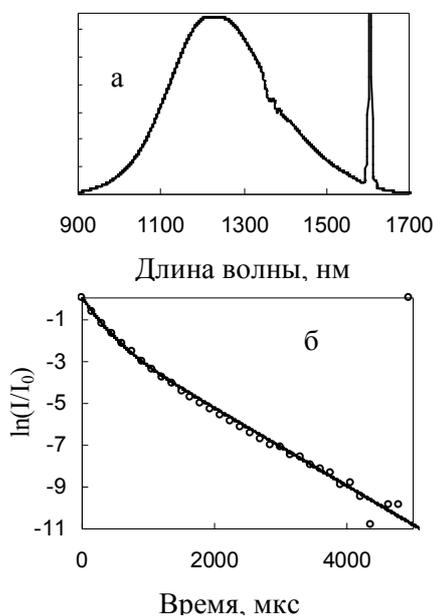


Рис.1. Спектр люминесценции (а) и кинетика затухания люминесценции (б) стекла, активированного висмутом.

суммами 1, 2, ..., n экспоненциальных компонент, по достижении n некоторого значения должна исчезнуть пропорциональная зависимость времен жизни аппроксимирующих компонент от длительности импульса возбуждения, связанная со смешанностью их параметров. Это число и будет являться минимально необходимым количеством компонент для описания данного процесса.

На рис. 1 представлены спектр люминесценции (а) и кинетика затухания люминесценции в

стекле состава $92.5\text{GeO}_2-4\text{V}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3-0.5\text{Bi}_2\text{O}_3$ на длине волны 1250 нм (б), при возбуждении импульсом полупроводникового лазера с длиной волны 808 нм. Точками показана экспериментальная зависимость, линией – результат аппроксимации функцией $0.8\exp\left(-\frac{t}{200}\right)+0.2\exp\left(-\frac{t}{540}\right)$. Как видно из рисунка, использование суммы двух экспоненциальных компонент дает неплохое согласие с экспериментом. Однако результаты, полученные по вышеизложенной методике, говорят о неудовлетворительности такого описания. В работе [12] изучались температурные зависимости кривых распада возбуждения центров висмута в германатном стекле, и закономерностей, связанных с межцентровыми миграциями энергии, не выявилось, что исключает дополнительные факторы неэкспоненциальности кинетики и дает право использовать предлагаемую методику для исследования переходных процессов в данной среде.

Для реализации методики были записаны кинетики затухания люминесценции после выключения возбуждающего лазерного импульса. Длительности импульса составили 10, 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1500, 3000, 6000 и 10000 мкс. Для примера на рис. 2 показаны кривые затухания, соответствующие длительностям возбуждающего импульса 50, 400 и 3000 мкс.

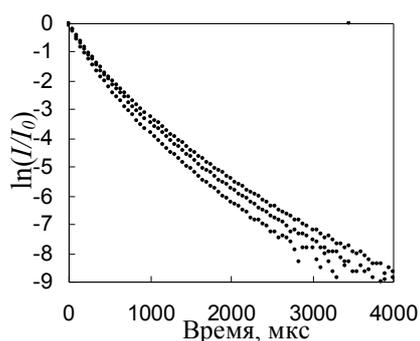


Рис. 2. Кинетики затухания люминесценции висмутовых центров, при возбуждении импульсами длительностью 50, 400 и 3000 мкс (снизу вверх).

Регрессия пробными функциями вида

$$I(t) = \sum_n I_n \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right)$$

осуществлялась по алгоритму Левенберга-Марквардта в среде Mathcad, при помощи встроенной функции «genfit», n менялось от 2 до 6. На рис. 3 представлены зависимости полученных в результате регрессии параметров τ_n от длительности возбуждающего импульса (фигуры). Для наглядности наблюдаемых тенденций зависимости аппроксимированы функциями вида

$A\ln(x)+B$ (линии).

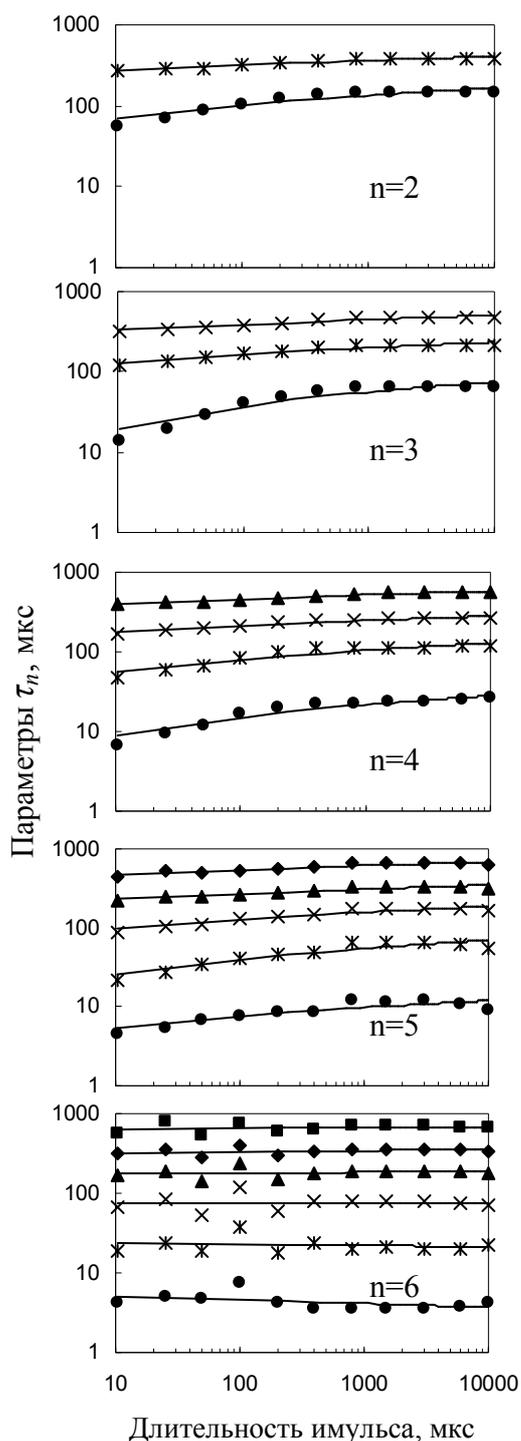


Рис.3. Зависимости полученных в результате регрессии параметров τ_n от длительности возбуждающего импульса (фигуры) и их аппроксимации функциями вида $A\ln(x)+B$ (линии) при $n=2, 3, \dots, 6$.

Из рисунка отчетливо видно, что зависимости имеют направленный характер вплоть до $n=6$, когда аппроксимирующие кривые становятся близки к константам и отклонения τ_n от среднего значения носят явно случайный характер. Таким образом, можно заключить, что минимальное число экспоненциальных составляющих данной кинетики равно 6.

Для выявления структуры полосы ИК-люминесценции висмута (рис. 1,а) был записан спектр с временным разрешением, который представлял собой набор кинетик затухания люминесценции после возбуждения прямоугольным лазерным импульсом длительностью 5 мс, снятых с шагом ≈ 20 нм в диапазоне 1000-1600 нм. Каждая кинетика раскладывалась, используя метод наименьших квадратов, на сумму 6 экспонент, с временами жизни 4, 22, 76, 182, 340, 665 мкс, полученными путем усреднения результатов регрессии для $n=6$ (рис. 3). В результате для каждой кинетики был получен набор интенсивностей I_n элементарных компонент. Далее, зависимости интенсивности каждой временной компоненты от длины волны

аппроксимировались гауссовыми функциями. На рис. 4 показан результат данного разложения. Для наглядности каждая компонента спектра нормирована на единицу и смещена вдоль вертикальной оси. Параметры гауссовых функций для каждой временной компоненты сведены в табл. 1.

№	τ_n	λ_{\max}	I_{\max}	FWHM
1	4	1266	0.9	982
		1293	2.2	884
2	22	1514	0.5	253
		1259	12.4	919
4	182	1252	44.7	843
5	340	1272	33.3	846
6	665	1216	4.6	1065
		1139	1	397

Таблица 1. Параметры гауссовых функций, полученные в результате аппроксимации временных компонент спектра. τ_n – время жизни компоненты, мкс; λ_{\max} – длина волны максимума, нм; I_{\max} – относительная интенсивность; FWHM – полуширина, см^{-1} .

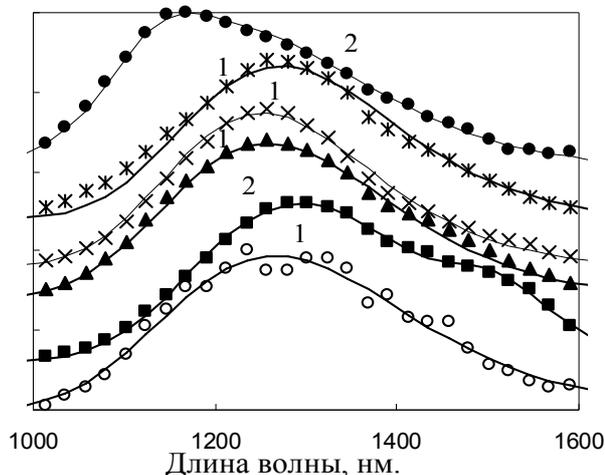


Рис.4. Результат разложения спектра с временным разрешением на 6 компонент с временами жизни (снизу вверх) 4, 22, 76, 182, 340, 665 мкс. Фигурами показан результат обработки экспериментальных данных, линиями – его аппроксимации гауссовыми функциями. Цифры указывают число гауссовых функций для каждой компоненты.

Природа оптических центров ИК-люминесценции висмута к настоящему моменту остается невыясненной и активно обсуждается [1-13]. Наблюдаемые оптические свойства приписываются ионам Bi с различным зарядом [1-4], Bi -кластерам [5], висмутовым димерам [7], молекулам BiO_n [6,11], точечным дефектам [9,12], но, к сожалению, ни одна из предлагаемых моделей не имеет до сих пор убедительного подтверждения. В работе [13] сделано предположение о принадлежности полосы ИК-люминесценции дефектным центрам $\text{Bi}^{2+}\text{-v}$, $\text{Bi}^{2+}\text{-v-Bi}^{3+}$, $\text{v-Bi}^+\text{-v}$ (v – анионная вакансия), в силу большой схожести оптических спектров аналогичным центрам, образованным изоэлектронными ионами таллия и свинца,

которые подробно изучены ранее (см. ссылки в [13]), а так же согласно факту наблюдения ИК-люминесценции при замене Bi на другие p-элементы (Pb, Sb, Sn, Te) в составе стекла [9] и наличие большого числа экспериментальных результатов, показывающих, что ИК-люминесценция обусловлена висмутом в низком валентном состоянии. По сделанным в указанном исследовании оценкам, приблизительные положения максимумов полос люминесценции составляют 1100 нм для $Bi^{2+}-v$, 1300 нм для $Bi^{2+}-v-Bi^{3+}$ и 1450 нм для $v-Bi^{+}-v$. Анализируя результаты нашей работы, можно заметить, что 6 из 8-ми гауссовых компонент, полученных в результате разложения спектрокинетики, имеют близкие между собой параметры (в табл. 1 выделены полужирным курсивом). По аналогии с [13] можно отнести их к димерному центру $Bi^{2+}-v-Bi^{3+}$, тогда как две оставшиеся полосы на 1139 и 1514 нм – к $Bi^{2+}-v$ и $v-Bi^{+}-v$ центрам соответственно. В таком рассмотрении, множественность компонент димерного центра может объясняться большим числом его ориентаций в поле соседних ионов разупорядоченной сетки стекла. В наших предыдущих работах было выявлено одновременное присутствие нескольких разновидностей центров висмута в германатных стеклах различного состава и показано неодинаковое влияние окислительно-восстановительных процессов на различные центры [8,10], что говорит в пользу вышеизложенных предположений, поскольку очевидно, что ионы в разных зарядовых состояниях имеют различную способность к окислению-восстановлению.

В результате данной работы предложена методика определения минимального числа экспоненциальных компонент сложной кинетики затухания люминесценции, основанная на варьировании длительности возбуждающего импульса; с помощью предложенного метода выявлено 6 временных компонент кинетики затухания ИК-люминесценции висмутовых центров с временами жизни 4, 22, 76, 182, 340 и 665 мкс; в спектре люминесценции с временным разрешением выделено 8 гауссовых компонент, 6 из которых имеют максимумы в пределах 1216-1293 нм, полуширины порядка 900 см^{-1} , времена жизни от 4 до 665 мкс и, предположительно, принадлежат дефектному

центру Bi^{2+} - ν - Bi^{3+} , две другие компоненты на 1139 и 1514 нм имеют полуширины 397 и 253см^{-1} , времена жизни 665 и 22 пкс и, вероятно, соответствуют центрам Bi^{2+} - ν и ν - Bi^{3+} .

Литература

1. Y.Fujimoto, M.Nakatsuka, Appl. Phys. Lett., 40, L279-L281 (2001).
2. Y.Fujimoto, M.Nakatsuka, Appl. Phys. Lett, 82, 3325-3326 (2003).
3. Xian-geng Meng, Jian-rong Qiu, Ming-ying Peng, OSA Optics Express, Vol. 13, 5, 1628–1634 (2005).
4. Xian-geng Meng, Jianrong Qiu, Mingying Peng, OSA Optics Express, Vol. 13, 5, 1635–1642 (2005).
5. Mingying Peng, Jianrong Qiu, Danping Chen, Optics Letters, Vol. 30, 18, 2433 – 2435 (2005).
6. Jinjun Ren, Lvyun Yanga, Jianrong Qiu, Solid State Communications, Vol. 140, 38–41 (2006).
7. V.O.Sokolov, V.G.Plotnichenko, E.M.Dianov, Optics Letters, Vol. 33, 13, 1488 – 1490 (2008).
8. А.Г.Аванесов, С.А.Аванесов, А.В.Лебедев, А.В.Саакян, Материалы XIV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 5-11 октября 2008 г., с. 129-133.
9. M.Sharonov, A.Bykov, V.Petricovic, and R. Alfano, Opt. Lett., 33, 2131–2133 (2008).
10. А.Г.Аванесов, М.И.Ватлина, В.А.Исаев, А.В.Лебедев, П.Г.Плаутский, Материалы XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 20-26 сентября 2009 г., с. 176-186.
11. E.F.Kustov, L.I.Bulatov, V.V.Dvoyrin, and V.M.Mashinsky, Opt. Lett. 34, 1549 (2009).
12. M.Yu.Sharonov, A.V.Bykov, and R.R.Alfano, J. Opt. Soc. Am. B, 26, 1435 (2009).
13. Е.М.Дианов, «Квантовая электроника», 40, 4, 283, 2010.

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ МИКРОРАЗМЕРНОГО УРОВНЯ НА СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ В ОБЛАСТИ ПЛАЗМЕННОГО РЕЗОНАНСА

Мальцев А.С.

*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия
asmaltsevua@yandex.ru*

Различного рода дефекты микроразмерного уровня представляют широкий интерес для научных исследований и для практического применения природных и искусственных кристаллов. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований особенностей поведения оптических функций в области плазменного резонанса, наблюдаемого при отражении инфракрасного излучения от поверхности кристалла, содержащего различного рода дефекты. Исследовались анизотропные чистые и легированные донорными (Te) и акцепторной (Sn) примесями монокристаллы висмута (относящиеся к классу полуметаллов) и твердых растворов висмут-сурьма (относящиеся к классу полуметаллов или полупроводников в зависимости от соотношения Bi и Sb). Эти кристаллы относятся к одноосным, группы симметрии R_{3m} , в которых распределение примеси по длине выращиваемого кристалла из расплава в реальных условиях носит сложный характер.

Образцы вырезались из средней части кристаллов (выращены методом зонной перекристаллизации) с помощью электроискровой резки с последующей химической полировкой. Концентрация состава контролировалась на электронно-зондовом микроанализаторе САМЕВАХ [12]. Регистрацию спектров отражения производили на фурье-спектрометрах IFS-113V и ЛАФС-1000 в диапазоне $1000-10\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} в неполяризованном и поляризованном излучениях с ориентацией плоскости поляризации $E\parallel C_3$ и $E\perp C_3$ (C_3 -оптическая ось

кристалла) [2,3,4], в отличие от работ, где исследовалось отражение от изотропной плоскости скола [1].

В результате микронзондовых исследований кристаллов с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 обнаружены дефекты различной природы, в частности, в виде микротрещин и микропериодичности (так называемая зональность второго порядка), вакансии, атомы в междоузлиях, антиструктурные дефекты, границы блоков, концентрационные неоднородности [12]. Кроме того, в работе [6] установлено, что при легировании висмута элементами 4 и 6 групп таблицы Д.И. Менделеева образуются не твердые растворы замещения, а гетероструктуры: полуметаллическая матрица с включениями (кластерами), в состав которых входят атомы вводимых примесей, атомы собственных компонентов, а также соединения между элементами примеси и висмутом.

На рис.1 приведены спектры отражения ИК-излучения образцов при $T=80$ К, имеющие форму, характерную для плазменного отражения.

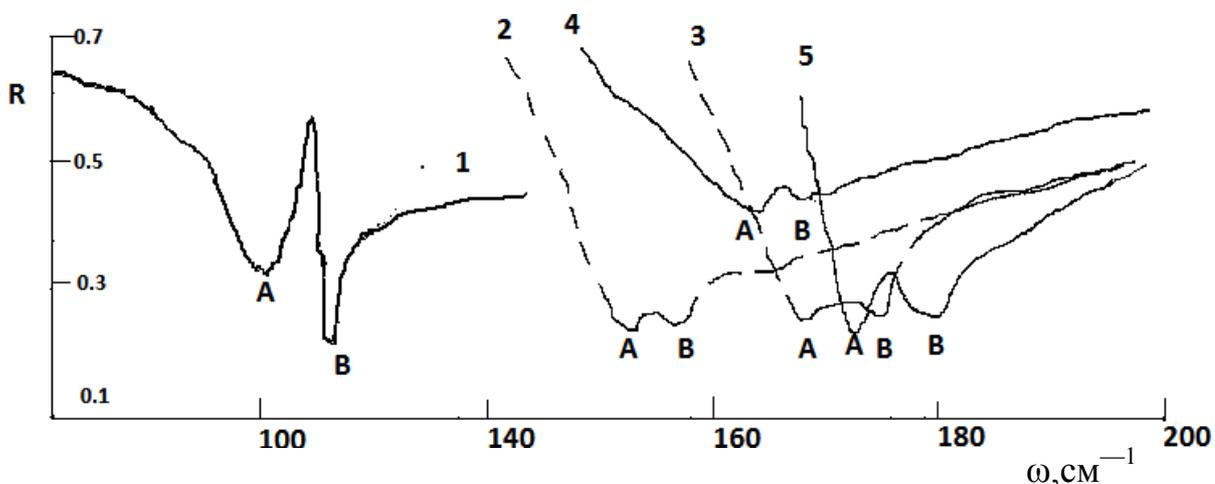


Рис.1. Спектры отражения поляризованного излучения сплавов BiSn при $T=80$ К: 1- $\text{BiSn}_{0.03}$, $E||C_3$; 2 – $\text{Bi}_{0.01}$, $E||C_3$; 3 – $\text{BiSn}_{0.01}$, $E\perp C_3$; 4 – $\text{BiSn}_{0.02}$, $E\perp C_3$; 5 – $\text{BiSn}_{0.02}$, $E||C_3$.

Их особенностью являются дополнительные пики в области плазменного минимума, которые не могут объяснены в рамках классической модели Друде-Лоренца, поляризационными

эффектами, фотон-фононным и плазмон-фононным взаимодействиями.

Для объяснения наблюдаемых эффектов предлагается воспользоваться выводами теории элементарных возбуждений в твердом теле [7], а также результатами работы [8], в которой показано связь удельного динамического сопротивления полупроводникового кристалла с фурье-образом пространственного распределения заряда дефекта.

В общем случае вне зависимости от моделей диэлектрическая функция ε и удельное динамическое сопротивление $\rho(\omega, \gamma)$ связаны соотношением

$$\varepsilon(k=0, \omega, \gamma) = \varepsilon_L + \frac{i}{\omega} \rho(\omega, \gamma)^{-1} \varepsilon_0^{-1} \quad (1)$$

где ε_L – диэлектрическая проницаемость кристалла, определяемая виртуальными переходами на частотах, далеких от области плазменного резонанса; γ – постоянная величина, обратная времени релаксации основных носителей заряда (электронов или (и) дырок); k – импульс, переданный носителем заряда, ε_0 – диэлектрическая постоянная вакуума.

Расчет коэффициента отражения $R(\omega)$ и функции энергетических потерь $Z(\omega)$ электромагнитных волн при нормальном падении луча на поверхность образца основывается на известных формулах

$$R(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) + 1}}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) + 1}} \quad (2)$$

$$Z(\omega) = -\text{Im}(\varepsilon^{-1}) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (3)$$

где ε_1 и ε_2 – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(k=0, \omega, \gamma)$.

В работах [9,10] автором было показано, что введя фурье-образ пространственного распределения заряда дефекта, получается следующее выражение для диэлектрической функции $\varepsilon(\omega, \gamma)$:

$$\varepsilon(\omega, \gamma) = \varepsilon_L \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + \operatorname{Re} Y(\omega) + i \cdot \operatorname{Im} Y(\omega)]} \right] \quad (4)$$

Здесь

$$\operatorname{Re} Y(\omega, \gamma) = \gamma - \frac{F_2(\omega, \gamma)}{\omega} \quad (5)$$

$$\operatorname{Im} Y(\omega, \gamma) = \frac{F_1(\omega, \gamma)}{\omega} \quad (6)$$

$$F(\omega, \gamma) = F_1(\omega, \gamma) + iF_2(\omega, \gamma) \quad (7)$$

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_L \varepsilon_0^m} \quad (8)$$

Из выражения (5) видно, что $Y(\omega)$ представляет собой частотно зависимый коэффициент, характеризующий затухание системы свободных носителей заряда и дефектов и по аналогии с γ его можно назвать коэффициентом затухания системы с дефектами, а формула 8 представляет плазменную частоту свободных носителей заряда. $F(\omega, \gamma)$ как показано в [10] с учетом [7,8] можно представить в виде

$$F(\omega, \gamma) = \frac{\omega_p^2 \varepsilon_L}{(2\pi)^3 n} \int d^3k \frac{k_x^2}{k^2} F(k) \left(\frac{1}{\varepsilon(k, \omega, \gamma)} - \frac{1}{\varepsilon(k, 0, \gamma)} \right), \quad (9)$$

где
$$F(k) = \frac{N |q_f|^2}{ne^2} \quad (10)$$

В формулах 8,9,10 m, n - эффективная масса и концентрация носителей заряда; N - концентрация дефектов; e - заряд электрона (дырки); $q_f(k)$ - фурье-образ пространственного распределения заряда дефекта; $\varepsilon(k, \omega, \gamma)$ - диэлектрическая проницаемость носителей заряда в приближении Линхарда.

В работе проведено моделирование поведения $R(\omega)$, $Z(\omega)$, $\operatorname{Re} Y(\omega)$, $\operatorname{Im} Y(\omega)$ с диэлектрической проницаемостью (4) для следующих типов дефектов: кластеров, слоев (микроразнональности второго порядка), пар ионов.

В модели кластера рассматривался кристалл, легированный однородно примесью с концентрацией атомов фона N_b , в котором атомы примеси дополнительно окружены сферически-симметричной концентрацией ионов N_c с плотностью распределения Гаусса и задавалась плотность концентрации ионов в центре кластера ΔN , средний радиус кластера S , расстояние от центра кластера R . На рис.2 представлены результаты расчета с параметрами, характерными для кристалла висмута.

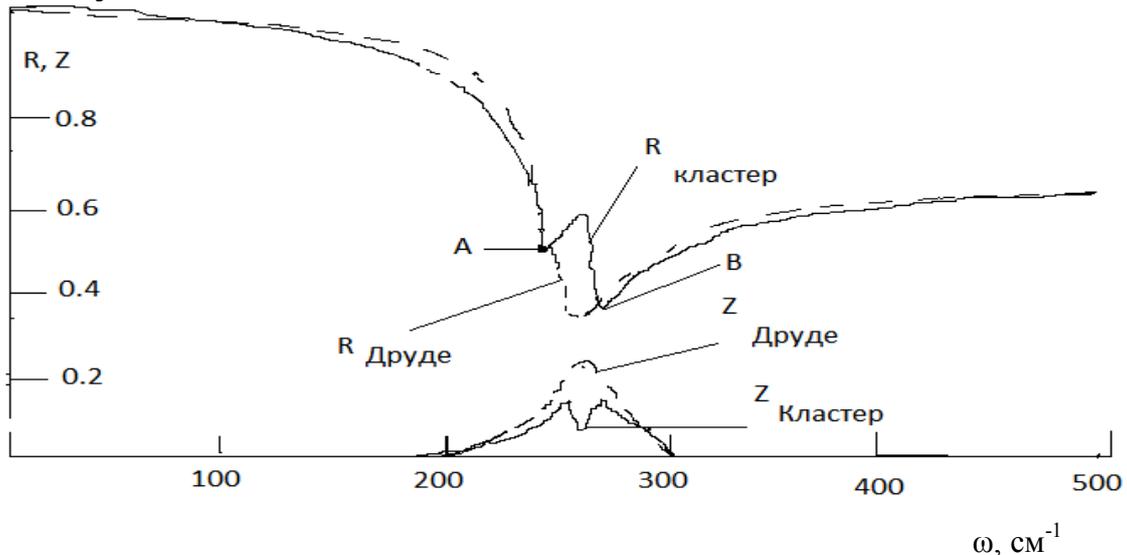


Рис. 2. Коэффициент отражения $R(\omega)$ и функция энергетических потерь $Z(\omega)$, учитывающие взаимодействие ИК-излучения в области плазменных эффектов с электропроводящим кристаллом, имеющим дефекты типа кластера. $n=10^{24} \text{ м}^{-3}$, $m/m_0=0.031$, $\epsilon_L=100$, $S=4 \cdot 10^{-7} \text{ м}^{-3}$, $N_c=10^{18} \text{ м}^{-3}$, $\Delta N=10^{24} \text{ м}^{-3}$.

В модели слоев рассматривался кристалл, содержащий микродефекты в виде слоев (зональный кристалл) с концентрацией слоев N_w и также гауссовым распределением примеси в каждом слое. Для этого задавалась плотность примеси в центре слоя ΔN , средняя толщина слоя S , расстояние от центра слоя x . На рисунке 3 представлены результаты расчета оптических функций для зонального кристалла.

Для сравнения на рисунках 2,3 пунктиром приведены графики оптических функций, соответствующих классической, чисто плазменной диэлектрической функции Друде- Лоренца:

$$\epsilon_{Drude}(\omega, \gamma) = \epsilon_L \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \quad (11)$$

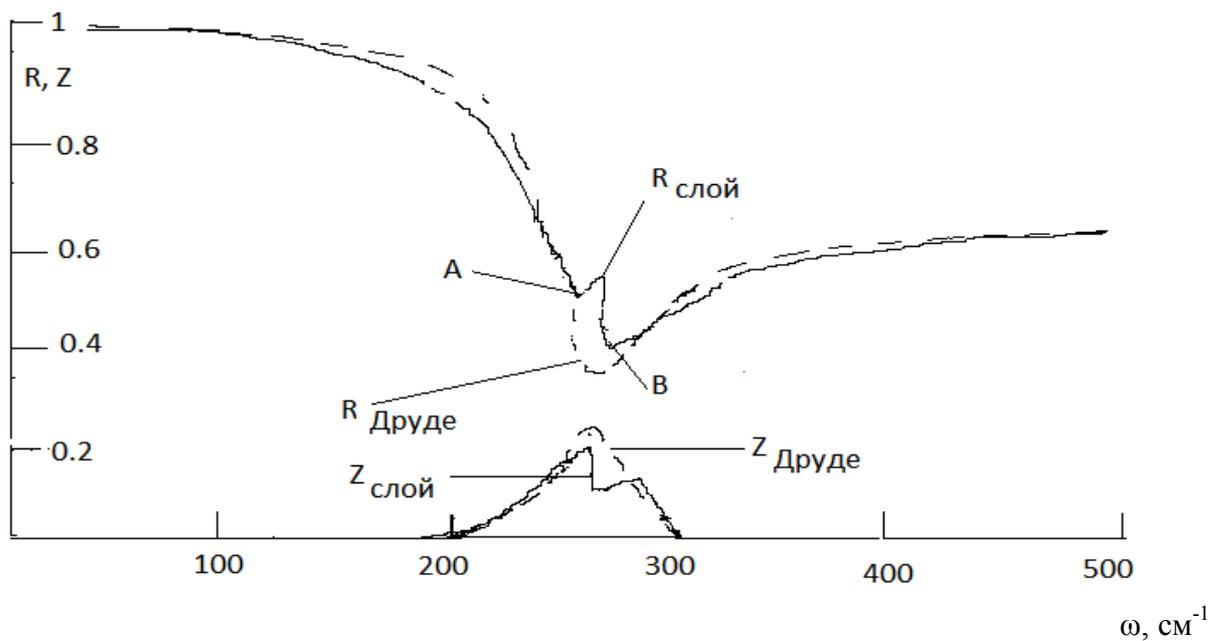


Рис. 3. Коэффициент отражения $R(\omega)$ и функция энергетических потерь $Z(\omega)$, учитывающие взаимодействие ИК-излучения в области плазменных эффектов с электропроводящим кристаллом, имеющим дефекты типа слоев. $n=10^{24} \text{ м}^{-3}$, $m/m_0=0.031$, $\epsilon_L=100$, $S=4 \cdot 10^{-7} \text{ м}$, $N_W=10^6 \text{ м}^{-1}$, $\Delta N=10^{24} \text{ м}^{-3}$.

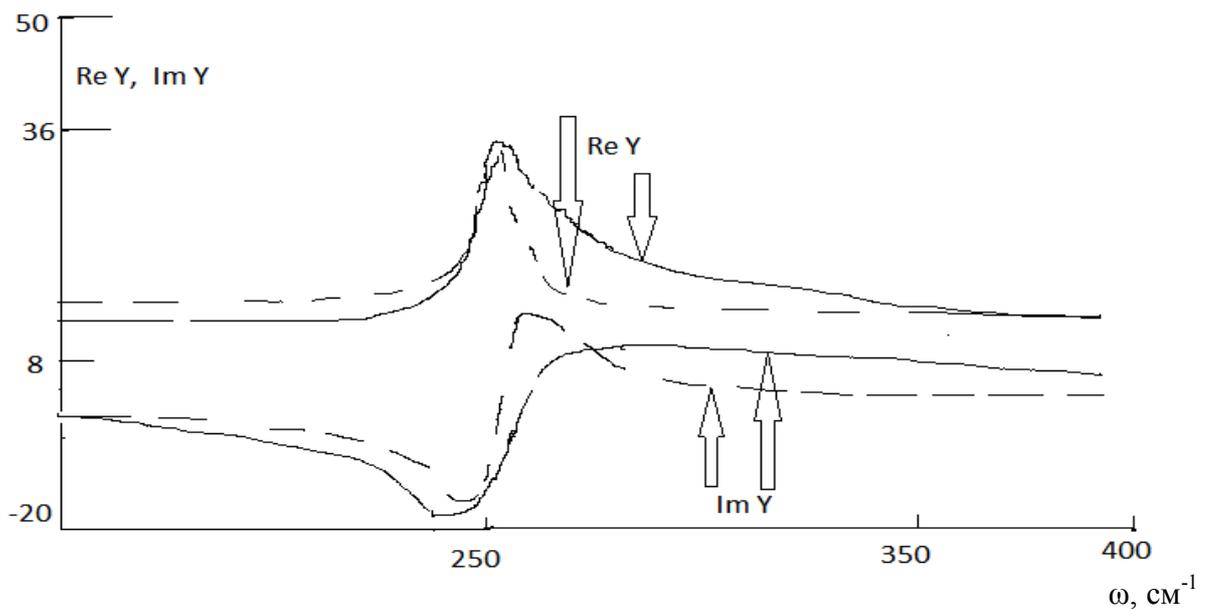


Рис. 4. Действительная и мнимая части коэффициента затухания $Z(\omega)$ в области плазменных эффектов с дефектами типа слоев (сплошная линия) и типа кластеров (штрихованная).

Отметим, что дефекты в виде пары ионов дают частотную зависимость коэффициента отражения и функции диэлектрических потерь, несущественно отличающихся от модели Друде-Лоренца, что указывает на необходимость

максимально точного измерения абсолютного коэффициента отражения. Однако частотная зависимость коэффициента затухания $Y(\omega)$ позволяет достаточно точно идентифицировать дефекты и этого типа.

Из анализа рис. 2 и 3 видно, что положение и форма дополнительных пиков определяется видом дефектов, их концентрацией и линейными размерами. Так, левая граница дополнительного пика (А) для дефекта типа кластера ионов располагается выше правого (В) (рис.2), а для дефектов типа слоев ионов, наоборот (рис .3), как для кристаллов типа висмута. Однако в общем случае их взаиморасположение зависит от значения высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_L . Аналогично, частотные зависимости коэффициентов затухания и функции диэлектрических (энергетических) потерь различны для перечисленных дефектов (рис.4).

Сопоставление расчетных спектров коэффициента отражения с экспериментальными позволяет сделать вывод, что наблюдаемые особенности (расщепление плазменного минимума) не являются случайными. Так, дополнительный пик на плазменной частоте в спектрах (рис.1, кривая 1) связан с дефектами типа кластеров (рис.2), а особенности в спектрах (рис.1, кривые 4,5) указывают на наличие в кристалле дефектов типа слоев (микроразнональности второго порядка) (рис.3). Следовательно, микроразнональность второго порядка возникает не только в процессе роста кристаллов в природных условиях, но и при росте искусственных кристаллов. Это подтверждает верность анализа генезиса зональности второго порядка (построенного на основе теории самоорганизации неравновесных процессов), как следствия нелинейных процессов массопереноса [10].

Поскольку в предлагаемой модели расчета динамического удельного сопротивления, адекватно описывающей экспериментальные результаты как для полуметаллических так и полупроводниковых кристаллов используется диэлектрическая проницаемость носителей заряда в приближении Линхарда, то появление дополнительного пика в области плазменной частоты (расщепление плазменного минимума) объясняется возбуждением продольных плазмонов неоднородности зарядов,

экранирующих дефекты под воздействием электрического поля падающей поперечной электромагнитной волны [9]. Эти плазмоны характеризуются собственным временем релаксации, зависящим от частоты и носящим резонансный характер, что и проявляется в поведении действительной и мнимой части коэффициента затухания в области плазменной частоты электропроводящих кристаллов с дефектами типа слоев, кластеров, пар ионов.

Продольные плазмоны могут существовать только в ограниченном частотном диапазоне [5], а при более высоких частотах они затухают до одночастичных возбуждений. С ростом температуры дополнительный плазменный пик уменьшается за счет расширения одночастичной области и при комнатной температуре становится невидимым и спектр отражения кристаллов может быть описан моделью Друде-Лоренца для поперечных плазмонов. Поскольку подобная температурная зависимость не характерна для межзонных переходов, то исследования температурного поведения коэффициента отражения в области плазменного минимума позволят сделать вывод о причине наблюдения явления расщепления плазменного минимума (межзонные переходы и (или) дефекты микроразмерного уровня).

Таким образом, наблюдаемые экспериментальные значения коэффициента отражения $R(\omega)$ в области плазменного резонанса могут быть достаточно хорошо объяснены в рамках динамической модели $\epsilon(\omega)$ для внутризонных и межзонных переходов и учитывающей эффекты экранирования различного вида дефектов. Следовательно, изучая поведение спектра отражения в области плазменной частоты, можно не только определять фундаментальные характеристики кристалла но и исследовать особенности их тонкой структуры, например, определять тип дефектов, их концентрацию, размеры, распределение по объему кристалла, качество легирования и технологии роста.

Литература

1. Беловолов М.И., Вавилов В.С., Егоров В.Д., Кулаковский В.Д., Известия вузов. Физика. 1976. Т.2. С.5-20.
2. Грабов В.М., Степанов Н.П., Вольф Б.Е., Мальцев А.С., Оптика и спектроскопия. 1990. Т.69. В.1. С. 134-138.
3. Мальцев А.С., Грабов В.М., Кухарский А.А., Оптика и спектроскопия. 1985. Т.58. В.4. С. 927- 929.
4. Мальцев А.С., Трошев С.А., Петровский В.А. Сыктывкарский минералогический сборник. Сыктывкар: Изд-во Института геологии Коми НЦ УрО РАН; Геопринт, 1999. В.28. С. 106-112.
6. Левицкий Ю.Т., Палажченко В.И. Неорганические материалы. 2000. Т. 36. №7. С. 802-804.
7. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердом теле. М. Мир, 1965. 382 с.
8. Gerlach E., Grosse P., Rautenberg M., Senske W. Phys. Status solidi.В. 1976. V.75. P. 535-538.
9. Мальцев А.С., Грабов В.М., Петровский В.А. Минералогическая кристаллография, кристаллогенезис. Сыктывкар: Изд-во Института геологии ФАН СССР, 1990. С. 59-60.
10. Мальцев А.С., Петровский В.А., Трошев С.А., Сухарев А.Е. Доклады Академии Наук. 2002. Т.387. № 3. С. 321-325.
11. Петровский В.А., Трошев С.А., Мальцев А.С. Доклады Академии Наук. 2001. Т.376. № 4. С. 528-531.
12. Петровский В.А., Трошев С.А., Мальцев А.С. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002, № 6. С. 90-99.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДЕФЕКТОВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ КРЕМНИЯ

Онищук С.А.

*Кубанский государственный университет,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

Развитие солнечной энергетики на протяжении всей ее истории является борьбой за компромисс между высокой эффективностью солнечных элементов (СЭ) и низкой их стоимостью. За последние годы технология изготовления СЭ достигла в обоих этих направлениях заметных успехов [1, 2]. Ориентация на удешевление материала для подложек привела к использованию в технологии производства СЭ различных видов поликристаллического кремния. В частности профилированный кремний, выращенный по способу Степанова, занимает прочные позиции в ряду полупроводников, применяемых для изготовления СЭ [3].

Так как замкнутость форм кремниевых многогранников и внутренние упругие напряжения в материале существенно ограничивают возможные способы получения подложек, для их производства из профилированного кремния достаточно давно используется лазерная резка, имеющая определенные преимущества перед другими способами [4-6]. Это и чистота процесса, и его высокая производительность, и возможность автоматизации, а также широкий выбор типов лазерного излучения и режимов его использования. Однако лазерная резка имеет и свои недостатки. По краям подложек образуются дефекты, связанные с термическим воздействием лазерного излучения на материал. Зона разупорядочения кристаллической решетки достигает ширины 1000 мкм, и это может служить одним из возможных источников потерь энергии в СЭ на основе профилированного кремния. Практический и научный интерес представляет выявление изменений свойств кремния при

взаимодействии собственных дефектов кремниевых пластин с образованными при облучении лазером.

Целью данной работы является установление влияния областей разупорядочения, образовавшихся под действием лазерного излучения, на свойства профилированного кремния.

Для экспериментов было использовано излучение нескольких лазерных установок, в том числе CO_2 –лазер с длиной волны излучения 10.6 мкм, режим работы непрерывный, диапазон мощности излучения 450-650 Вт, лазерная установка с длиной волны излучения 1.06 мкм, импульсы с энергией 1 - 10 Дж, длительность импульсов 1 - 4 мс, частота следования импульсов 1 - 20 Гц, лазер, дающий излучение с длиной волны 1.06 мкм, режим свободной генерации, мощность излучения до 200 Вт и лазер, у которого было излучение с длиной волны 1.06 мкм, режим модуляции добротности резонатора, средняя мощность излучения 25 -35 Вт, частота следования импульсов 3 - 50 кГц.

Последний показал наиболее практическую целесообразность применения по качеству реза и производительности, так как был получен сквозной рез со скоростью до 25 мм/с, края реза получались ровные, дефектная зона не превышала 100 мкм. Вследствие этого дальнейшие эксперименты проводились именно с этим лазером.

Излучение с длиной волны 1.06 мкм проникает в кремний на большую глубину и испаряет материал, образуя канавку. Размеры области разупорядочения, образовавшиеся под действием лазерного излучения, напрямую связаны с интенсивностью облучения, которая, в свою очередь, определяет глубину испарения кремния, называемая в технологии глубиной реза. Зависимость глубины канавки в результате обработки лазерным излучением от частоты следования импульсов, представленная на рис. 1, имеет максимум при частоте около 10 кГц.

Было установлено, что с увеличением частоты на низких частотах энергия отдельного импульса меняется незначительно, но заметно растет средняя мощность излучения. Глубина испарения кремния при этом растет приблизительно по кубической зависимости.

При частотах следования импульсов выше 10 кГц средняя мощность излучения меняется мало, но энергия отдельного импульса падает с увеличением частоты. Это связано с предельным уровнем накачки для данного кристалла алюмоиттриевого граната. Глубина реза начинает падать приблизительно по экспоненциальной зависимости.

В диапазоне частот 20 - 50 кГц воздействие отдельных импульсов меняется незначительно, и средняя мощность излучения, поглощаемая кремнием, в этом диапазоне также практически не меняется. При этом глубина канавки не зависит от частоты, и характер реза близок к тому, который получается при работе лазера в режиме свободной генерации.

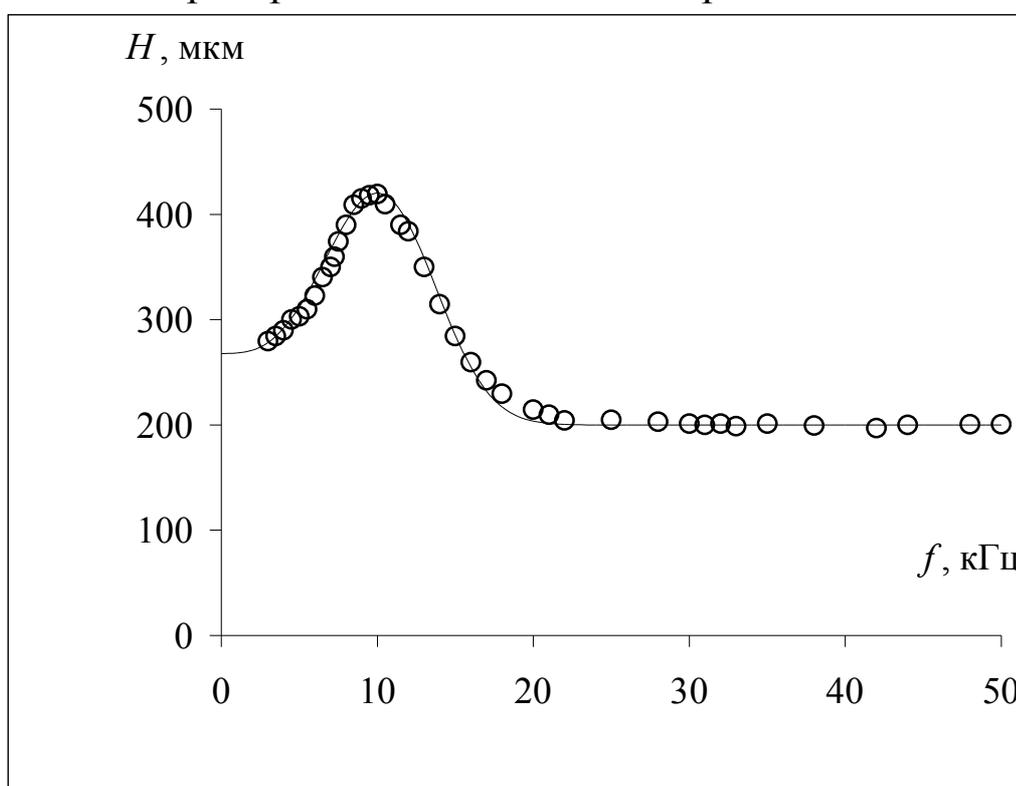


Рис. 1. Зависимость глубины реза кремния от частоты следования импульсов лазерного излучения.

Таким образом, по всей ширине исследуемого диапазона частот глубина испарения кремния является показателем взаимодействия двух конкурирующих процессов: противоположно направленными зависимостями при изменении частоты средней мощности излучения и энергии отдельного импульса.

Зависимость глубины реза от частоты хорошо описывается с помощью применявшейся ранее для моделирования динамики биомедицинских показателей S -функции [7, 8], которая выглядит следующим образом:

$$S = HGe^{1-G} + S_{st},$$

где $G = D^c - u^c + 1$, а $D = u \frac{x-a}{b-a}$.

При $x=a$ и $x=b$ определяется положение экстремумов функции, а величина u позволяет перемещать начальное значение функции выше или ниже стабилизационного уровня S_{st} . Параметр c влияет на форму функции. Параметр $H = M - S_{st}$ задает разницу между экстремумом при $x=b$ и стабилизационным уровнем S_{st} .

На рис. 1 видно, что S -функция хорошо аппроксимирует экспериментальные точки. Параметры S -функции в данном случае имеют следующие значения: $a=0$, $b=10$, $c=3$, $M=420$, $S_{st}=200$, $H=220$, $u=0,955$.

Следует отметить, что предельным уровень накачки зависит от конкретного лазерного кристалла. При использовании в лазере различных кристаллов наблюдается незначительное смещение максимума рассматриваемой зависимости по частоте.

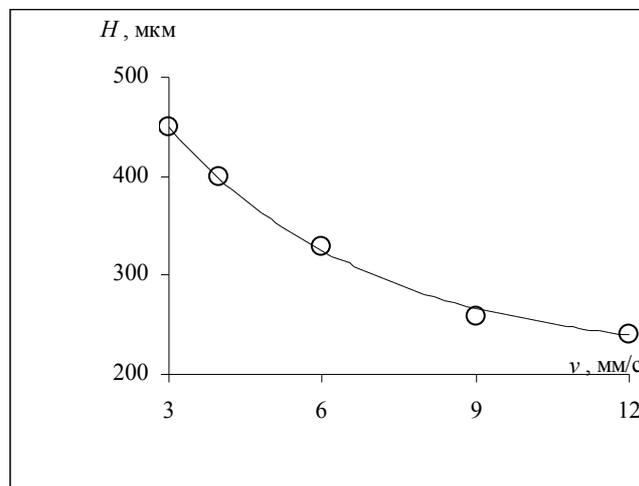


Рис. 2. Зависимость глубины реза кремния от скорости перемещения лазерного пятна.

Для данного диапазона скоростей перемещения лазерного луча световое пятно можно рассматривать как медленно движущееся и имеющее максимум температуры в центре. С изменением скорости меняется площадь перекрытия пятен, а,

следовательно, и глубина реза. При этом зависимость глубины испарения кремния от скорости носит экспоненциальный характер (рис. 2) и хорошо описывается по общей формуле $y = He^{bx} + S$. В данном случае $H=505,4$; $b=-0,26$; $S=217,3$.

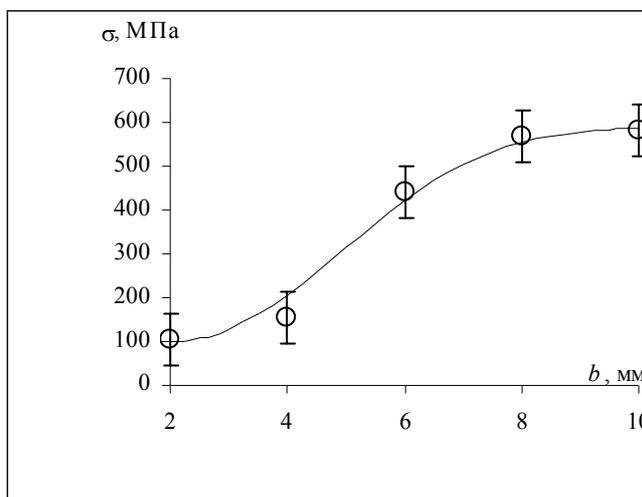


Рис. 3. Зависимость предельного напряжения разрушения от ширины образца кремния.

Нарушения структуры при лазерной обработке можно оценить также по механическим испытаниям образцов методом трехточечного изгиба. Для этой цели из одного кристалла кремния были получены лазерной резкой образцы разной ширины. Чем меньше ширина образца, тем большую его часть занимают разупорядоченные области кремния, образующиеся при лазерной резке.

Зависимость предельного напряжения разрушения образцов от их ширины представлена на рис. 3. Видно, что влияние краевых дефектов на структуру простирается вглубь подложки по крайней мере на несколько миллиметров. Таким образом, следует считать установленным, что при воздействии лазера на кремний образуется дефектная структура, имеющая значительные размеры. Кстати, на рис. 3 экспериментальные точки также аппроксимированы S -функцией со следующими параметрами: $a=-11,4$, $b=2$, $c=4,5$, $M=100$, $S_{st}=590$, $H=-490$, $u=1$.

Полоса дефектов от краев подложки оказывает влияние на электрофизические свойства кремния, но, вероятно, влияние на потери энергии в СЭ оказывает незначительное вследствие большой площади подложек. Следует отметить, что и

применение механической резки не приводит к повышению эффективности СЭ.

Установление влияния областей разупорядочения, образовавшихся под действием лазерного излучения, на свойства профилированного кремния и СЭ на его основе производились следующим образом. На установке ПАОЛЛА [9] на поверхность подложек наносился ряд параллельных канавок глубиной 10-15 мкм и шириной 50-100 мкм с заданным расстоянием между ними. Лазерное пятно фокусировалось на поверхность подложки в пятно диаметром 50-100 мкм, которое перемещалось со скоростью 20-80 мм/с. Такой режим работы лазера позволяет получать маркировочные знаки в виде линий, представляющих собой перекрытые воронки малого диаметра. При этом заметного ухудшения прочностных свойств не наблюдалось.

Обрабатывалась поверхность, которая в СЭ должна была стать лицевой, обрабатывалась поверхность, которая в СЭ должна была стать тыльной, обрабатывались обе поверхности, и одна партия подложек, контрольная, не обрабатывалась. Затем были изготовлены СЭ и измерены их характеристики. Результаты статистической обработки результатов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Влияние лазерной обработки подложек на параметры СЭ.

№	Сторона	d, мм	КПД, %	U _{хх} , мВ	I _{кз} , мА	FF
1	л т	н 0.5	9.0±0.2	509±3	232±7	0,75±0,05
2	л т	0.5 н	7.3±0.3	4770±4	231±3	0,66±0,03
3	л т	0.3 0.5	5.5±0.9	460±10	247±2	0,48±0,09
4	л т	н н	9.0±0.3	509±3	242±5	0,72±0,05

Обработка тыльной стороны подложек, как видно из таблицы, не оказывает заметного влияния на эффективность преобразования солнечной энергии. Этот результат можно связать с взаимодействием двух конкурирующих механизмов. С одной стороны происходит увеличение скорости рекомбинации в приконтактной области, связанное с образованием новых дефектов в результате лазерного воздействия, с другой - геттерирование примесей из объема при высокотемпературных

обработках в процессе получения СЭ [10]. Из этого можно сделать вывод, что либо эти процессы уравнивают друг друга, либо их влияние незначительно.

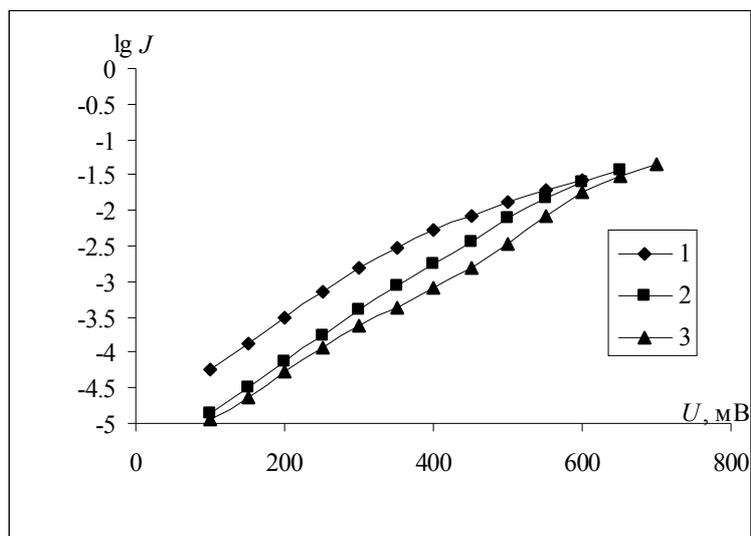


Рис. 4. Темновые ВАХ СЭ с обработанными лазером поверхностями: 1- тыльной, 2 – лицевой, 3 – обеими.

Совершенно другой результат наблюдается при обработке подложек с лицевой стороны. Происходит заметное снижение КПД СЭ, причем тем более сильное, чем меньше расстояние между канавками. В этом случае дефектная зона образуется в области *p-n*-перехода, который изменяет свою конфигурацию в соответствии с формой образовавшегося рельефа поверхности. Теперь оба механизма работают в сторону ухудшения характеристик СЭ, так как геттерирование примесей в области разделения зарядов приводит к дополнительной рекомбинации носителей на примесных центрах. Кроме того, значительно усиливается рекомбинация в области *p-n*-перехода на дефектах, образовавшихся в результате лазерного воздействия. Это объясняет, почему увеличение числа канавок на лицевой стороне и их сближение приводит к дальнейшему снижению КПД СЭ.

Приведенные на рис. 4 прямые темновые ВАХ обработанных СЭ показывают, что лазерная обработка лицевой поверхности подложек приводит к заметному росту плотности тока в области малых напряжений смещения, где наиболее важную роль играют рекомбинационно-генерационная составляющая тока и шунтирующее сопротивление. Происхождение шунтирующих токов связано с такими

механизмами, как поверхностная проводимость вследствие рекомбинационно-генерационного процесса или туннелирования носителей заряда в области перехода при участии содержащихся здесь дефектов, поэтому такое поведение ВАХ говорит о резком возрастании концентрации дефектов в приповерхностной области при лазерном воздействии на полупроводник. При высоких прямых напряжениях смещения обычно преобладает диффузионный ток, вследствие чего должно происходить сближение ВАХ в этой области, что и показывают приведенные на рис. 4 зависимости.

Полученные результаты можно использовать для оптимизации режима лазерной резки профилированных кристаллов и геттерирования подложек СЭ.

Литература

1. Lee J., Lakhminarayan N., Dhungel S.K., Kim K., Yi J. Optimization of fabrication process of high-efficiency and low-cost crystalline silicon solar cells for industrial application. *Solar Energy Material and Solar Cells*. 2009. V.93. P.256-261.
2. Szlufcik J., Agostinelli G., Duerinckx F., Van Kerschaver E., Beaucarne G. Low cost industrial technologies of crystalline silicon solar cells. *Solar Cells*. 2005. P. 89-120.
3. Mackintosh B., Seidi A., Ouellette M., Bathey B., Yates D., Kalejs J. Large silicon crystal hollow-tube growth by the edge-defined film-fed growth (EFG). *Journal of Crystal Growth*. 2006. V.287. P.428-432.
4. Денисов М.И., Онищук С.А., Смирнов Ю.В., Суворов О.Д., Хаит В.Л., Шарая Л.О. К вопросу о разделении профилированных кристаллов кремния. В межвуз. сб.: Кристаллизация и свойства кристаллов. Новочеркасск: Изд. НПИ, 1987. С.129-132.
5. Онищук С.А., Хаит В.Л. Исследование и оптимизация режимов лазерной резки профилированного кремния. Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Перспективы развития и создания единой научно-технической, производственной и эксплуатационной базы Краснодарского края по использованию возобновляемых

источников энергии и проблемы их использования в народном хозяйстве страны". Геленджик, 1988. С.52-53.

6. Масенко Б.П., Онищук С.А., Хаит В.Л., Шарая Л.О., Смирнов Ю.В. Лазерное разделение профилированного кремния на подложки для солнечных элементов. Гелиотехника. 1989. №3. С.9-13.

7. Барановская И.Б., Онищук С.А. Моделирование динамики показателей крови при лечении анемий различного генеза. Врач и информационные технологии. 2008. №2. С.48-54.

8. Бражкина Д.М., Барановская И.Б., Онищук С.А. Модель динамики показателей крови при оценке состояния системы кроветворения при лечении анемий различного генеза. Труды VII Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов «Современное состояние и приоритеты развития фундаментальных наук в регионах». Т.1. Краснодар: Просвещение-Юг, 2010. С.93-95.

9. Масенко Б.П., Онищук С.А., Хаит В.Л. Установка полуавтоматической обработки лучом лазера. ПТЭ. 1989. № 2. С.235.

10. Никитенко Т.С., Онищук С.А., Потеха С.В. Свойства кристаллов кремния после лазерного геттерирования. В межвуз. сб.: Кристаллизация и свойства кристаллов. Новочеркасск: изд. НПИ, 1989. С.99-103

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ И МЕХАНИЗМЫ РЕЛАКСАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КРИСТАЛЛАХ

Мальцев А.С., Грабов В.М.

*Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия.
Российский государственный педагогический университет
им.А.И.Герцена, Санкт-Петербург, Россия.
asmaltsevua@yandex.ru, vmgrabov@yandex.ru*

Аннотация

Произведен расчет диэлектрической проницаемости электропроводящей среды, в которой наряду с возбуждениями плазмы в диэлектрическую проницаемость вносят заметный вклад возбуждения других подсистем, взаимодействующих с возбуждениями плазмы. При этом дополнительные возбуждения могут характеризоваться электрическим дипольным моментом и активно взаимодействовать с электромагнитным полем (носители заряда, участвующие в межзонных переходах, плазмоны носителей заряда дополнительных экстремумов зон, оптические фононы ионных кристаллов), или могут быть «пассивными» возбуждениями (фононы в ковалентных кристаллах). Результаты расчета согласуются с экспериментальными данными по спектрам отражения многих полуметаллов и полупроводников.

Введение

Отклик кристалла $\vec{D}(\omega, \vec{k})$ на внешнее электромагнитное возмущение $\vec{E}(\omega, \vec{k})$ описывается диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega, \vec{k})$, которая в общем случае является комплексной

$$\vec{D}(\omega, \vec{k}) = \varepsilon(\omega, \vec{k}) \cdot \vec{E}(\omega, \vec{k}) \quad \varepsilon(\omega, \vec{k}) = \varepsilon_1(\omega, \vec{k}) + i \cdot \varepsilon_2(\omega, \vec{k}) \quad (1)$$

и характеризует одно из важнейших свойств среды – поляризуемость под действием внешнего электрического поля.

Для однородной среды в оптической области спектра можно пренебречь пространственной дисперсией, так что $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega)$.

В каждом конкретном случае (металл, полупроводник, полуметалл, диэлектрик, плазма и т.п.) рассмотрение диэлектрических свойств проводится на основании конкретной атомно-микроскопической модели вещества. Вместе с тем, общие свойства функции диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ следуют уже из первых принципов. В наиболее общем виде функцию $\varepsilon(\omega)$ записывают следующим образом [1]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \int_0^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt, \quad (2)$$

где $f(t)$ – функция памяти, зависящая от свойств среды.

Непосредственно из формулы (2) следует, что действительная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ является четной, а мнимая часть $\varepsilon_2(\omega)$ – нечетной функцией комплексной переменной ω

$$\varepsilon_1(-\omega) = \varepsilon_1(\omega) \quad \varepsilon_2(-\omega) = -\varepsilon_2(\omega).$$

Затухание электромагнитных колебаний в среде без внешних источников означает, что $\varepsilon_2(\omega)$ всегда больше нуля для действительной частоты $\omega > 0$. Таким образом, в точке $\omega = 0$ функция $\varepsilon_2(\omega)$ меняет знак, проходя через нуль у диэлектриков или через бесконечность (расходимость вида $1/\omega$) у металлов, а значение действительной части диэлектрической проницаемости дает величину статической восприимчивости $\varepsilon_0 = \varepsilon(0)$. Из определения (2) также следует, что при стремлении ω к бесконечности предел функции $\varepsilon(\omega)$ равен 1.

Представляет также интерес исследование поведения мнимой части $\varepsilon^{-1}(\omega)$

$$Z(\omega) = -\text{Im}(\varepsilon^{-1}) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (3)$$

представляющей собой функцию энергетических потерь при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом [8], непосредственно связанной со скоростью производства энтропии в системе.

Величины $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$ связаны с оптическими константами среды, показателем преломления n и коэффициентом поглощения k :

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2(\omega) = 2nk$$

Для экспериментального определения оптических констант ε_1 и ε_2 (или n и k) часто исследуют отражение электромагнитного излучения от поверхности тела. При нормальном падении света на поверхность образца коэффициент отражения R связан с n и k или с ε_1 и ε_2 формулами [2]:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad R(\omega) = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) + 1}}{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \sqrt{2(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}) + 1}}. \quad (4)$$

В полном спектре диэлектрической проницаемости твердого тела обычно можно выделить три основных механизма поляризуемости: ориентационный, ионный, и электронный. Ориентационная (дипольная) поляризуемость возникает у материалов, молекулы которых имеют дипольные моменты в отсутствие внешнего поля и могут изменять свою ориентацию во внешнем электрическом поле. Основная частотная дисперсия такого механизма поляризации приходится обычно на СВЧ область спектра. Ионная поляризуемость связана со смещением заряженных ионов друг относительно друга с характерными частотами, лежащими в инфракрасном диапазоне. Электронная поляризуемость, самая высокочастотная, с областью дисперсии в ультрафиолетовом диапазоне частот, обусловлена смещением электронной оболочки относительно ядра.

Основная особенность электропроводящей среды - существование свободных носителей зарядов (в металлах – электроны, в полупроводниках и полуметаллах - электроны и дырки, в суперионных материалах – ионы).

Если в электропроводящих кристаллах в оптической области преобладающим является вклад плазмы свободных носителей заряда при практически независимом от частоты вкладом остальных подсистем $\varepsilon_\ell = \varepsilon_\infty$, то диэлектрическая проницаемость имеет вид [2]:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\ell \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right) \quad \varepsilon_2 = \varepsilon_\ell \frac{\omega_p^2}{\omega} \left(\frac{\gamma}{\omega^2 + \gamma^2} \right). \quad \omega_p^2 = \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 \varepsilon_l m^*} \quad (3)$$

Если вклад других подсистем кристалла в рассматриваемой оптической области спектра обнаруживает заметную частотную зависимость, но их характерные частоты различаются между собой и существенно отличаются от плазменной частоты, то для диэлектрической проницаемости кристалла удовлетворительным приближением может быть аддитивный подход. Диэлектрическая проницаемость системы определяется как сумма вкладов отдельных подсистем: носителей заряда – свободных электронов и дырок, связанных (валентных) электронов, кристаллической решетки (фононов) [3,4,10].

Целью представленной работы является экспериментальное и теоретическое исследование диэлектрической проницаемости электропроводящей среды, в которой наряду с возбуждениями плазмы в диэлектрическую проницаемость вносят заметный вклад возбуждения других подсистем, взаимодействующих между собой и с возбуждениями плазмы.

Эксперимент

Произведены экспериментальные исследования спектров отражения линейно поляризованного электромагнитного излучения кристаллами висмута и сплавов висмут-сурьма, нелегированными и легированными примесями донорного и акцепторного типов в интервале температур 80 – 300 К [3, 4, 5] с применением инфракрасного Фурье-спектрометра IFS-113 V фирмы Bruker, ФРГ. Анализируются спектры, в которых наблюдаются особенности, отличающие их от простейших спектров, соответствующих классической теории Друде (3) [4]. Наиболее характерными являются спектры отражения кристаллов висмута и сплавов висмут-сурьма, легированных акцепторной примесью олова.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные спектры отражения линейно поляризованного излучения легированных акцепторной примесью олова, кристаллов висмута и сплавов висмут-сурьма от плоскости, содержащей оси C_1 , C_3 или C_2 , C_3 , т. е. при $\vec{k} \perp C_3$, $\vec{E} \parallel C_3$, и $\vec{E} \perp C_3$. [3,4,10].

Как видно из рис. 1, 2, спектральная зависимость $R(\omega)$ существенно отличается от классической, описываемой формулами (3) и характеризуется возмущениями трех типов:

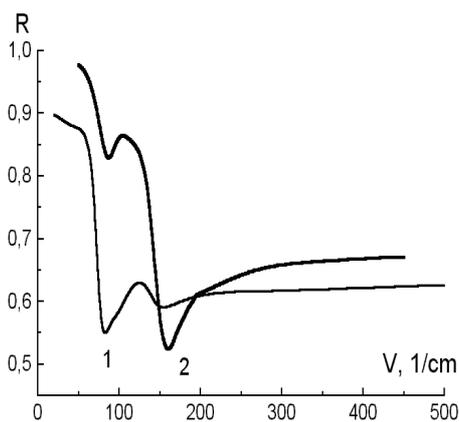


Рис.1. Спектры отражения кристалла $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\langle\text{Sn}_{0.02}\text{at.}\% \rangle$ при $T = 80 \text{ K}$ – 1- $\bar{E} \perp C_3$, 2- $\bar{E} \parallel C_3$, $\bar{k} \perp C_3$.

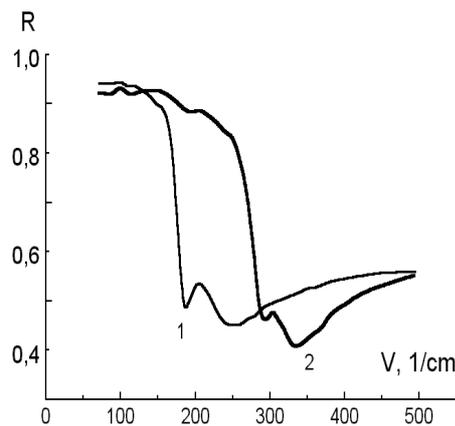


Рис.2. Спектры отражения кристалла $\text{Bi}\langle\text{Sn}_{0.05}\text{at.}\% \rangle$ при $T = 80 \text{ K}$ 1- $\bar{E} \perp C_3$, 2- $\bar{E} \parallel C_3$, $\bar{k} \perp C_3$.

1. Случай, когда возмущение спектров располагается с низкочастотной стороны от плазменного края для обеих плазменных мод.

2. Возмущение расположено между плазменными частотами.

3. Оба спектра деформированы с высокочастотной стороны по отношению к плазменному краю.

Обнаруженные особенности в поведении оптических функций в висмуте и сплавах висмут-сурьма сопровождаются возрастанием затухания плазменных колебаний, рис. 3 [3,4].

В спектрах отражения некоторых кристаллов возникает ситуация, отраженная на рис.1 Как нетрудно видеть, в спектре отражения, полученного в геометрии $\bar{E} \parallel C_3$, наблюдается дополнительный минимум, связанный с плазменным резонансом, который можно наблюдать в условиях $\bar{E} \perp C_3$. И наоборот, в спектре отражения, полученного в геометрии $\bar{E} \perp C_3$, наблюдается минимум, явно связанный с плазменным резонансом для ориентации $\bar{E} \parallel C_3$. Спектры поляризованного излучения в этом случае напоминают спектры неполяризованного излучения [5] и, следовательно, исчезает эффект независимости взаимодействия анизотропной плазмы и поляризованного

электромагнитного излучения [5], что указывает на существование взаимодействия между анизотропными плазменными модами, которое имеет место только в тех кристаллах, в которых анизотропия плазменного отражения недостаточно велика.

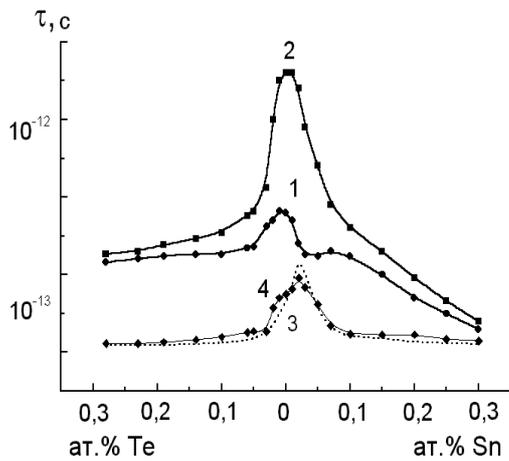


Рис. 3. Величина статического τ_{st} – 1 и оптического τ_{opt} – 2 времени релаксации в монокристаллах $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$ в зависимости от концентрации и типа легирующей примеси при $T=80$ К. Кривая 4 – отношение t_{st}/t_{opt} , кривая 3-модельный расчет.

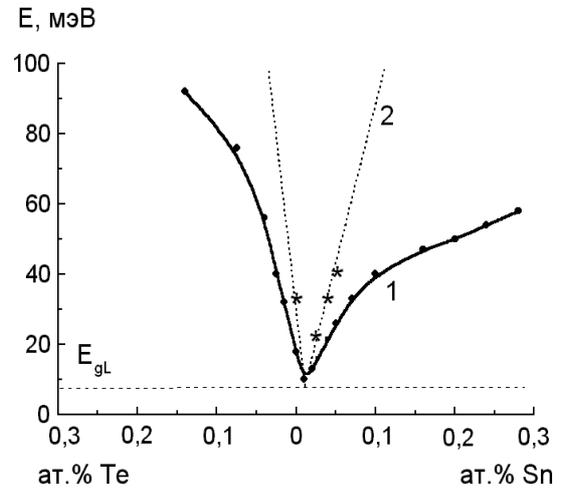


Рис.4. Значения энергии плазменных колебаний в монокристаллах $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$ ($\vec{k} \perp C_3$, $\vec{E} \parallel C_3$, $T = 80$ К) – 1 и энергии межзонных переходов (определенной при моделировании) – 2, от концентрации примеси.

Сравнение энергии плазменных возбуждений свободных носителей заряда с величиной прямого энергетического зазора в L-точке зоны Бриллюэна (рис.4) и энергией продольных оптических фононов, в исследованных кристаллах висмута и висмут-сурьма позволяет утверждать, что особенности в поведении оптических функций, наблюдающиеся в ряде слаболегированных кристаллов, обусловлены сближением энергий элементарных возбуждений в электронном, плазмонном и фононном спектрах.

Моделирование диэлектрической функции

В ходе моделирования экспериментальных спектров отражения в соответствии с выражением $\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \epsilon_{f.c.}(\omega) + \epsilon_{v.c.}(\omega) + \epsilon_{ph}$, учитывающим в аддитивном приближении вклад в формирование диэлектрической функции от удаленных по энергии межзонных переходов - ϵ_{∞} , свободных

носителей заряда - $\varepsilon_{f.c.}(\omega)$, межзонных переходов - $\varepsilon_{v.c.}(\omega)$ и колебаний кристаллической решетки $\varepsilon_{ph}(\omega)$, было показано, что удастся удовлетворительно описать особенности, наблюдающиеся в поведении оптических функций только в том случае, когда резонансные частоты возбуждений электронной и ионной системы сближаются не более чем на $30-50 \text{ см}^{-1}$.

Но в ряде случаев характерные частоты (энергии) элементарных возбуждений различных подсистем (плазмонов, фононов, межзонных переходов и др.) оказываются близкими по величине. В этом случае существенным оказывается взаимодействие указанных элементарных возбуждений и вклад этого взаимодействия в диэлектрическую проницаемость среды.

В данном исследовании предлагается модель диэлектрической проницаемости электропроводящей среды, в которой наряду с основными возбуждениями плазмы в диэлектрическую проницаемость вносят заметный вклад возбуждения других подсистем, взаимодействующих между собой и с возбуждениями плазмы. При этом дополнительные возбуждения могут характеризоваться электрическим дипольным моментом и активно взаимодействовать с электромагнитным полем (носители заряда участвующие в межзонных переходах, плазмоны носителей заряда дополнительных экстремумов зон, оптические фононы ионных кристаллов), или могут быть «пассивными» возбуждениями (фононы в ковалентных кристаллах) [2,6,7,9].

Рассмотрим две взаимодействующие системы носителей заряда. В системе свободных носителей заряда носители характеризуется зарядом q_1 , эффективной массой m_1 , частотой плазменных возбуждений ω_p и коэффициентом затухания γ_1 . В системе связанных носителей заряда носители характеризуется зарядом q_2 , эффективной массой m_2 собственной частотой возбуждений ω_2 и коэффициентом затухания γ_2 . Связь колебательных систем учитывается коэффициентом γ_{12} (через скорость). При этом отклик системы на внешнее гармоническое электромагнитное воздействие может быть описан системой двух

дифференциальных уравнений второго порядка относительно $X_1(t)$ и $X_2(t)$ - смещений зарядов:

$$m_1 \frac{d^2}{dt^2}(X_1) + \gamma_1 m_1 \frac{d}{dt}(X_1) + \gamma_{12} m_1 \frac{d}{dt}(X_1) - \gamma_{12} m_1 \frac{d}{dt}(X_2) = -q_1 E_0 \exp(-i\omega t)$$

$$m_2 \frac{d^2}{dt^2}(X_2) + \gamma_2 m_2 \frac{d}{dt}(X_2) + \gamma_{12} m_2 \frac{d}{dt}(X_2) - \gamma_{12} m_2 \frac{d}{dt}(X_1) + \omega_2 X_2 = -q_2 E_0 \exp(-i\omega t)$$

Формулу для диэлектрической проницаемости можно получить из решения системы на основе определения:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_l - \frac{P(\omega)}{E(\omega) \varepsilon_0}$$

Результаты расчета диэлектрической проницаемости для двух характерных случаев приведены ниже.

1. Существенный вклад вносят плазменные возбуждения двух подсистем носителей заряда с характерными частотами ω_{p1} и ω_{p2} .

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_l \left(1 + \frac{\omega_{p1}^2 (bF - a\omega^2) + \omega_{p2}^2 (bR - a\omega^2) - bL(\omega_a^2 + \omega_b^2)}{a^2 + b^2} \right) \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_l \left(\frac{\omega_{p1}^2 (aF + b\omega^2) + \omega_{p2}^2 (aR + b\omega^2) - aL(\omega_a^2 + \omega_b^2)}{a^2 + b^2} \right) \quad (5)$$

$$\text{В выражениях (3,4)} \quad \omega_{p1}^2 = \frac{N_1 q_1^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_l m_1^*} \quad \omega_{p2}^2 = \frac{N_2 q_2^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_l m_2^*} \quad \omega_a^2 = \omega_{p1}^2 \frac{q_2 m_1^*}{q_1 m_2^*}$$

$$\omega_b^2 = \omega_{p2}^2 \frac{q_1 m_2^*}{q_2 m_1^*}, \quad - \text{ плазменные частоты подсистем носителей}$$

заряда с концентрациями N_1, N_2 , электрическими зарядами q_1, q_2 , эффективными массами m_1^*, m_2^* ;

$$a = \omega^2 (\omega^2 - (\gamma_1 + \gamma_{12})(\gamma_2 + \gamma_{12}) + \gamma_{12}^2) \quad R = -\omega(\gamma_1 + \gamma_{12}) \quad F = -\omega(\gamma_2 + \gamma_{12})$$

$$b = (\omega^3 (\gamma_1 + \gamma_2 + 2\gamma_{12})) \quad L = -\omega\gamma_{12}, \quad \text{Коэффициенты затухания}$$

обратно пропорциональны соответствующим временам

$$\text{релаксации: } \gamma_j = \frac{1}{\tau_j} \quad \gamma_{12} = \frac{1}{\tau_{12}} = \frac{1}{\tau_{21}}.$$

2. Наряду с плазменным возбуждением ω_{p1} существенный вклад вносят «пассивные» возбуждения (колебания решетки) с характерной частотой ω_2

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_l \left(1 + \frac{\omega_{P1}^2 (aT + bF)}{a^2 + b^2} \right) \quad (6)$$

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_l \left(\frac{\omega_{P1}^2 (aF - bT)}{a^2 + b^2} \right) \quad (7)$$

В выражениях (6,7)

$$\omega_{P1}^2 = \frac{N_1 e_1^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_l m_1^*} \quad T = \omega_2^2 - \omega^2 \quad R = -\omega(\gamma_1 + \gamma_{12}) \quad F = -\omega(\gamma_2 + \gamma_{12})$$

$$a = \omega^2 (\omega^2 - \omega_2^2 - (\gamma_1 + \gamma_{12})(\gamma_2 + \gamma_{12}) + \gamma_{12}^2) \quad L = -\omega\gamma_{12}$$

$$b = \omega (\omega^2 (\gamma_1 + \gamma_2 + 2\gamma_{12}) - \omega_2^2 (\gamma_1 + \gamma_{12}))$$

В соответствии с формулами 4-7 проведено моделирование спектров плазменного отражения ряда кристаллов.

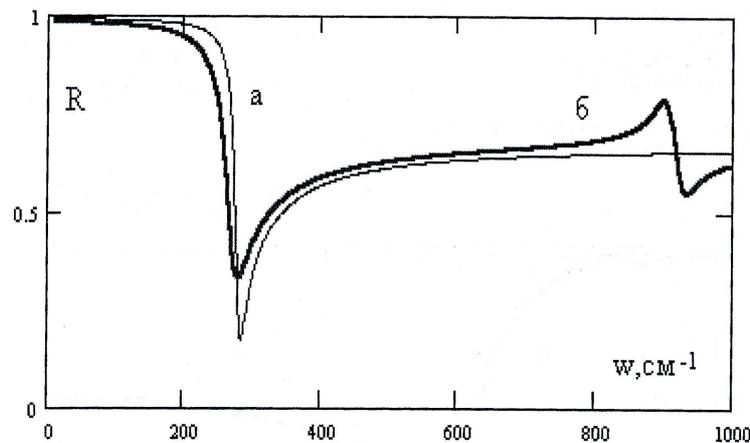


Рис.5. Результаты расчета модельных спектров: а) по функции Друде и б) с учетом взаимодействия с ИК активной модой.

На рис. 5 приведен пример такого моделирования для случая, когда наряду с плазменными возбуждениями в кристалле имеется активная мода с частотой, превышающей плазменную частоту, в сравнении с результатами расчета по простейшей модели Друде (3). Заметным является различие спектров не только в окрестности частоты дополнительного возбуждения, но и в окрестности плазменного минимума. Таким образом, введение параметра взаимодействия γ_{12} может быть ключом к пониманию разницы статического и, так называемого, оптического времени релаксации (определяемого из спектров полученных в области плазменного резонанса), к пониманию механизмов релаксации носителей заряда в электропроводящих кристаллах в поле электромагнитной волны.

Результаты расчета спектров отражения с использованием предлагаемой диэлектрической функции для многих кристаллов Bi, BiSb [3,4,5,10], PbSe и др. [8], включая кристаллы, легированные донорными и акцепторными примесями, хорошо согласуются с экспериментальными спектрами, которые не описываются простейшими соотношениями Друде.

Литература

1. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика, том 8, Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.-620с.
2. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М.: Наука, 1978.- 615 с.
3. Грабов В.М., Кудачин В.В., Мальцев А.С., Степанов Н.П. Диэлектрическая проницаемость висмута и сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$, легированных донорными примесями. Известия вузов. Физика. 1990.- № 1. - С. 76-79.
4. Грабов В.М., Степанов Н.П., Вольф Б.Е., Мальцев А.С. Диэлектрическая функция сплавов висмут-сурьма в дальней ИК области. Оптика и спектроскопия. 1990. Т.69, № 1, С.134-138.
5. Мальцев А.С., Грабов В.М., Кухарский А.А. Особенности спектров плазменного отражения анизотропных кристаллов. Оптика и спектроскопия. 1985, Т.58, № 4, С.927-929.
6. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. М.: Мир, 1982.- 270с.
7. Займан Дж. Современная квантовая теория.- М.: Мир, 1971. - 288с.
8. Оптические свойства полупроводников. Справочник. Сост. В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Котрубяк, В.Г. Литовченко. - Киев: Наукова думка, 1987.- 607 с.
9. Слэтер Дж. Диэлектрики. Полупроводники. Металлы. - М.: Мир, 1969.- 647 с.
10. Степанов Н.П., Грабов В.М. Взаимодействие электромагнитного излучения с кристаллами висмута и сплавов висмут-сурьма в области плазменных эффектов. СПб.: РГПУ им. А.И. Герцена. – 2003. – 169 с.

ЛАЗЕРНЫЙ МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ ЖИДКОСТЕЙ

Евстигнеев В.Л.*, Картуков А.В.**, Меркишин Г.В.**,
Степанов А.С.*.

*ФГУП “НПО Астрофизика”, г. Москва. Волоколамское ш., д.95

**Московский авиационный институт (ГТУ),
г. Москва. Волоколамское ш., д.4.

Экспериментальная установка содержит следующие элементы: лазер (источник лазерного излучения), разделитель на 2 волны (пластина с двумя равными отверстиями), камера, в которой создается среда, отличная от воздушной, капельница (для равномерного ввода жидкости), уголкового отражатель (призма), пластина с узкой щелью, фотоприемник и микроамперметр, регистрирующий измерения.

В качестве источника излучения выбран гелий-неоновый лазер ЛГН-111, который дает излучение с высокой степенью когерентности.

Основные характеристики лазера: длина волны $\lambda = 630$ нм, мощность $P=20$ мВт.

Самый простой способ получить 2 одинаковых волны - разделить одну на две, можно это сделать с помощью малых отверстий в пределах диаметра луча лазера, проделанных в экране (диаметр отверстий равен 1,5 мм).

Один из лучей, выходящих из отверстий, проходит через камеру с исследуемым газом, а второй - в атмосфере. В нашем эксперименте в качестве газа использовались пары бензина, составная часть которых является бензолом, и пары спирта. В начале эксперимента отмечается интерференционная картина при отсутствии газа – рисунке 1.

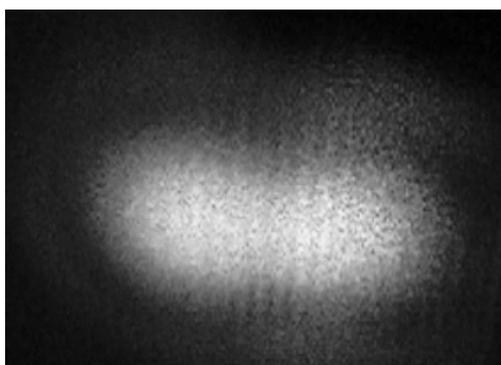


Рисунок 1 - Интерференционная картина при отсутствии воздействия газа.

Затем, с помощью капельницы вводится бензин. Луч, изменивший свою фазу под действием паров бензина, и луч, прошедший атмосферу без изменений, образуют новую интерференционную картину, смещенную относительно первой (рисунке 2). Именно это и позволяет говорить о наличии газа (паров) в среде.

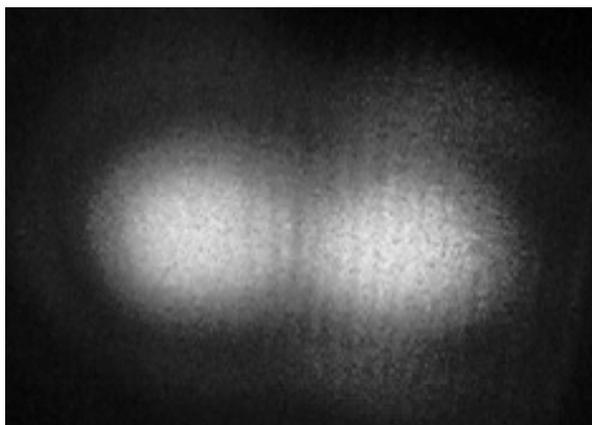


Рисунок 2 - Интерференционная картина при влиянии бензина на луч

Интерференционную картину визуально можно наблюдать на пластине с узким продольным отверстием (щель) (рисунк 3), которая закреплена так, что ее отверстие совпадает с центром фотоприемника.

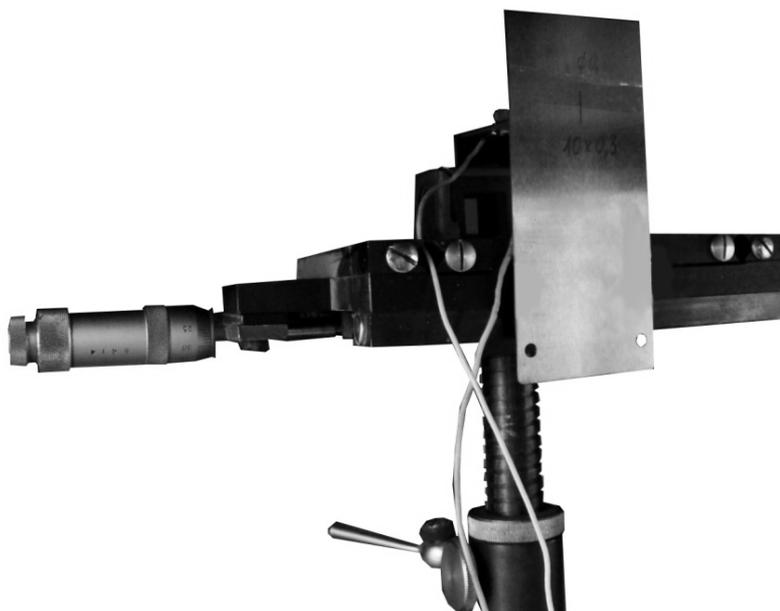


Рисунок 3 - Пластина с узким продольным отверстием (щелью)

Регистрация «портрета жидкости (газа)» производится следующим образом (под «портретом» жидкости понимается зависимость фототока от времени после введения в камеру исследуемой жидкости):

- вводим с помощью капельницы жидкость (в нашем эксперименте используем бензин (Аи92, Аи80));
- после этого интерференционная картина начинает смещаться вдоль горизонтальной оси;
- как следствие смещения начинает меняться ток, который мы наблюдаем на микроамперметре;
- регистрацию величины тока производим через каждые 2 секунды.

Эксперимент №1. Портрет Бензина Аи80.

Помещаем в капельницу бензин Аи80 объемом 2 мл, производим замеры для щели 5x0,5мм (рисунок 4-6).

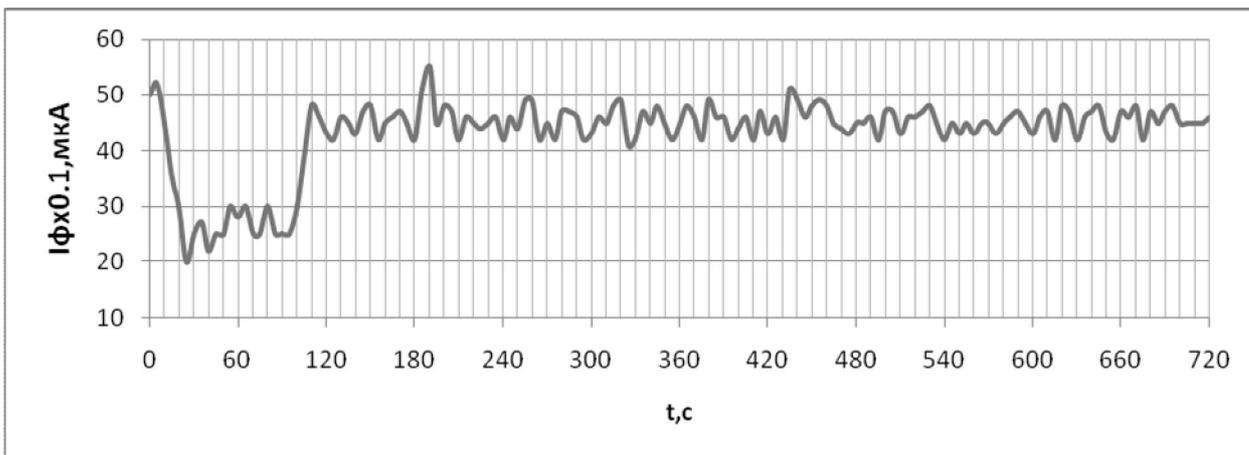


Рисунок 4 - Портрет бензина Аи-80 через щель 5x0.5мм.

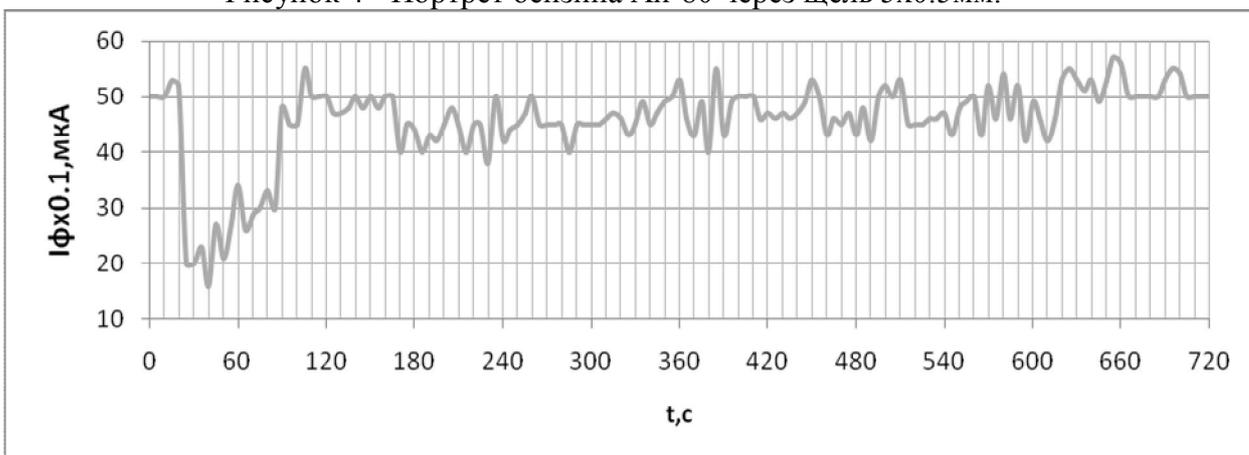


Рисунок 5 - Портрет бензина Аи-80 через щель 5x0.5мм.

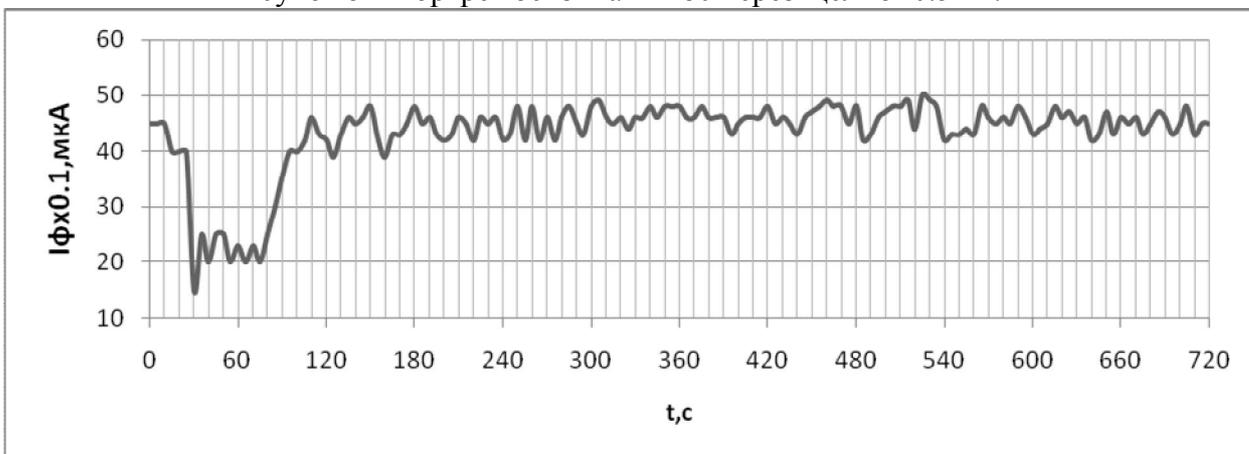


Рисунок 6 - Портрет бензина Аи-80 через щель 5x0.5мм.

Эксперимент №2. Портрет бензина Аи92 (рисунок 7,8).

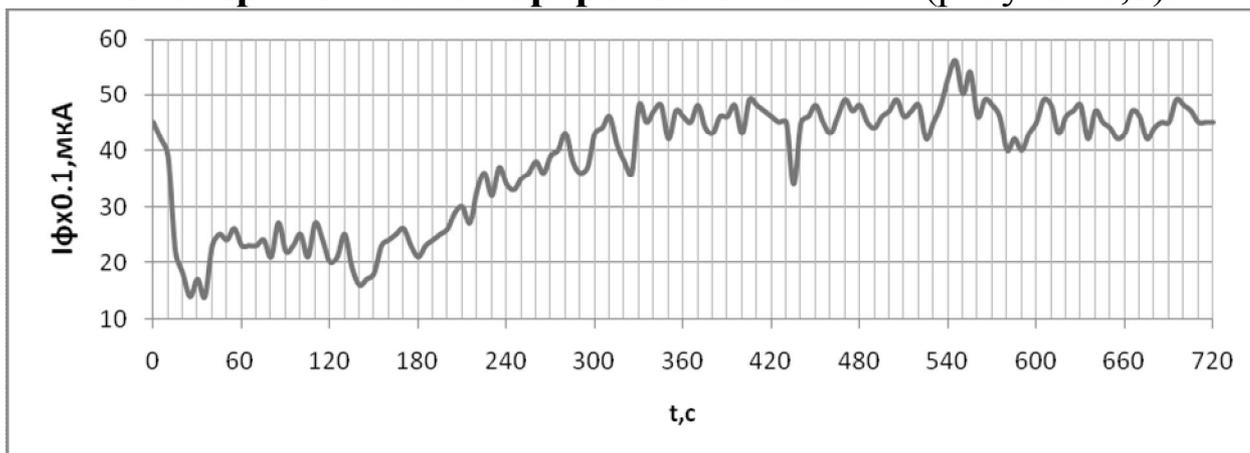


Рисунок 7 - Портрет бензина Аи-92 через щель $5 \times 0.5 \text{ мм}$.

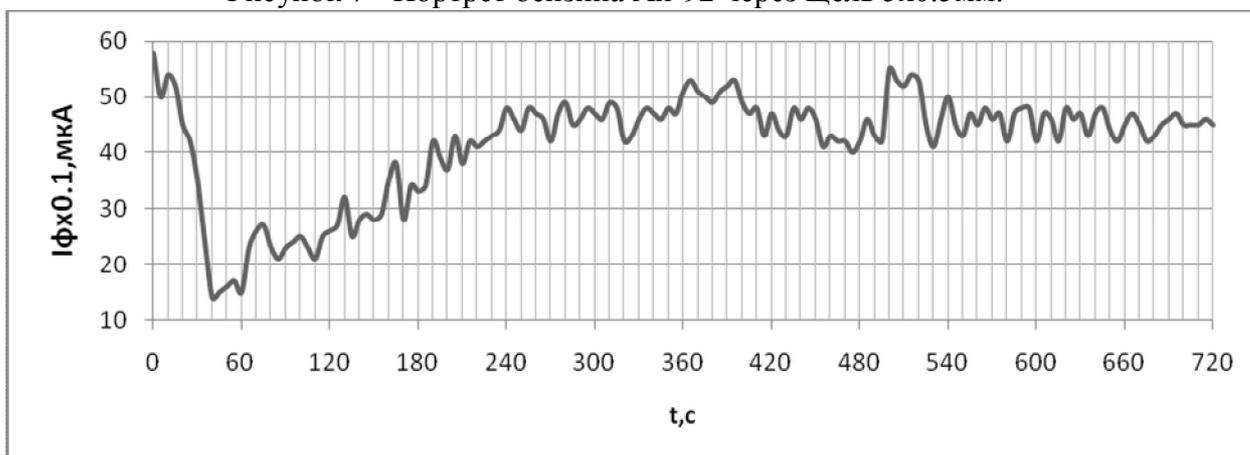


Рисунок 8 - Портрет бензина Аи-92 через щель $5 \times 0.5 \text{ мм}$

Сравнивая портреты различных марок бензина, можно сделать вывод о возможности уверенной идентификации их по виду зависимости фототока от времени. Например, в качестве критерия распознавания можно выбрать длительность интервала времени от момента ввода жидкости до момента возвращения уровня фототока к первоначальному состоянию.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Нануза J.	138
Масзка М.	138
Аванесов С.А.	133
Авдеев А.В.	125
Аветисян Ю.А.	119
Артёмов М.Ю.	3,7
Асатрян Г.Р.	11,87,138
Бадиков В.В.	87
Бадиков Д.В.	87
Баймуратова Ю.И.	136,137
Белевский С.	115
Березний С.Г.	14
Богатов Н.М.	54,90
Важенин В.А.	3,7,11
Ватлина М.И.	59,141
Вашкевич О.В.	18
Вихнин В.С.	138
Гаврилуца А.	115
Гаджиалиева И.В.	107
Голубин М.А.	18
Грабов В.М.	166
Гук А.С.	136,137
Гусева В.Б.	7
Дерябин М.И.	107,111
Добровольская И.В.	111
Евстигнеев В. Л.	136,137,176
Ерина М.В.	18
Загороднев В.Н.	22
Зеленский М.Ю.	37
Ивачев А.Н.	3
Игнатъев Б.В.	59,130,133,141
Исаев В.А.	59,141
Казарян М.А.	136
Картуков А.В.	176
Коваленко А.И.	54
Коваленко М.С.	90
Колеров А.Н.	26,30,42,47
Комаров А.А.	37
Копылов Ю.Л.	37
Кочубей И.В.	68

Кравченко В.Б.	37
Крамущенко Д.Д.	87
Куликова О.	115
Лебедев А.В.	59,133,141
Личкова Н.В.	22
Лузанов В.А.	37
Максимова Т.И.	138
Мальцев А.С.	148,166
Меркишин Г.В.	176
Овчаренко Н.Н.	82
Онищенко Д.В.	26,30,42,47
Онищук С.А.	157
Охримчук А.Г.	22
Плаутский П.Г.	59,133,141
Потапов А.П.	3,7,11
Пухов К.К.	95
Раку А.	115
Рухлов Д.С.	26,30,42,47
Саакян А.В.	59,133,141
Симинел А.	115
Скачков А.Ф.	33
Степанов А.С.	136,137,176
Стоцкая К.В.	136
Сураева Е.Ю.	125
Тищенко А.Б.	107,125
Трифонов Е.Д.	119
Тумаев Е.Н.	68,82
Фазлижанов И.И.	22
Фокин А.В.	7
Ханов С.Г.	54
Храмцов В.А.	87,138
Чукалина Е. П.	52
Шакуров Г.С.	22
Шаповалова А.М.	107,111
Шемет В.В.	37
Шустов В.А.	22

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XVI Всероссийской конференции
КРАСНОДАР, 3 – 9 октября 2010 г.

Научный редактор – В.А. Исаев

Публикуется в авторской редакции
