

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИКЕ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
ФГБОУ ВПО «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
НОЦ КУБГУ «ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ КВАНТОВОЙ И
ОПТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ»

XIX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы конференции

Краснодар 2013

УДК 535.32

Организационный комитет:

Исаев В.А. (*председатель*), Жариков Е.В., Кравченко В.Б., Богатов Н.М.,
Шестаков А.В., Чукалина Е.П., Тумаев Е.Н., Игнатъев Б.В.,
Плаутский П.Г., Аванесов С.А., Лебедев А.В.

Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы
Всероссийской конференции. Краснодар: Кубанский гос. ун-т., 2013. 234
с., 100 экз.

Настоящее издание содержит материалы XIX 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 заведений.

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

УДК 535.32

© ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
университет», 2013 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВЕРХТОНКОЙ СТРУКТУРЫ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ КРИСТАЛЛОВ $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$

Чукалина Е.П.

ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 142190, ул.
Физическая, 5, г.Москва, г.Троицк
echukalina@isan.troitsk.ru

Кристаллы шеелита (CaWO_4) с редкими землями находят свое применение в качестве сцинтилляторов и активных сред лазеров с диодной накачкой. Кроме того, монокристаллы со структурой шеелита являются перспективными нелинейными средами для преобразования длины волны излучения в лазерах с ВКР-сдвигом. Кристаллическая структура вольфрамата кальция принадлежит тетрагональной сингонии (пространственная группа C_{4h}^6). Основной особенностью структуры является наличие изолированных тетраэдров WO_4 . Полиэдр CaO_8 имеет общие вершины с восьмью тетраэдрами WO_4 . Редкоземельные (РЗ) ионы R^{3+} замещают ионы Ca^{2+} , формируя центры с, главным образом, нелокальной зарядовой компенсацией, так что точечная группа позиции кальция (S_4) сохраняется. Ранее энергетический спектр уровней основного терма ^5I иона Ho^{3+} в кристалле CaWO_4 был определен из анализа спектров поглощения и люминесценции, и выполнен расчет по теории кристаллического поля [1]. Но невысокое разрешение не позволило авторам [1] наблюдать сверхтонкую структуру (СТС) в оптических спектрах кристаллов $\text{Ho}:\text{CaWO}_4$. Изучение СТС в настоящее время актуально в связи с перспективой реализации устройств квантовой информатики, в частности, оптической квантовой памяти с использованием трехуровневых лямбда-схем на сверхтонких подуровнях РЗ иона в кристалле.

Методом фурье-спектроскопии высокого разрешения проведено исследование $f-f$ переходов в ионах Ho^{3+} в CaWO_4 . Спектры пропускания ориентированных монокристаллов $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.05, 0.5 и 1 %) в поляризованном свете были зарегистрированы в ИК области спектра ($4000\text{-}14000\text{ см}^{-1}$) при

температурах от комнатной до 5 К с помощью фурье-спектрометра Bruker IFS 125HR и оптического криостата замкнутого цикла Cryomech ST430. Оптические переходы со штарковских уровней основного мультиплета 5I_8 на уровни возбужденных мультиплетов $^5I_{7,6,5,4}$ в ионе Ho^{3+} были исследованы со спектральным разрешением 0.01°см^{-1} . Определены энергии штарковских уровней мультиплетов $^5I_{7,6,5,4}$ в ионе Ho^{3+} в CaWO_4 . Найден штарковский уровень с энергией 3°см^{-1} . Обнаружена хорошо разрешенная сверхтонкая структура спектральных линий. Дублеты Γ_{34} иона Ho^{3+} магнитодипольным сверхтонким взаимодействием расщепляются на восемь дважды вырожденных эквидистантных подуровней ($I(^{165}\text{Ho})=7/2$). Синглетные состояния Γ_1 и Γ_2 электрическим квадрупольным и псевдоквадрупольным сверхтонкими взаимодействиями расщепляются на четыре неэквидистантных подуровня. На Рис.1 приведен пример разрешенной СТС. Полуширина отдельных компонент СТС линии порядка $0.015^\circ\text{см}^{-1}$. СТС линии $\sim 5137^\circ\text{см}^{-1}$ ($\Gamma_{34} \rightarrow \Gamma_2$) носит неэквидистантный характер (интервал СТС изменяется от 0.13 до 0.17°см^{-1}), что обусловлено электрическим квадрупольным и псевдоквадрупольным сверхтонкими взаимодействиями.

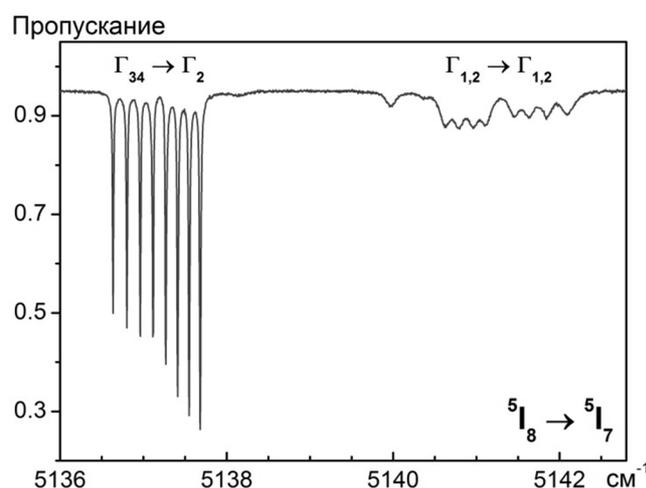


Рис.°1 Спектр пропускания в области перехода $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ в ионе Ho^{3+} в $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ (0.05%) при 5°К.

Количественное описание СТС станет возможно в рамках дальнейшего расчета по теории кристаллического поля на основе полученных спектроскопических данных. Работа поддержана грантом РФФИ No 13-02-01091.

Литература

[1] D.E. Wortman and D. Sanders, *Journal of Chem. Phys.* 53, 1247 (1970).

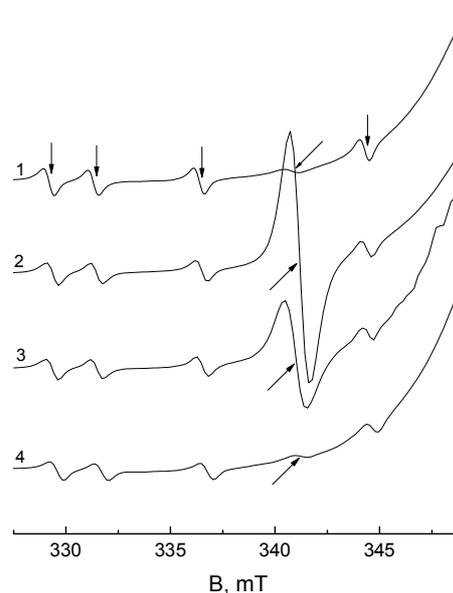
ТРАНСФОРМАЦИЯ ЦЕНТРОВ МЕДИ В КРИСТАЛЛАХ $Pb_5Ge_3O_{11}$, ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНАМИ

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

НИИ физики и прикладной математики Уральского федерального университета, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

Методом парамагнитного резонанса обнаружено, что отжиг кристаллов сегнетоэлектрического германата свинца, легированных железом (0.2 мол. %) или гадолинием (0.1 мол. %), в хлор- или бромсодержащей атмосфере (два часа при 800К) приводит к сильному росту концентрации центров двухзарядной меди (рис. 1-2), содержащейся в образцах как неконтролируемая примесь. Указанные центры Cu^{2+} в легированных медью кристаллах исследованы в [1-3]. Присутствие в кристаллах галогенов детектируется благодаря появлению спектров димерных комплексов $Fe^{3+}-Cl^-$, $Fe^{3+}-Br^-$, $Gd^{3+}-Cl^-$, $Gd^{3+}-Br^-$, ионы галогенов которых располагаются в междуузельных каналах структуры (рис. 3), а парамагнитные ионы локализованы в тригональных

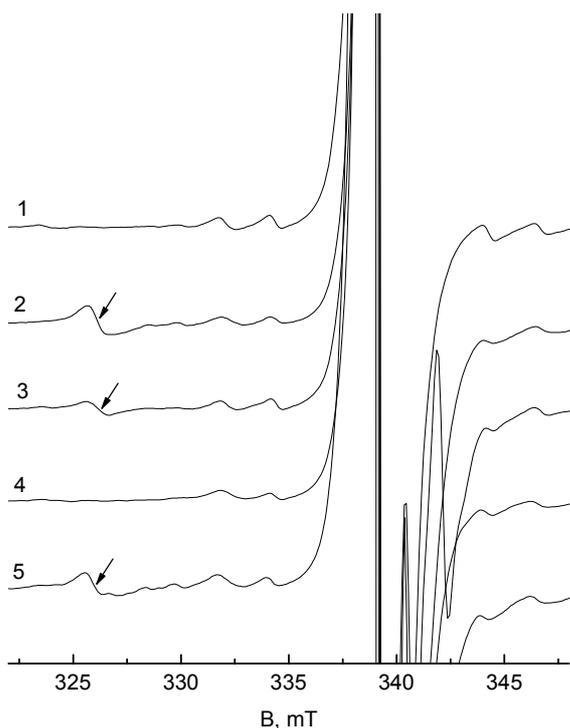
Рис. 1. Участок ЭПР спектра (производная сигналов поглощения) монокристалла $Pb_5Ge_3O_{11}:0.2\%Fe$ на низкополевом крыле интенсивного перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ тригонального центра Fe^{3+} с сигналами Mn^{2+} (вертикальные стрелки) и Cu^{2+} (наклонные стрелки) при $B||C_3$ (B – индукция магнитного поля) и комнатной температуре. 1 - исходный образец, 2 - после отжига с $ZnCl_2$, 3 - после отжига с $CsBr$, 4 – после отжига с тефлоном



позициях свинца [4-6]. Отжиг в атмосфере, содержащей фтор, аналогичного эффекта не вызывает, хотя в спектре появляются димерные центры $Gd^{3+}-F^-$ с ионом фтора в позиции кислорода [7]. Предполагается, что большая часть меди в исходных кристаллах германата свинца входит в немагнитном состоянии (например,

Cu^+) и окисляется при отжиге в хлор- или бромсодержащей атмосфере до Cu^{2+} . При отжиге кристаллов во фторсодержащей атмосфере, ввиду высокой активности фтора, приводящей к вытеснению им кислорода, изменения валентности меди не происходит.

Рис. 2. Фрагмент ЭПР спектра германата свинца с примесью 0.1% гадолиния в окрестности интенсивного перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ тригонального центра Gd^{3+} при $\text{V} \parallel \text{C}_3$ и 300К на частоте 9443МГц. Сигналы Cu^{2+} помечены стрелками, интегральные интенсивности сигнала гадолиния на всех спектрах одинаковы.



интегральные интенсивности сигнала гадолиния на всех спектрах одинаковы. 1 – исходный образец, 2 – отожженный в хлорсодержащей атмосфере, 3 – отожженный с CsBr, 4 - выращенный с примесью 1.0% PbCl_2 , 5 - выращенный с примесью 1.0% PbCl_2 и отожженный с ZnCl_2 . Сигналы средней интенсивности выше перехода гадолиния принадлежат димерным центрам $\text{Gd}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Gd}^{3+}\text{-Br}^-$.

В германате свинца существует два типа (а и б) триклинных центров Cu^{2+} [1-3] с почти одинаковыми ориентациями главных магнитных осей (максимальные значения g-

фактора и параметра сверхтонкого взаимодействия), которые расположены в плоскости $\perp \text{C}_3$ и развернуты на угол $\approx 2^\circ$. а-центр демонстрирует переходы между тремя эквивалентными триклинными конфигурациями. Частота этих переходов растет с повышением температуры, в результате чего выше 350К формируется один тригональный спектр. Спектры трех б-центров, переходящие друг в друга при повороте на $\pm 120^\circ$ вокруг C_3 , остаются неизменными до 500К. Авторы [2] считают, что б-центры являются а-центрами, ассоциированными с неким дефектом, в результате чего одна из трех нецентральных конфигураций становится заметно выгодней.

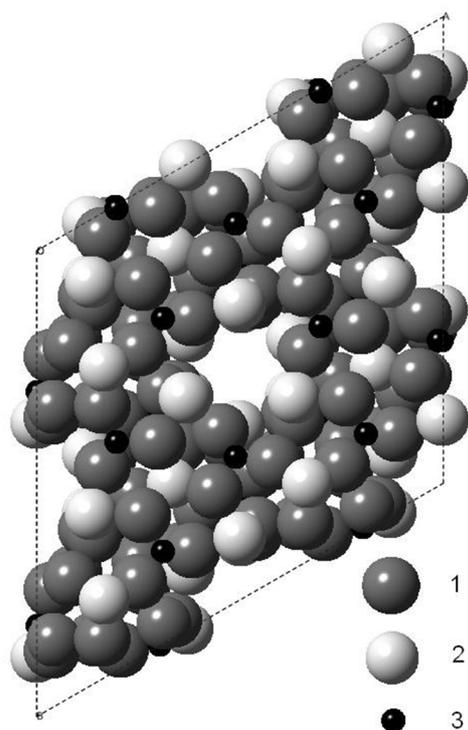


Рис. 3. Вид вдоль оси C_3 на структуру $Pb_5Ge_3O_{11}$, междуузельный канал находится на стыке четырех элементарных ячеек. 1 - ионы кислорода, 2 - ионы свинца, 3 - ионы германия.

Отжиг в присутствии хлора или фтора (но не брома) кристаллов, содержащих медь ($0.06 \div 0.3$ мол.%), приводит к сильному росту интенсивности b -центров относительно a -центров (рис. 4). Последующий отжиг образцов в воздухе возвращает спектры в исходное состояние. Следует отметить, что

существует, по крайней мере, три типа b -центров (b_1, b_2, b_3) имеющих практически одинаковые параметры сверхтонкого взаимодействия A_z , но несколько различные значения g -фактора.

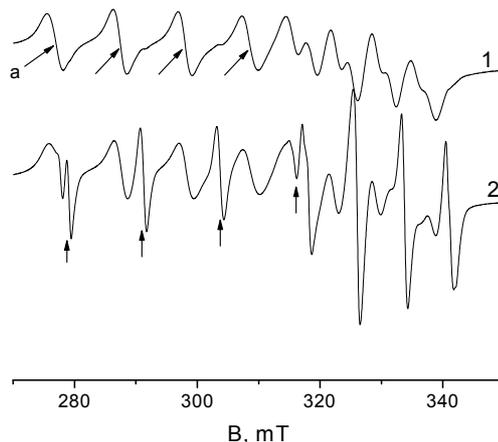


Рис. 4. Фрагмент ЭПР спектра $Pb_5Ge_3O_{11}$: $0.3\%Cu$ при 300К и $B \parallel Z \perp C_3$ (Z - главная ось одного из трех b -центров Cu^{2+}).

Наклонными стрелками отмечены сигналы сверхтонкого квартета a -центра, вертикальными - изотопа ^{63}Cu b -центра. 1 - исходный образец, 2 - отожженный в хлорсодержащей атмосфере. Высокополевые сигналы принадлежат переходам центров, главные оси которых повернуты вокруг C_3 на углы $\pm 120^\circ$.

Параметры спинового гамильтониана b_1 -центров ($g_z \approx 2.37$, $A_z \approx -414$ МГц, 200К) заметно отличаются от величин $g_z = 2.41(1)$, $A_z = -361(3)$ МГц, полученных в [3] для ^{63}Cu a -центра при 200К. Однако близость ориентаций главных магнитных осей допускает возможность локализации иона Cu^{2+} в случае a - и b -центров в одной позиции. Отличие их, как и предполагали авторы [2], состоит в наличии у b -центров близкого дефекта,

приводящего к выгодности одной из трех нецентральных конфигураций. В пользу таких моделей а- и b-центров говорит факт изменения соотношения концентраций а- и b-центров при отжиге с галогенами. Следовательно, в качестве дефекта, стабилизирующего одну нецентральную конфигурацию, может выступать ион галогена в междоузлии пустого канала.

В отличие от триклинных центров Fe^{3+} или Gd^{3+} с локальной зарядовой компенсацией анионами, расположенными в междоузлиях, причиной ассоциации иона Cu^{2+} с галогеном не может быть электростатическое взаимодействие. По-видимому, этой причиной является деформационное взаимодействие, существенно зависящее от типа галогена. Именно указанной зависимостью можно объяснить различное поведение интенсивностей а- и b-центров при отжиге кристаллов в атмосфере, содержащей хлор, фтор или бром. Например, большой ионный радиус Br^- делает энергетически невыгодной его ассоциацию с ионом Cu^{2+} .

Литература

1. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.И. Кроткий, А.П. Потапов, К.М. Стариченко. ФТТ 31, 187 (1989).
2. М.П. Трубицын, S. Waplak, А.С. Ермаков. ФТТ 42, 1303 (2000).
3. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, V.B. Guseva, A.D. Gorlov. Phys. Solid State 49, 660 (2007).
4. В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. ФТТ 29, 409 (1987).
5. V. A. Vazhenin, A. P. Potapov, A. V. Fokin, M. Yu. Artyomov. Physics of the Solid State 54, 2450 (2012).
6. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. ФТТ 55, 2196 (2013).
7. В.А. Важенин, А.Н. Ивачев, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов. ФТТ 53, 1980 (2011).

ЛОКАЛЬНО КОМПЕНСИРОВАННЫЕ ТРИКЛИННЫЕ ЦЕНТРЫ Fe^{3+} В ОТОЖЖЕННОМ ГЕРМАНАТЕ СВИНЦА

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

*НИИ физики и прикладной математики Уральского федерального университета, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: alexander.potapov@usu.ru*

В легированных железом кристаллах германата свинца, отождженных в хлорсодержащей атмосфере, методом парамагнитного резонанса были обнаружены (кроме тригонального центра с большим начальным расщеплением [1]) сигналы трех триклинных комплексов Fe^{3+} -Cl [2] (см. рис. 1). Описать ориентационное поведение спектров ЭПР этих центров (в отличие от [2]) удалось с использованием параметров кристаллического поля только второго ранга в стандартном спиновом гамильтониане (СГ) для электронного спина 5/2, приведенных в табл. 1. Слабые сигналы этих центров наблюдаются и в неотожженных образцах (рис. 1).

Табл. 1. Параметры СГ тригонального и триклинных комплексов Fe^{3+} -Cl в германате свинца, T= 170K, среднеквадратичное отклонение S и параметры в MHz.

	тригональный	C(Cl)-1	C(Cl)-2	C(Cl)-3
b_{20}	-25320(11)	-24233(11)	-25142(15)	-25342(13)
b_{21}		-680(100)	210(100)	-500(100)
b_{22}		416(18)	1025(12)	1072(13)
c_{21}		-20(100)	-200(100)	30(100)
c_{22}		15(18)	-1053(12)	-21(13)
S	63	68	69	75

Проведенное нами исследование образцов германата свинца с железом, но отождженных в бром- и фторсодержащей атмосфере, показало появление новых триклинных комплексов (рис.1).

В кристаллах, отождженных в атмосфере содержащей бром, около интенсивного сигнала тригонального центра появляются

новые сателлиты (спектр с на рис. 1). Эти сателлиты, как и сигналы центров $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$, при уходе от $\mathbf{V} \parallel \text{C}_3$ расщепляются на три компоненты

Логично считать их переходами трех димерных триклинных комплексов $\text{Fe}^{3+}\text{-Br}^-$, ионы брома которых

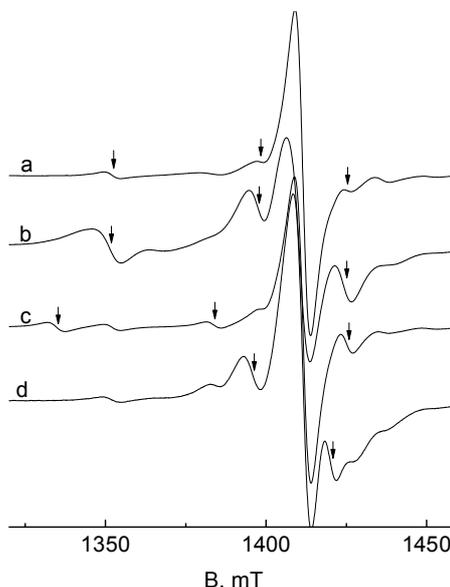


Рис.1. ЭПР спектр района перехода $1/2 \leftrightarrow 3/2$ тригонального центра Fe^{3+} при $\mathbf{V} \parallel \text{C}_3$ и 300К. а – исходный образец, б – после отжига с ZnCl_2 , с - после отжига с CsBr , d – после отжига с тефлоном. Стрелками показаны обсуждаемые сигналы триклинных комплексов.

располагаются в каналах, а парамагнитный ион находится в позиции Pb7 [3]. Величины аксиальных параметров начального расщепления второго ранга этих комплексов и их отличие от b_{20} тригонального центра приведены в табл. 2. Бóльшие в сравнении с комплексами $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$ значения Δb_{20} объясняются заметным увеличением эффективного ионного радиуса зарядокompенсирующего иона галогена.

Табл. 2. Диагональные параметры СГ тригонального и триклинных центров $\text{Fe}^{3+}\text{-Br}^-$ в германате свинца, $T= 300\text{K}$, все параметры в МГц. Δb_{20} - разность параметров b_{20} триклинных и тригонального центров

	тригональный	C(Br)-1	C(Br)-2	C(Br)-3
b_{20}	-24670(20)	-23560	-24240	-24805
Δb_{20}		1110	430	-135

После отжига германата в присутствии тефлона в окрестности перехода тригонального центра Fe^{3+} также возникают несколько интенсивных сигналов (спектр d на рис. 1, см. также рис. 2). Положения двух из них, находящихся по магнитному полю выше сигнала тригонального центра, как показывают температурные измерения, при комнатной температуре практически совпадают (рис. 3).

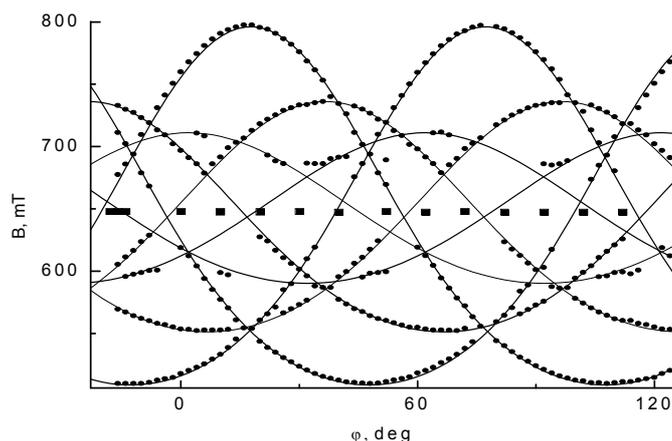


Рис. 2. Азимутальная угловая зависимость ($B \perp C_3$, 170K) положений переходов триклинных комплексов, возникших после отжига с тефлоном. Точки – эксперимент, кривые – расчет. Квадратики - положения сигнала тригонального центра.

Спектры трех интенсивных комплексов, переходы которых на рис. 1 (кривая d) отмечены вертикальными стрелками, были детально исследованы. Фрагмент азимутальной угловой зависимости, с очевидностью свидетельствующий о триклинной симметрии этих центров, приведен на рис. 2.

Результаты оптимизации параметров тонкой структуры только второго ранга в используемом СГ путем минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных частот ЭПР переходов от экспериментальных приведены в табл. 3. Большие величины среднеквадратичного отклонения и погрешностей параметров b_{21} и c_{21} комплекса C(O)-3 обусловлены тем фактом, что в значительной части ориентаций сигналы этого комплекса перекрыты интенсивными переходами тригонального или других триклинных центров (рис. 2).

Табл. 3. Параметры СГ триклинных комплексов Fe^{3+} в германате свинца, отожженном во фторсодержащей атмосфере, $T = 170K$, среднеквадратичное отклонение S и параметры в МГц, n – число экспериментальных полей учтенных в процедуре оптимизации. Δb_{20} - разность параметров b_{20} триклинных и тригонального центров.

	C(O)-1	C(O)-2	C(O)-3
b_{20}	-24983(20)	-25613(20)	-25460(20)
Δb_{20}	337	-293	-140
b_{21}	-210 (250)	-40(300)	-200(900)

b ₂₂	-1534(12)	2013(15)	1021(15)
c ₂₁	400(200)	-1140(240)	150(650)
c ₂₂	-364(15)	1389(12)	67(20)
n	101	113	52
S	70	90	98

По аналогии с комплексами $\text{Fe}^{3+}\text{-Cl}^-$ и $\text{Fe}^{3+}\text{-Br}^-$, комплексы, возникающие при отжиге в атмосфере фтора, можно было бы связать с димерными центрами $\text{Fe}^{3+}\text{-F}^-$. Однако авторы [4] в результате рентгенографических и спектроскопических исследований кристаллов германата свинца, выращенных с примесью фтора, пришли к выводу, что ионы F^- замещают ионы O^{2-} с образованием необходимого количества дефектов по свинцу. В случае легирования образцов фтором из газовой фазы замещаемые ионы кислорода, скорее всего, будут попадать в пустые каналы структуры и частично ассоциироваться с трехзарядным ионом железа. И действительно, в отожженном во фторсодержащей атмосфере германате свинца с гадолинием, обнаружены триклинные комплексы $\text{Gd}^{3+}\text{-F}^-$ [5], отнесенные авторами к димерным центрам с ионами фтора в позиции одного из ближайших ионов O^{2-} . А в работе [6] в тех же кристаллах исследованы комплексы $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$, ионы кислорода которых локализованы в междоузлиях каналов. На наш взгляд нет оснований предполагать, что присутствие в германате свинца трехзарядных ионов железа или гадолиния будет заметно влиять на характер дефектообразования при галогенном легировании.

Основываясь на вышесказанном можно прийти к выводу, что триклинные комплексы C(O)-1, C(O)-2, C(O)-3, появляющиеся после отжига кристаллов германата свинца во фторсодержащей атмосфере, являются димерами $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$, ионы кислорода которых располагаются в междоузельных каналах структуры, а ион Fe^{3+} локализован в позиции Pb7. Последнее утверждение основывается на близости диагональных параметров тонкой структуры тригонального и триклинных центров.

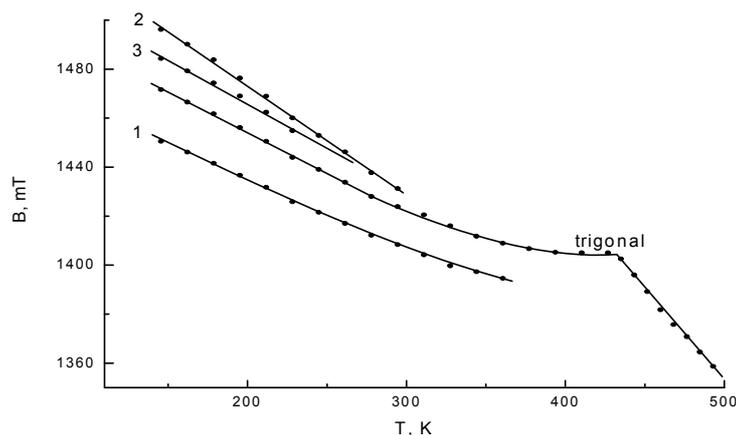


Рис. 3. Температурная зависимость резонансных положений перехода $5 \leftrightarrow 6$ тригонального центра Fe^{3+} и спутников (1-3), возникших после отжига образца с тефлоном. $\mathbf{B} \parallel \text{C}_3$, частота 9450MHz.

Таким образом, все триклинные комплексы ($\text{Fe}^{3+}-\text{Cl}^-$, $\text{Fe}^{3+}-\text{Br}^-$, $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}$), появляющиеся при галогенном легировании, представляют собой ионы Fe^{3+} в тригональной позиции свинца и ассоциированные с ними анионы, локализованные в междоузельном канале структуры германата свинца [3]. Именно эти анионы располагаются на месте пустых каналов германата свинца в родственных соединениях (апатит и назонит). Аналогичные димерные комплексы ($\text{Gd}^{3+}-\text{Cl}^-$, $\text{Gd}^{3+}-\text{Br}^-$, $\text{Gd}^{3+}-\text{O}^{2-}$) были исследованы ранее в кристаллах германата свинца с примесью гадолиния [6-8].

Анализ соотношения величин параметров СГ наблюдаемых комплексов и их температурного поведения (рис. 3) дает основания для обсуждения локализации анионов в междоузельном канале, однако полученные результаты не очень хорошо согласуются друг с другом, скорее всего, из-за невозможности корректного учета релаксации решетки за счет как парамагнитного, так и зарядокомпенсирующего дефектов.

Литература

1. V. A. Vazhenin, A. D. Gorlov, K. M. Zolotareva, A. P. Potapov, A. I. Rokeakh, and Yu. A. Sherstkov, *Sov. Phys. Solid State* 21, 158 (1979).

2. V. A. Vazhenin, A. P. Potapov, A. V. Fokin, M. Yu. Artyomov. *Physics of the Solid State* 54, 2450 (2012).
3. Y. Iwata, H. Koizumi, N. Koyano, I. Shibuya, N. Niizeki. *J. Phys. Soc. Jap.* 35, 314 (1973).
4. A.A. Bush, Yu.N. Venevtsev. *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* 17, 302 (1981).
5. В.А. Важенин, А.Н. Ивачев, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов. *ФТТ* 53, 1980 (2011).
6. В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. *ФТТ* 29, 409 (1987).
7. В.А. Важенин, К.М. Стариченко. *ФТТ* 29, 2530 (1987).
8. В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев. *ФТТ* 30, 1443 (1988).

РОЛЬ ЭФФЕКТОВ ОТДАЧИ В ПРОЦЕССЕ КООПЕРАТИВНОГО РАССЕЙНИЯ СВЕТА БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКИМ КОНДЕНСАТОМ

Аветисян Ю.А.^{1,2}, Васильев Н.А.³, Трифонов Е.Д.³

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

²*Саратовский государственный университет, Россия,
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, телефон (8452)210722*

³*Российский государственный педагогический университет им. А.И.
Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48,
телефон (812)3144885, Email thphys@herzen.spb.ru*

Рассматривается теория кооперативного или сверхизлучательного рассеяния лазерного света от конденсата Бозе-Эйнштейна разреженных атомарных газов. Показано, что интенсивность сверхизлучательного рассеяния кардинально зависит от частотных сдвигов, вызванных импульсами отдачи атомов конденсата, и дано объяснение этому эффекту

В экспериментах [1,2] наблюдалось сверхизлучательное рассеяние лазерного света бозе-эйнштейнновским конденсатом (БЭК). Поскольку в процессе сверхизлучательного рассеяния атомные состояния проявляют когерентные свойства [3], то интенсивность рассеянного света оказывается пропорциональной квадрату полного числа частиц в конденсате. Теоретическая интерпретация этих экспериментов подробно обсуждалась за последние десять лет в ряде работ (см., например [4-16]). Вместе с тем, в последнее время возникла дискуссия в интерпретации этого явления [17-19], что побудило нас к обзору основных теоретических результатов в рассматриваемой области.

В настоящей работе мы представляем полуклассический подход в теории сверхизлучательного рассеяния света на ВЕС и обращаем особое внимание на роль энергетических сдвигов, вызванных импульсами отдачи атомов, определяющих интенсивность рассеяния и нижний предел продолжительности сверхизлучательного импульса. Рассматривается одномерная

модель БЭК и на основании решения уравнений Максвелла-Шредингера для этого случая демонстрируются вышеперечисленные свойства сверхизлучательного рассеяния.

Как известно, Рэлеем было обращено внимание на то, что рассеяние света в однородных средах будет отсутствовать из-за деструктивной интерференции рассеянного, вторичного излучения. Рассеяния света атмосферой он считал следствием эффекта Доплера, вызванного движением молекул воздуха. Мандельштам и Смолуховский для объяснения причины рассеяния предложили учитывать нарушающую интерференцию флуктуации концентрации молекул, что привело к хорошо известному теперь результату: для квазиоднородной атомной среды интенсивность рассеяния есть сумма интенсивностей независимо рассеивающих атомов. В случае БЭК мы имеем рассеяние в пространственно однородной среде. При последовательном квантово-электродинамическом подходе иницирующие рассеяние флуктуации естественным образом учитываются и этого достаточно для возникновения обычного релеевского рассеяния. Но для развития сверхизлучательного рассеяния, помимо условия сохранения фазовой памяти (слабого влияния релаксационных столкновений), оказывается важным проявление эффектов отдачи при многократных возбуждениях атомов. При отсутствии частотных сдвигов, вызванных процессами отдачи, происходило бы интерференционное гашение волн поляризованности и оставалось только обычное некогерентное релеевское рассеяние, интенсивность которого пропорциональна числу атомов конденсата N . Поэтому сверхизлучательное рассеяние с интенсивностью пропорциональной N^2 появляется лишь на интервале времени, превышающем значение обратной энергии отдачи.

Эти свойства сверхизлучательного рассеяния проиллюстрированы нами на одномерной модели БЭК [16]. Освещение БЭК удлиненной формы осуществляется вдоль его оси. Атомы взаимодействуют с двумя модами электромагнитного поля, распространяющимися во встречных направлениях вдоль конденсата. В такой модели рассеяние света в обратном направлении (встречном по отношению к освещающему лучу)

можно интерпретировать как сверхизлучательное отражение. В результате решения соответствующих уравнений Максвелла-Шредингера в приближении медленно меняющихся амплитуд с адиабатически исключенными возбужденными атомными состояниями проанализированы динамика населенностей атомных состояний с различными импульсами поступательного движения, а также динамика и спектр сверхизлучательно рассеянного поля.

Литература

1. S. Inouye, A.P. Chikkatur, D.M. Stamper-Kurt et al., "Superradiant Rayleigh scattering from a Bose-Einstein condensate," *Science* 285, 571-574 (1999).
2. D. Schneble, Y. Torii, M. Boid et al., "The onset of matter-wave amplification in a superradiant Bose-Einstein condensate," *Science* 300, 475-478 (2003).
3. R.H. Dicke, "Coherence in Spontaneous radiation processes," *Phys. Rev.* 93, 99-110 (1954).
4. M.G. Moore, P. Meystre, "Theory of superradiant scattering of laser light from Bose-Einstein condensates," *Phys. Rev. Lett.* 83, 5202-5205 (1999).
5. O.E. Mustecaplioglu, L. You, "Superradiant light scattering from trapped Bose-Einstein condensates," *Phys. Rev. A* 62, 063615-1-12 (2000).
6. N. Piovella, M. Gatelli, R. Bonifacio, "Quantum effects in the collective light scattering by coherent atomic recoil in a Bose-Einstein condensate," *Opt. Commun.* 194, 167-173 (2001).
7. Е.Д. Трифонов, "К теории сверхизлучательного рэлеевского рассеяния света на бозе-эйнштейнновском конденсате," *ЖЭТФ* 120, 1117-1125 (2001).
8. E.D. Trifonov, "Semiclassical theory of super-radiant scattering and amplification in a Bose-Einstein condensate of atomic vapours," *Laser Phys.* 12, 211-216 (2002).
9. Yu.A. Avetisyan, E.D. Trifonov, "Multimode model of superradiant scattering from BEC of dilute gas," *Laser Phys. Lett.* 1, 373-376 (2004).
10. Yu.A. Avetisyan, E.D. Trifonov, "On the theory of the amplification of backwards matter waves in a Bose-Einstein condensate of dilute gas," *Laser Phys. Lett.* 2, 512-515 (2005).
11. O. Zobay, G.M. Nikolopoulos, "Spatial effects in superradiant Rayleigh scattering from Bose-Einstein condensates," *Phys. Rev. A* 73, 013620-1-14 (2006).

12. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, “К теории "обратного" рассеяния света и атомов в бозе-эйнштейновском конденсате разреженного газа,” *Оптика и спектр.* 100, 317-323, (2006).
13. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, “К теории рассеяния света и атомов в бозе-эйнштейновском конденсате разреженного газа,” *ЖЭТФ* 130, 771-783 (2006).
14. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, “Система уравнений Максвелла-Шредингера для задачи о взаимодействии бозе-эйнштейновского конденсата разреженного газа. с электромагнитным полем,” *ЖЭТФ* 133, 495 -504 (2008).
15. Yu. A. Avetisyan, E.D. Trifonov, “The volume superradiant reflection from Bose-Einstein condensate of dilute gas,” *Laser Phys.* 19, 545-546 (2009).
16. Yu. A. Avetisyan, E.D. Trifonov, “Superradiant scattering of light off a dilute Bose-Einstein condensate,” *Phys. Rev. A* 88, 025601-1-3 (2013).
17. W. Ketterle, “Comment on “Electromagnetic wave dynamics in matter-wave superradiant scattering,”” *Phys. Rev Lett.* 106, 118901-1 (2011).
18. L. Deng, M.G. Payne, E.W. Hagley, “Electromagnetic wave dynamics in matter-wave superradiant scattering,” *Phys. Rev Lett.* 104, 050402-1-4 (2010).
19. L.Deng, E.W. Hagley, Q. Cao et al., “Observation of a red-blue detuning asymmetry in matter-wave superradiance”, *Phys. Rev. Lett.* 105, 220404-1-4 (2010).

МЕТОДЫ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В СРЕДЕ С ПОГЛОЩАЮЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Аветисян Ю.А.^{1,2}, Якунин А.Н.^{1,2}, Тучин В.В.^{1,2,3}

¹*Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия, 410028,
Саратов, ул. Рабочая 24,*

(8452)221693, yuaavetisyan@mail.ru, ANYakunin@mail.ru

²*Саратовский государственный университет, Россия, 410012, Саратов,
ул. Астраханская, 83, телефон (8452)210722, tuchinvv@mail.ru*

³*FiDiPro Research Program, University of Oulu, Finland*

Плазмонно-резонансные наночастицы активно используются в современной оптике и биофотонике [1, 2]. Так, в частности, перспективность лечения онкологических заболеваний лазерной гипертермией опухоли, допированной такими частицами [2], обуславливает актуальность разработки прецизионных методов контроля тепловых полей в биоткани. Существенно, что размеры поглощающих частиц и, соответственно, области локализации тепловых источников измеряются десятками нанометров. Необходимость решения задачи одновременно в масштабах макро- (единицы и десятки миллиметров) и микрообластей (доли микрометров) приводит к неприемлемости существующих методов расчета фотоиндуцированного нестационарного температурного поля и требует разработки новых подходов, что и составляет цель настоящей работы.

Анализ кинетики пространственной структуры температурного поля, фотоиндуцированного ансамблем плазмонно-резонансных наночастиц, осуществим на основании решения нестационарного уравнения теплопроводности [3], которое мы запишем в виде

$$c\rho\frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div}\mathbf{J} = Q. \quad (1)$$

Здесь T - температура, t - время, $\mathbf{J} \equiv -k \cdot \operatorname{grad}(T)$ - плотность теплового потока, c, ρ, k - локальные значения удельной теплоемкости, плотности и коэффициента теплопроводности среды, соответственно, $Q = \omega \varepsilon'' |E|^2 / 8\pi$ - усредненная за период оптических колебаний поля интенсивность тепловых

источников, обусловленных поглощением излучения, ω и E - циклическая частота и локальное значение амплитуды электрического поля, ε'' - мнимая часть диэлектрической проницаемости среды.

Существенный интерес представляет анализ кинетики температурного поля, фотоиндуцированного в пространственно протяженной области, содержащей макроскопически большое число наночастиц. Естественно, что в этом случае непосредственное решение уравнения (1) с соответствующими начальным и граничными условиями оказывается весьма затруднительным даже при использовании современных вычислительных средств.

В типичных условиях эксперимента [4] использовались взвеси наночастиц с малым значением концентрации $N_0 \sim 10^9 - 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Тогда, как показало численное моделирование, для оценки кинетики фотоиндуцированного нестационарного температурного поля на поверхности плазмонно-резонансных золотых наночастиц и в окружающей их водной среде допустимо пренебречь скачком теплофизических характеристик (c, ρ, k) на границе этих наночастиц. Физически это соответствует переходу к рассмотрению сплошной однородной субстанции с ансамблем эквивалентных тепловых источников (например, вкраплениями красителя) того же размера, формы и интенсивности, что и фотопоглощающие наночастицы. Тогда, при условии, что область локализации наночастиц расположена в глубине окружающей среды (вдали от ее границ), уравнение (1) имеет известное аналитическое решение [3]:

$$T(\mathbf{r}, t) = T_0 + \int_V d^3\mathbf{r}' \int_0^t dt' \frac{Q(\mathbf{r}'t')}{c\rho[2a\sqrt{\pi(t-t')}]^3} \exp\left[-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^2}{4a^2(t-t')}\right], \quad (2)$$

где V – объем области тепловыделения, $a^2 = k/c\rho$ - коэффициент температуропроводности среды и принято, что начальная температура T_0 пространственно однородна.

Как отмечалось выше, решение (2) удовлетворительно описывает кинетику распределения фотоиндуцированного температурного поля на поверхности плазмонно-резонансных золотых наночастиц и в окружающей их *безграничной* среде.

Кроме того, оно дает *завышенное значение температуры в пределах самих наночастиц*. Соответствующее уточнение осуществимо в рамках двухмасштабного подхода. Суть этого подхода, состоящего из двух этапов, заключается в следующем. Первоначально уравнению (1) усредняется по физически малым объемам, что сохраняет его вид с заменой локальных значений всех величин на усредненные по физически малым объемам и обозначаемым далее чертой над соответствующими величинами ($T \rightarrow \bar{T}$, и т.д.). В результате решения этого уравнения с заданными краевыми условиями (моделирование на макроуровне) находится кинетика пространственного распределения усредненных значений температуры и вектора плотности теплового потока. На втором этапе (моделирование на микроуровне) осуществляется численное решение уравнения теплопроводности (1) в малой окрестности конкретно выбранной наночастицы, а именно, в окружающей эту частицу шаровой области, ограниченной сферой S радиусом $R_0 \sim N_0^{-1/3}$.

Заметим, что в [5] на S использовалось адиабатическое граничное условие, искажающее взаимное тепловое влияние наночастиц. В работе [6] на S предлагалось нестационарное граничное условие, приближенно справедливое только в центральной части макрообласти фактически только шарообразной формы. Более детальный анализ показывает, что эти ограничения снимаются при таком граничном условии:

$$\mathbf{J}|_s = \mathbf{r}_0 \frac{R_0}{3} f + \bar{\mathbf{J}}, \quad (3)$$

где \mathbf{r}_0 - радиальный орт сферической системы координат с началом в центре рассматриваемой наночастицы, а величины $f = \bar{Q} - \bar{c}\rho \partial \bar{T} / \partial t$, $\bar{\mathbf{J}}$ известны из предварительного решения задачи на макроуровне. В результате анализ распределения температурного поля как в пределах самой наночастицы, так и в непосредственной близости от нее осуществим при помощи решения уравнения (1) с граничным условием для плотности теплового потока (3).

Таким образом, в настоящей работе в рамках модели эквивалентных тепловых источников показано, что для разбавленной водной взвеси плазмонно-резонансных золотых наночастиц кинетика фотоиндуцированного температурного поля на поверхности этих наночастиц и в окружающей среде удовлетворительно описывается известным аналитическим выражением. Разработан двухмасштабный подход, позволяющий численно проанализировать кинетику пространственного распределения температурного поля непосредственно в пределах отдельных фотопоглощающих наночастиц и применимый как для импульсного, так и стационарного режимов лазерного облучения.

Литература

1. M.I. Stockman, *Optics express*, 19, 22029 (2011).
2. В.В. Тучин. Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике, (Физматлит, Москва, 2013).
3. В.С. Владимиров. Уравнения математической физики, (Наука, Москва, 1976).
4. G.S. Terentyuk et al., *J. Biomedical Optics*, 14, 021016 (2009).
5. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, *Квант. электроника*, 40, 1081 (2010).
6. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, *Материалы XVIII Всероссийской конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред"*. Краснодар, Россия, 16-22 сентября 2012. С. 223-226.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СИСТЕМАХ $\text{RbNO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$

Гафуров М.М., Алиев А.Р., Рабаданов К.Ш., Ахмедов И.Р., Атаев М.Б.,
Какагасанов М.Г.

*Институт физики им. Х.И.Амирханова ДагНЦ РАН, amilaliev@rambler.ru
Аналитический ЦКП ДагНЦ РАН, rksh83@mail.ru*

Известно [1], что проводимость ионных соединений в большинстве случаев увеличивается при их гетерогенном допировании дисперсным диэлектриком, химически инертным по отношению к ионной соли. Композиционные твердые электролиты типа ионная соль – оксид можно рассматривать как новый класс ионных проводников, обладающих высокой ионной проводимостью. Сочетание высокой проводимости с повышенной механической прочностью, широкие возможности целенаправленного контролирования свойств электролита путем варьирования типа и концентрации добавки делают композиты перспективными для практического использования в реальных электрохимических системах. Рост проводимости при допировании дисперсными оксидами наблюдается практически во всех композитах на основе классических (не суперионных) ионных солей и является общим эффектом, который требует научного объяснения и теоретического обоснования. Имеется ряд обзорных работ, посвященных описанию и анализу явлений ионного переноса в поликристаллических и композиционных твердых электролитах [1], предложен механизм возрастания проводимости за счет поверхностного пространственного заряда. Однако до сих пор остаются невыясненными механизмы атомарного взаимодействия между компонентами на границе фаз, не решены вопросы термодинамической стабильности композитов, недостаточно изучены размерные эффекты, что затрудняет стратегию поиска новых перспективных систем.

Ведущее место в исследованиях структурно-динамических и молекулярно-релаксационных свойств электролитных систем занимает колебательная спектроскопия [2, 3].

Целью настоящей работы является исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) системы $(1-x)\text{RbNO}_3 + (x)\text{Al}_2\text{O}_3$ при различных концентрациях x и температурах. При этом особое внимание уделяется области структурного фазового перехода $\text{IV} \leftrightarrow \text{III}$, который наблюдается при 164°C . В тригональной фазе IV нитрата рубидия (группа симметрии $P3_1$ или $P3_2$, $Z = 9$) нитрат-ионы строго ориентированы [4]. Для фазы III (кубическая решетка, структурный тип CsCl , $Pm\bar{3}m$, $Z = 1$) характерен ориентационный беспорядок. При переходе $\text{IV} \leftrightarrow \text{III}$ наблюдается резкий рост проводимости [4]. Для получения более подробной информации на молекулярном уровне, нами были исследованы спектры КР композитов $(1-x)\text{RbNO}_3 + (x)\text{Al}_2\text{O}_3$. Исследования формы контуров в спектрах внутримолекулярных колебаний дают сведения, необходимые для выяснения механизма и динамики термоактивированных процессов молекулярного разупорядочения в области полиморфных превращений и явлений предплавления в кристаллах, содержащих молекулярные ионы. Эти эффекты, как правило, проявляются в спектрах кристаллов в виде искажения формы контуров невырожденных колебаний или регистрацией дополнительных полос, появление которых невозможно объяснить в рамках традиционных правил отбора для соответствующих колебательных мод.

Для синтеза композиционных электролитов на основе RbNO_3 были взяты нанокристаллические Al_2O_3 с удельной поверхностью $120 \text{ м}^2/\text{г}$. Синтез исследуемых образцов проводился по керамической методике. Дегидратированный при 350°C RbNO_3 тщательно перемешивался с оксидной добавкой. Оксид алюминия прогревался при 400°C в течение 2 часов для дегидратации поверхности. Далее полученные смеси спекались при 350°C в течение 30 минут, быстро охлаждались и запаивались в отдельные ампулы. Для исследования спектров КР солевых систем на КР микроскопе Senterra была использована нагревательная ячейка с диапазоном температур от комнатной до 200°C . Для разделения сложных контуров КР на компоненты использовался программный пакет OPUS 6.0 фирма Brukeroptics.

Полоса $\nu_1(\text{A})$ в спектре КР имеет дополнительный компонент

со стороны меньших волновых чисел, интенсивность которой возрастает по мере, повышения температуры низкотемпературной кристаллической фазы нитрата рубидия. Появление подобных линий не предсказуемо в рамках традиционных правил отбора для кристаллов и объясняется наложением спектра разупорядоченных ионов (повернутых в плоскости вокруг оси C_3 на $30^\circ C$) на спектр упорядоченного кристалла [4]. Высокочастотная компонента $\nu_1^a \sim 1058 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебанию ионов NO_3^- в кристаллической решетке нитрата рубидия, а низкочастотная компонента $\nu_1^b \sim 1055 \text{ см}^{-1}$ – колебанию ориентационно-разупорядоченных нитрат-ионов.

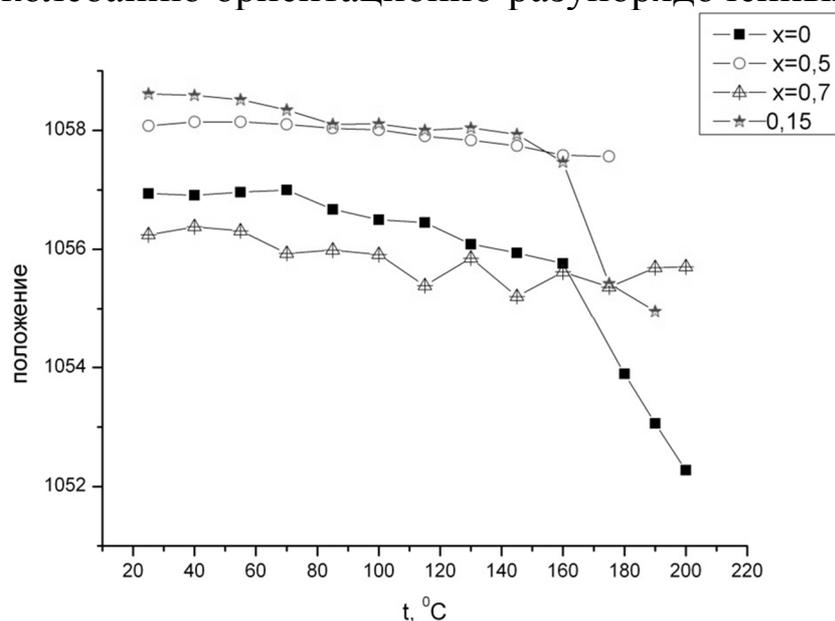


Рис.1. Температурная зависимость частоты колебания нитрат-иона в $(1-x)\text{RbNO}_3+(x)\text{Al}_2\text{O}_3$.

При допировании этой системы нанопорошком оксида алюминия, в полученной гетерофазной системе обнаруживается дополнительная компонента $\nu_1^c \sim 1049 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которой увеличивается по мере увеличения температуры и концентрации Al_2O_3 . Это мы связываем с тем что, как и в гетерофазных нитратных стеклах происходит локализация части нитрат-ионов на поверхности оксида алюминия [2, 3].

С ростом температуры компонента, соответствующая ориентационно-разупорядоченным нитрат-ионам становится даже меньше компоненты, соответствующей ориентационно-упорядоченным нитрат-ионам. Полученные данные свидетельствуют о том, что в гетерогенной системе процессы разупорядочения происходят гораздо интенсивнее, чем в

гомогенном нитрате рубидия. В гомогенном нитрате рубидия и в слабо разбавленной ($x=0.15$) гетерогенной системе положение спектральной полосы резко меняются в точке фазового перехода. В то же время, в сильно разбавленных ($x = 0.5; 0.7$) гетерогенных системах положение спектральной полосы плавно меняются во всем исследованном интервале температур.

Эти данные хорошо согласуются с результатами по электропроводности и ДСК [4]. В слабо разбавленных ($x=0.1, 0.3$) гетерогенных системах наблюдаются скачки электропроводности и термические эффекты при фазовом переходе, а в сильно разбавленной ($x = 0.7$) гетерогенной системе электропроводность меняется плавно и термические эффекты ослабевают.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сильно разбавленная ($x > 0.5$) гетерогенная система ведет себя как некая аморфная стеклообразная система (квазижидкость). Большая концентрация наполнителя нарушает кристаллическую структуру нитрата рубидия. Этим объясняется и увеличение электропроводности в наполненных системах.

Литература

1. А.Б.Ярославцев. Композиционные материалы с ионной проводимостью – от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии, 2009, т. 78, № 11, с. 1094-1112.
2. М.М.Гафуров, В.Д.Присяжный, А.Р.Алиев. Спектры комбинационного рассеяния расплавов систем К, Mg / NO₃ и К, Са / NO₃ – СаF₂ (тв.) при воздействии импульсного электрического разряда // Украинский химический журнал, 1993, т. 59, № 10, с. 1015-1019.
3. М.М.Gafurov, A.R.Aliev, M.B.Ataev, K.Sh.Rabadanov. The peculiarities of spectral manifestations of high-voltage electric discharge in different phase states of ion systems // Spectrochimica Acta Part A, 2013, v. 114, p. 563-568.
4. N.F.Uvarov, P.Vanek, Yu.I.Yuzyuk, V.Zelezny, V.Studnicka, B.B.Bokhonov, V.E.Dulepov, J.Petzelt. Properties of rubidium nitrate in ion-conducting RbNO₃ – Al₂O₃ nanocomposites // Solid State Ionics, 1996, v. 90, p. 201-207.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ВТОРИЧНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

Богатов Н.М., Коваленко М.С.

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, bogatov@phys.kubsu.ru*

Кремниевые электронные приборы используются в условиях повышенного воздействия ионизирующих излучений. Образование радиационных дефектов влияет на физику и параметры данных приборов и является одной из причин деградации параметров кремния в этих условиях [1 – 4].

Радиационные дефекты в кремнии обладают электрической и рекомбинационной активностью. Увеличение их концентрации изменяет концентрацию и время жизни электронов и дырок, поэтому изменяются электрические характеристики *n-p*-переходов в процессе работы устройства. Изучение процесса формирования радиационных дефектов является актуальной проблемой физики и техники полупроводников.

Цель работы – расчет и анализ зависимости от температуры концентрации вторичных радиационных дефектов, образовавшихся в кремнии в результате облучения потоком ионизирующих частиц.

Расчет концентрации вторичных радиационных дефектов в кремнии *p*-типа проводимости

Рассчитаны с помощью модели [5, 6] зависимости концентраций вторичных радиационных дефектов (ВРД) А-, К-центров, комплексов SiВ, дивакансий в кремнии *p*-типа от температуры облучения протонами и электронами. Начальные концентрации атомов бора $N_{B0} = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, кислорода $N_{O0} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, углерода $N_{C0} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, энергия протонов $E_p = 25 \text{ МэВ}$ (рис. 1, рис. 2), электронов $E_e = 4 \text{ МэВ}$ (рис. 3, рис. 4), флюенс $\Phi = 10^{12} \text{ см}^{-2}$. При постоянном флюенсе плотности концентраций ВРД не зависят от времени облучения t_Φ .

Увеличение температуры облучения приводит к росту концентраций ВРД. Зависимость концентраций ВРД от температуры облучения сильно выражена в интервале [200; 400] К. При температуре облучения от 80 до 200 К концентрация ВРД изменяется незначительно.

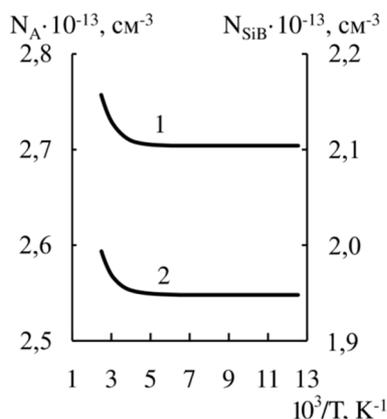


Рис.1. Температурные зависимости концентраций ВРД в p-Si при $E_p = 25$ МэВ:
1 – N_A , 2 – N_{SiB}

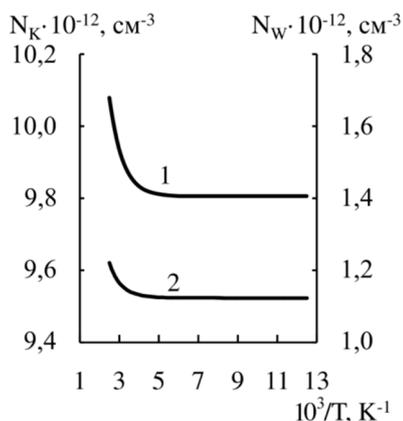


Рис. 2. Температурные зависимости концентраций ВРД в p-Si при $E_p = 25$ МэВ:
1 – N_K , 2 – N_W

В p-кремнии начальная концентрация фосфора равна нулю, поэтому концентрация E-центров, в образовании которых участвует фосфор $N_E = 0$. Соотношение концентраций ВРД в рассматриваемом материале: $N_A > N_{SiB} > N_K > N_W$. Это соотношение обусловлено тем, что в p-кремнии без примесей фосфора вакансии участвуют в реакциях образования A-центров, а междоузельный кремний – в реакциях образования K-центров и комплексов SiB. В рассматриваемом случае начальная концентрация междоузельного кислорода много больше начальной концентрации бора (примесей замещения), поэтому $N_A > N_{SiB}$. Междоузельный кремний Si_I может вступить во взаимодействие с узельными атомами C_S и V_S . Более вероятной является реакция с образованием комплекса SiB, поэтому при заданных начальных значениях концентрации примесей $N_{SiB} > N_K$.

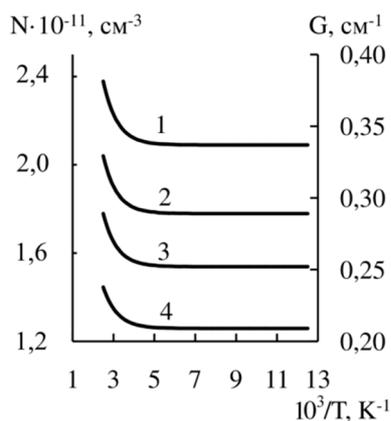


Рис. 3. Температурные зависимости концентраций ВРД и скоростей генерации ПРД в p-Si при $E_e = 4$ МэВ: 1 – N_A , 2 – N_{SiB} , 3 – G_{Si} , 4 – G_V

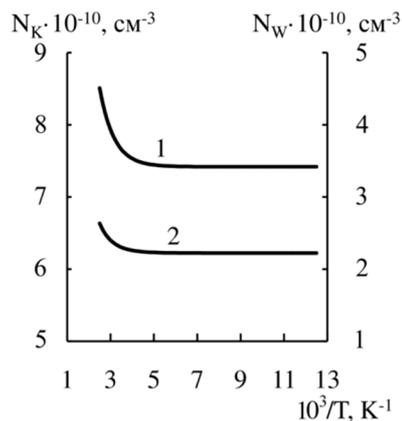


Рис. 4. Температурные зависимости концентраций ВРД в p-Si при $E_e = 4$ МэВ: 1 – N_K , 2 – N_W

Расчёт зависимостей концентрации ВРД от начальной концентрации бора N_{B0} показывает, что с увеличением N_{B0} концентрация N_{SiB} растёт, а N_K снижается. Уменьшение концентрации кислородосодержащих К-центров сопровождается увеличением концентрации кислородосодержащих А-центров, так как возрастает вероятность взаимодействия V и O_I .

На рис. 3 приведены для сравнения температурные зависимости линейных скоростей генерации первичных радиационных дефектов: междуузельного кремния G_{Si} и вакансий G_V . Рис. 3 демонстрирует, что температурные зависимости G_{Si} , G_V определяют характер температурных зависимостей концентраций ВРД в интервале $T \in [80; 400]$ К.

В p-кремнии G_{Si} и G_V , пренебрежимо мало зависят от начальной концентрации бора. Неравенства $N_A > N_{SiB} > N_K$ выполняются в широком диапазоне значений N_{B0} .

Расчет концентрации вторичных радиационных дефектов в кремнии n-типа проводимости

С помощью модели [5, 6] рассчитаны зависимости концентраций вторичных радиационных дефектов А-, Е-, К-центров, дивакансий в кремнии n-типа от температуры облучения протонами и электронами. Начальные концентрации атомов фосфора $N_{P0} = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, кислорода $N_{O0} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, углерода

$N_{C0} = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, энергия протонов $E_p = 25 \text{ МэВ}$ (рис. 5, рис. 6), электронов $E_e = 4 \text{ МэВ}$ (рис. 7, рис. 8), флюенс $\Phi = 10^{12} \text{ см}^{-2}$. При постоянном флюенсе плотности концентраций ВРД не зависят от времени облучения t_Φ . На рис. 7 приведены также температурные зависимости линейных скоростей генерации первичных радиационных дефектов: междоузельного кремния G_{Si} и вакансий G_V .

Увеличение температуры облучения приводит к росту концентраций ВРД. Зависимость концентраций ВРД от температуры облучения сильно выражена в диапазонах температур $[80; 120] \text{ К}$ и $[196; 400] \text{ К}$. В интервале $(120; 196) \text{ К}$ концентрация ВРД слабо зависит от температуры облучения. Температурные зависимости G_{Si} , G_V (рис. 7) определяют характер температурных зависимостей концентраций ВРД в интервале $T \in [80; 400] \text{ К}$.

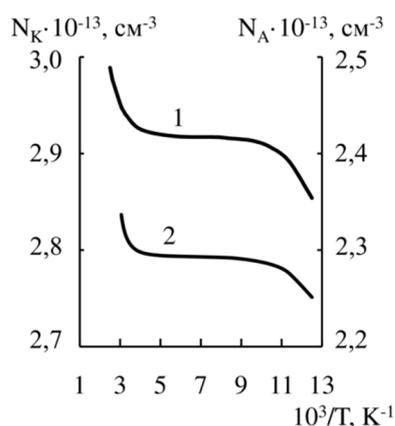


Рис. 5. Температурные зависимости концентраций ВРД в n-Si при $E_p = 25 \text{ МэВ}$:
1 – N_K , 2 – N_A

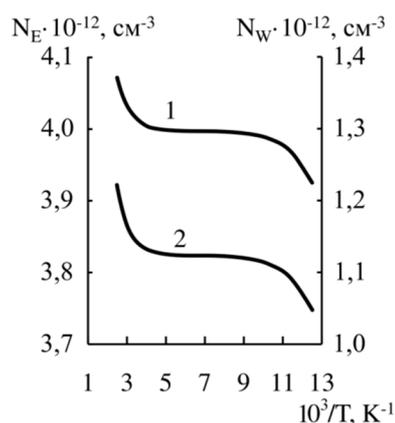


Рис. 6. Температурные зависимости концентраций ВРД в n-Si при $E_p = 25 \text{ МэВ}$:
1 – N_E , 2 – N_W

В n-кремнии начальная концентрация бора равна нулю, поэтому концентрация комплексов кремний-бор $N_{SiB} = 0$. Соотношение концентраций ВРД в рассматриваемом материале: $N_K > N_A > N_E > N_W$. Это соотношение объясняется следующим образом. К-центры образуются в результате взаимодействия Si_I и C_S с образованием C_I , который в дальнейшем вступает в реакцию с O_I . Таким образом, концентрация К-центров зависит от N_{O0} ,

N_{C0} , которые достаточно велики. Образование А- и Е- центров зависит от вероятности взаимодействия V с O_I и P_S соответственно. В рассматриваемом случае $N_A > N_E$ так как $N_{O0} > N_{P0}$. В результате рекомбинации Si_I на А-центре снижается N_A и возрастает концентрация O_I , который при отсутствии V с высокой вероятностью взаимодействует с C_I . Если выполняются равенства $N_{P0} \approx 0$ и $G_{Si} = G_V$, то $N_K = N_A$, а изменение концентраций O_I и C_S связано соотношением $\Delta N_O = 2\Delta N_C$ [7]. В рассматриваемом случае часть вакансий взаимодействует с атомами P_S , кроме того $G_{Si} > G_V$ (рис. 7), так как на стадии образования первичных радиационных дефектов (ПРД) вакансии участвуют в формировании областей разупорядочения и дивакансий. Таким образом, в кремнии n-типа $N_K > N_A$.

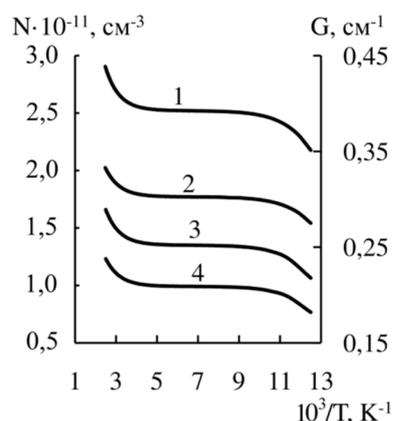


Рис. 7. Температурные зависимости концентраций ВРД и скоростей генерации ПРД в n-Si при $E_e = 4$ МэВ: 1 – N_K , 2 – N_A , 3 – G_{Si} , 4 – G_V

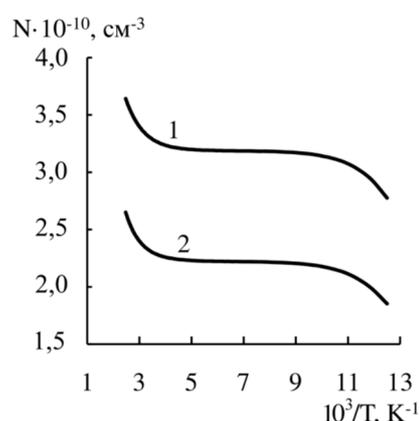


Рис. 8. Температурные зависимости концентраций ВРД в n-Si при $E_e = 4$ МэВ: 1 – N_E , 2 – N_W

Расчет зависимостей скоростей генерации первичных радиационных дефектов от температуры и энергии облучения протоном в n-кремнии

Изменение концентраций ВРД при изменении температуры облучения в рассмотренном интервале $T \in [80; 400]$ К в значительной степени определяется зависимостями от температуры скоростей генерации междоузельного кремния G_{Si} и вакансий G_V . Рассмотрим эти зависимости более подробно. Зависимости скоростей генерации первичных радиационных дефектов (вакансий, междоузельного кремния, дивакансий) от

температуры и энергии облучения протоном в кремнии n-типа проводимости рассчитаны с помощью модели [8]. Начальные концентрации атомов фосфора $N_{P0} = 10^{15} \text{ см}^{-3}$, кислорода $N_{O0} = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, углерода $N_{C0} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, энергия протона E_p до 1 МэВ, температура облучения $T \in [20; 600] \text{ К}$.

На рисунке 9 изображена рассчитанная зависимость линейной скорости генерации междуузельного кремния $G_{Si}(E_p, T)$, на рисунке 10 – $G_{Si}(E_p)$ в сечениях $T = \text{const}$. Пороговые значения энергий протона $E_{p1} = 1,57 \cdot 10^{-4} \text{ МэВ}$, $E_{p2} = 3,16 \cdot 10^{-4} \text{ МэВ}$ и $E_{p4} = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ МэВ}$ (рис. 10) соответствуют максимальной энергии атома отдачи $T_{dm} = 21 \text{ эВ}$, $2T_{dm}$ и $T_{do} = 20 \text{ КэВ}$ (T_{dm} – пороговая энергия образования разделённой пары Френкеля, $2T_{dm}$ – пороговая энергия образования каскада смещений, T_{do} – пороговая энергия образования областей разупорядочения). Пороговое значение энергии протона $E_{p3} = 6,24 \cdot 10^{-3} \text{ МэВ}$ (рис. 10). При $E_p > E_{p3}$ существует ядро каскада смещений объёмом $v_c > 0$.

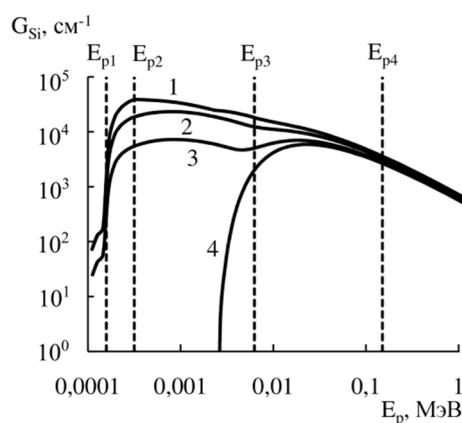
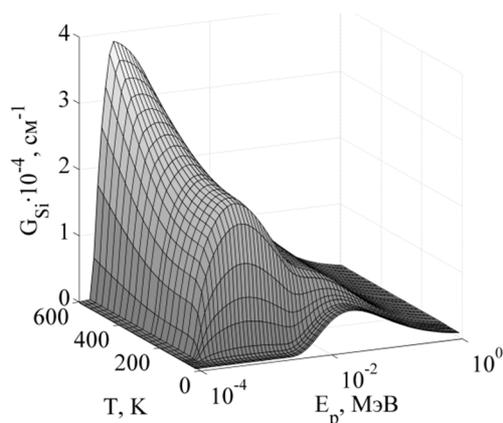


Рис. 9. Зависимость линейной скорости генерации междуузельного кремния от энергии протона и температуры облучения
Рис. 10. Зависимости линейной скорости генерации междуузельного кремния от энергии протона: 1 – $T = 600 \text{ К}$, 2 – $T = 300 \text{ К}$, 3 – $T = 81,9 \text{ К}$, 4 – $T = 20 \text{ К}$

Из данных, приведенных на рис. 9, рис. 10, следует, что энергия, соответствующая максимальной скорости генерации междуузельного кремния $G_{Si \text{ max}}$, убывает с ростом T , кроме того $G_{Si \text{ max}}$ возрастает с ростом T .

Из данных, приведённых на рис. 10, следует, что при $T = 20 \text{ К}$ наибольшее значение G_{Si} наблюдается в области

энергий, соответствующей генерации данного дефекта в каскаде смещений. При увеличении T до $T \approx 81,9$ К наблюдается ещё один пик, в области значений E_p , соответствующей процессу разделения пар Френкеля. При $T \approx 81,9$ К значения G_{Si} в точках максимума обоих пиков равны $7,27 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. При $T > 81,9$ К глобальный максимум $G_{Si}(E_p)$ наблюдается при $E_p < E_{p3}$.

Аналогичные закономерности выполняются для линейной скорости генерации вакансий $G_V(E_p, T)$. Это объясняется тем, что значения G_{Si} и G_V близки и на порядок превышают G_W . Проанализируем зависимости линейных скоростей генерации дивакансии от энергии протона и температуры облучения $G_W(E_p, T)$.

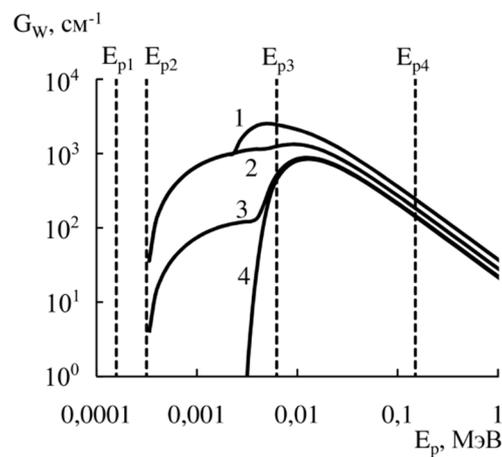
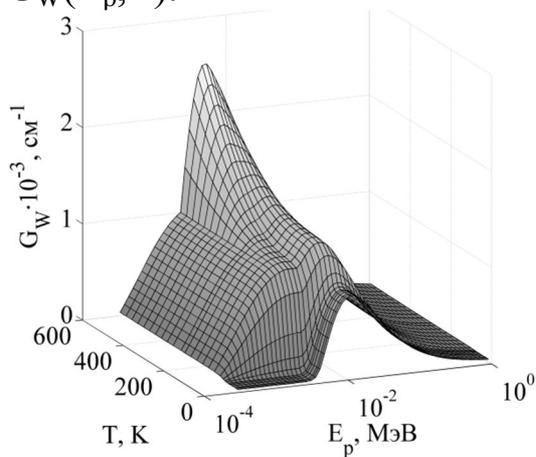


Рис. 11. Зависимость линейной скорости генерации дивакансии от энергии протона и температуры облучения

Рис. 12. Зависимости линейной скорости генерации междуузельного кремния от энергии протона: 1 – $T = 600$ К, 2 – $T = 300$ К, 3 – $T = 81,9$ К, 4 – $T = 20$ К

Дивакансии образуются преимущественно в области каскада смещений: действительно $G_W(E_p, T) = 0$ при $E_p < E_{p2}$, рисунок 12. При $T = 20; 81,9; 300$ К (рис 12, зависимости 1, 2, 3) значение G_{Wmax} находится в интервале энергий протона $E_{p3} \leq E_p < E_{p4}$, соответствующих ядру каскада смещений. При $T = 600$ К (рис. 12, зависимость 4) максимум $G_W(E_p)$ наблюдается при $E_{p2} < E_p < E_{p3}$, что объясняется увеличением вклада дивакансий, образовавшихся вне ядра каскада смещений.

Таким образом, зависимость от температуры скоростей генерации междуузельного кремния G_{Si} , вакансий G_V , дивакансий G_W при различной энергии ионизирующих частиц

определяется процессами образования разделенных пар Френкеля и каскада смещений.

Литература

1. Ples P.A. Evolution of space solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. 2001. V.68, I.1. P.1-13.
2. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М: Наука, 1990. 216 с.
3. Кузнецов Н.В., Соловьев Г.Г. Радиационная стойкость кремния. М: Энергоатомиздат, 1989. 96 с.
4. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М.: Радио и связь. 1981. 248 с.
5. Богатов Н.М. Радиационные дефекты в кремнии, выращенном методом Чохральского. // Поверхность. № 3. 1999. С. 72-78.
6. Богатов Н.М., Коваленко М.С. Расчет концентрации вторичных радиационных дефектов в кремнии, облучённом потоком протонов. // Информационно-вычислительные технологии в науке. Электронная конференция. Сессия ИВТН-2012. Москва 2012. http://www.ivtn.ru/2012/pdf/d12_09.pdf
7. Холодарь Г.А., Данковский Ю.И., Конопляный В.В., Винецкий В.Л. Непрямая рекомбинация вакансий и межузельных атомов в облучаемом кремнии // ФТП. 1976. Т. 10. В. 9. С. 1712-1718.
8. Богатов Н.М., Коваленко М.С. Моделирование разделения пар френкеля в кремнии, образовавшихся под действием ионизирующих частиц. // Моделирование неравновесных систем: Материалы XV Всероссийского семинара, 5 – 7 октября 2012 г. Красноярск. Красноярск: Институт вычислительного моделирования СО РАН, 2012. С. 11-16.

ШТАРКОВСКАЯ СТРУКТУРА ЭНЕРГЕИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ ГОЛЬМИЯ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНОМ АЛЮМИНИЕВОМ, ГАЛЛИЕВОМ И ХРОМОВОМ ОРТОБОРАТЕ

Болдырев К.Н.^{1*}, Демидов А.А.², Добрецова Е.А.¹

¹ ФГБУН Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия,
142190, Москва, г.Троицк, ул.Физическая, д.5

² ФГБОУВПО Брянский государственный технический университет,
Россия, 241035, Брянск, бул. 50 лет Октября, д. 7

**kn.boldyrev@gmail.com*

В настоящее время большое внимание исследователей всего мира уделяется алюминиевым бортам $RAI_3(BO_3)_4$, активированным различными редкоземельными ионами. Данные кристаллы характеризуются высокой степенью нелинейности, обладают химической стойкостью, термической стабильностью, механической прочностью, оптической прозрачностью от ультрафиолетовой до средней ИК области спектра, также другими свойствами, благоприятными для лазерных кристаллов. Однако в последнее время об этих кристаллах говорят не только как о лазерных средах, но и как о новых рекордных мультиферроиках. Недавно в алюмоборате гольмия был обнаружен гигантский магнито-электрический эффект с рекордной электрической поляризацией 3600 мкКл/м^2 в поле 7 Тл [1], что в разы превышает известные максимальные значения поляризации в других мультиферроиках, в том числе и в ферроборатах.

Уникальные магнито-электрические свойства $HoAl_3(BO_3)_4$ могут быть связаны с расположением низколежащих уровней иона Ho^{3+} в этом соединении и их взаимодействии с фононами кристаллической решетки. Кроме того, знание штарковской структуры уровней позволяет рассчитать параметры кристаллического поля и смоделировать как известные, так и ещё не открытые свойства исследуемых соединений. Поэтому в настоящей работе нами была исследована штарковская структура уровней редкоземельного иона Ho^{3+} мультиферроика $HoAl_3(BO_3)_4$,

а также новых изоструктурных соединений $\text{HoGa}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{HoCr}_3(\text{VO}_3)_4$ магнитоэлектрические свойства которых пока не исследовались.

Проведенные исследования показали схожесть штарковской структуры уровней всех трех соединений, что говорит об одинаковой кристаллической структуре. Наименьшая величина расщепления мультиплета основного состояния наблюдалась у гольмиевого галиевого бората, в то время как наибольшая – у гольмиевого хромового бората. Таким образом, исследуемые соединения можно расставить в порядке возрастания силы кристаллического поля следующим образом: $\text{HoGa}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$, $\text{HoCr}_3(\text{VO}_3)_4$. Результат настоящего исследования позволяет надеяться на обнаружение в двух новых соединениях гольмиевых боратов, хромовом и галлиевом, свойств, аналогичных наблюдаемым в $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 12-02-31028 мол_а) и гранта Президента Российской Федерации для молодых кандидатов (МК – 1700.2013.2).

Литература

[1] К.-С. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz et al., Phys. Rev. B 83, 180417(R) (2011).

МИКРОКРИСТАЛЛИТЫ ZnO С ВЫСОКИМ АСПЕКТНЫМ ОТНОШЕНИЕМ

Ли Л.Е., Лавриков А.С., Артемов В.С.

*ФГБУН Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, Москва
e-mail: lyili@ns.crys.ras.ru;*

Создание эффективных миниатюрных источников когерентного излучения УФ-диапазона является одной из актуальнейших проблем науки и техники. Общеизвестным перспективным материалом для использования в этой области является оксид цинка, исследованию низкоразмерных объектов которого посвящено в последнее десятилетие большое число публикаций [1]. Работы по синтезу и получению фундаментальных характеристик нано-микрокристаллических объектов ZnO с высоким аспектным отношением (Aspect Ratio) $AR > 100$ представляют особый интерес в связи с возможностью создания на их базе работающего при комнатной температуре поляритонного лазера, в основе работы которого лежит Бозе-конденсация экситон-поляритонов в микрорезонаторе [2].

Поляритонный лазер это принципиально новый источник излучения высокой степени когерентности, который может оказаться эффективнее традиционных излучателей. Кристаллический микрорезонатор ZnO формирует специфическую систему взаимодействия экситонов с фотонами. В [3] сообщается о наблюдении экстремально сильной экситон-фотонной связи в микрорезонаторах волноводного типа, формируемых наностержнями ZnO. При комнатной температуре в отдельных наностержнях ZnO при лазерном или электронном возбуждении наблюдались стоячие волны экситон-поляритонов, вызванных наличием сильной связи оптических резонаторных мод с экситонными диполями. Согласно [4], экситон-фотонное преобразование и взаимодействие, реализуемое в микрорезонаторах оксида цинка, является ключевым моментом для применения таких устройств в квантовой оптике и оптоэлектронике.

Методы синтеза и аппаратура для исследований:

1. Получение микрокристаллитов ZnO с высоким AR проводили с использованием раствор-расплавного и модифицированного карботермального методов [5].
2. Изучение морфологии проводили с использованием оптического микроскопа «Levenhuk», оснащенного цифровой камерой и электронного микроскопа Quanta 200 3D в комплекте с электронной и ионной пушкой, а также с приставкой по элементному и фазовому анализу наномикрообразцов (EDAX GENESYS).
3. Исследование спектрально-генерационных характеристик микрокристаллических объектов проводили на специальной установке, включающей в себя источники лазерного излучения (третья гармоника YAG:Nd³⁺ – 355 нм и YLF:Nd³⁺ – 351 нм лазеров); спектрометр-полихроматор высокого разрешения с системой регистрации на базе ПЗС-линейки

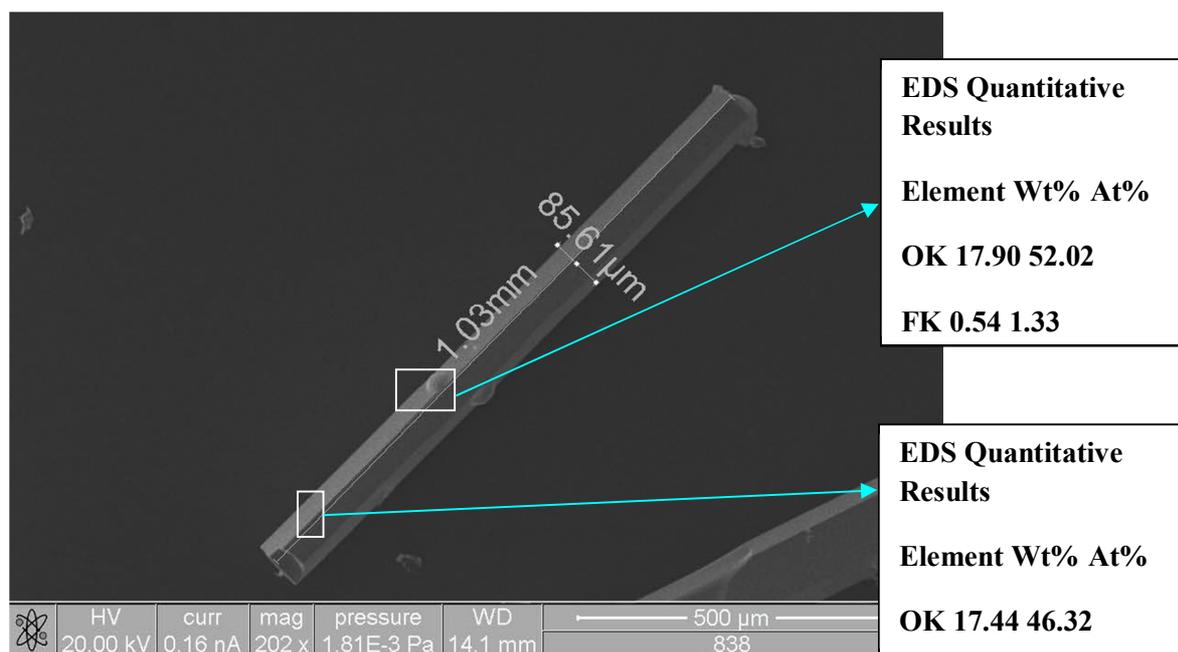
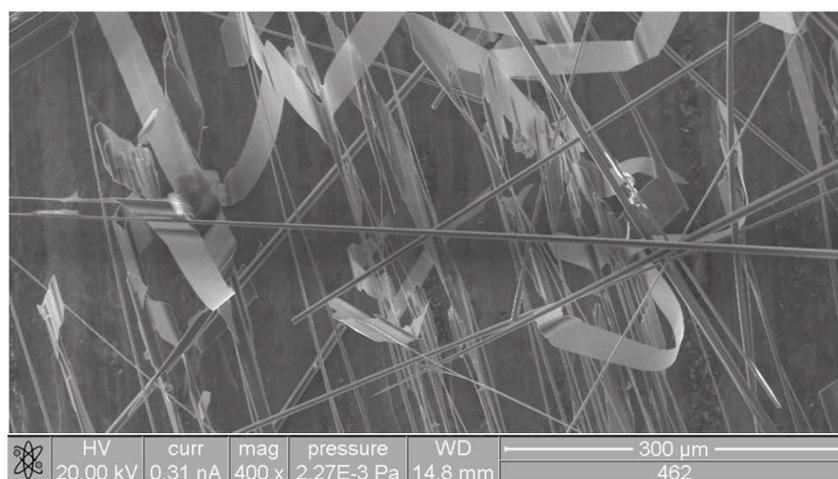


Рис. 1 - СЭМ изображение микростержня ZnO, полученного раствор-расплавным методом AR=12

Раствор-расплавным методом (основной растворитель PbF₂, содержание ZnO в расплаве - 20мол.%, температура роста 905-740°C, скорость охлаждения 2°C/ч) были получены

микростержни со значением AR не более 100. На рис.1 представлен микрокристаллит ZnO, полученный раствор-расплавным методом. В квадратах приведены результаты энергодисперсионного элементного анализа, полученного на выделенных прямоугольных фрагментах. Видно, что каплевидные образования на поверхности граней стержня являются остатками раствора и содержат заметную концентрацию ядер Pb.



а



б

Рис. 2 - (а) – общий вид СЭМ-изображения микрокристаллических объектов ZnO, полученных методом модифицированного карботермального синтеза. (б) – СЭМ-изображение отдельного микрокростержня (AR ~ 500).

Методом модифицированного карботермального синтеза были получены кристаллиты ZnO высокого оптического качества субмикронного и нанометрового масштаба с AR более 500 (в

отдельных случаях AR кристаллитов достигало более 1000). Доминирующей формой получаемых микро- нанокристаллитов были наностержни и наноленты (Рис. 2а). Толщина нанолент варьировалась в пределах от 40 нм до нескольких микрон – длина от сотен микрон до нескольких миллиметров. Диаметр стержней варьировался от 60 нм до несколько десятков мкм, длина некоторых стержней была более 7 мм.

Спектрально генерационные исследования.

Проведенные исследования показали, что на всех синтезированных объектах при оптическом возбуждении было получено стимулированное излучение. Отметим, что наиболее сильно этот эффект проявлялся в наностержнях и нанолентах, полученных методом модифицированного карботермального синтеза.

При изучении спектров генерации были использованы разные геометрии возбуждения и съемки образцов.

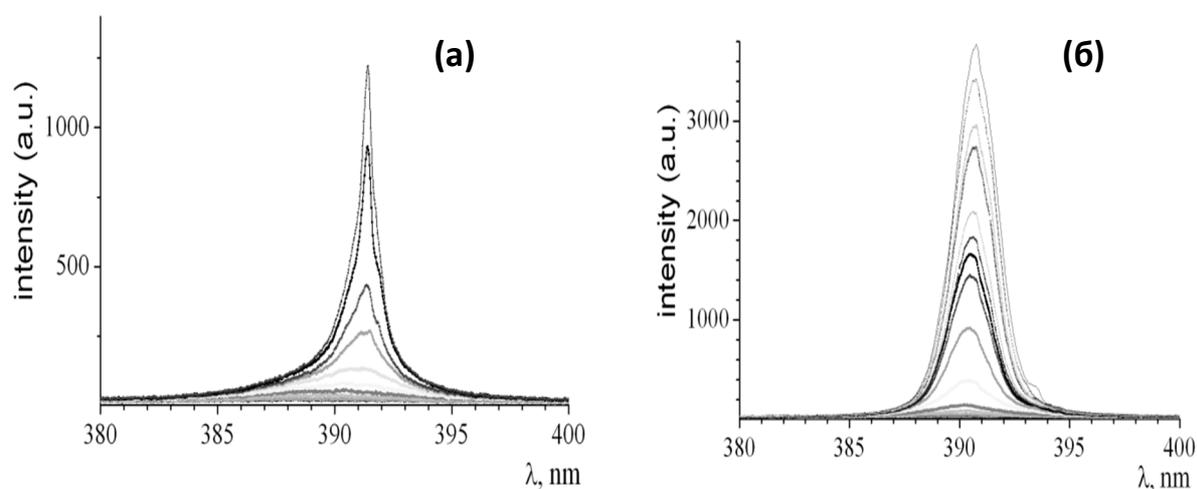


Рис. 3 - Спектры генерации микростержня ZnO зарегистрированные в разных геометриях. (а) – съемка с боковой поверхности, (б) – съемка с торца.

На рис. 3 представлены типичные спектры генерации микростержня оксида цинка, синтезированного методом карботермального пиролиза, зарегистрированные в двух разных геометриях.

Работа выполнена в рамках бюджетной темы «Новые кристаллические и функциональные материалы», Номер государственной регистрации 01291153836.

Литература

1. C. Klingshirn, R. Hauschild, J. Fallert, et al. Room-temperature stimulated emission of ZnO: Alternatives to excitonic lasing // Phys. Rev. B. V. 75. P. 115203(2007).
2. M. Zamfirescu, A.Kavokin, B.Gil, et al. ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers // Phys. Rev. B. V. 65. 161205-1 – 161205-4 (2002).
3. H. Deng, H. Haug, Y. Yamamoto. Exciton-polariton Bose-Einstein condensation // Rev. Mod. Phys, V.82, P.1489, 2010.
4. L. K. van Vugt, S. Ruhle, P.Ravindran et al. Exciton Polaritons Confined in a ZnO Nanowire Cavity // Phys.Rev. Lett. V. 97. 147401 (2006).
5. Л.Н. Демьянец, Л.Е. Ли, А.С. Лавриков, С.В. Никитин. Нанокристаллический оксид цинка: пиролитический синтез и спектроскопические характеристики // Кристаллография, Т. 55(1). С.149 (2010).

ЛАЗЕРЫ С НАКАЧКОЙ ИЗЛУЧЕНИЕМ InGaN ИНЖЕКЦИОННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ДИОДОВ

Луценко Е.В.

*Институт физики НАН Беларуси, пр. Независимости 68, Минск 220072,
Беларусь. e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by*

Рынок лазеров в последнее время претерпел значительные изменения. На смену твердотельных лазерам с оптической накачкой газоразрядными лампами повсеместно приходят лазеры с накачкой излучением инфракрасными полупроводниковыми лазерами, их линейками и матрицами. Высокая надежность и КПД, меньшие массогабаритные параметры таких лазеров обуславливают их коммерческую ценность. Однако все эти успехи относятся к лазерам, излучающим в инфракрасной области спектра. Нелинейное преобразование излучения инфракрасных твердотельных и волоконных лазеров в видимую и ультрафиолетовую область спектра сопряжено со значительными потерями, поэтому актуальными становятся вопросы разработки лазеров с диодной накачкой, излучающих непосредственно в видимом диапазоне спектра. Это подкрепляется и тем, что уже сейчас на рынке имеются достаточно эффективные инжекционные лазеры, излучающие в фиолетовой и синей областях спектра. В настоящее время на рынке присутствуют «фиолетовые» InGaN лазерные диоды, излучающие в спектральной области 400-415 нм в непрерывном режиме с мощностью 0.5 Вт (Ornext HL400023MG [1]) и даже 1.2 Вт (Nichia NDV7375E [2]). Мощности излучения коммерчески доступных «синих» InGaN лазерных диодов, излучающих в спектральном диапазоне 435-455 нм, доходит до 2 Вт. Лазерные диоды фирмы Nichia NDB7875 в 9 мм корпусе имеют рабочую мощность излучения 1.6 Вт [2], фирмы OSRAM PL TB450 – 1.4 Вт [3]. Хотя мощности данных лазеров уступают инфракрасным лазерным диодам, однако они уже становятся достаточными для накачки многих перспективных лазерных сред.

Одной из таких сред являются вставки самоорганизованных квантовых точек ZnCdSe в квантовой яме ZnSe. Гетероструктуры на основе которых разрабатываются нами совместно с Физико-техническим институтом им. А.Ф. Иоффе РАН около 10 последних лет [4]. Применение в дизайне гетероструктур варизонного волновода на основе сверхрешеток ZnSe/ZnMgSSe позволило получить порог генерации менее 1.5 кВт/см^2 для гетероструктур с одной вставкой [5] и внутреннюю квантовую эффективность более 80 % для гетероструктур с пятью вставками [6]. На основе этих гетероструктур были созданы микролазеры с оптической накачкой InGaN синими лазерными диодами, излучающие в зеленой области спектра [7]. Применение микрооптики позволило уменьшить габариты таких лазеров до размера инжекционного лазера накачки (Рис. 1). Использование в качестве активной среды гетероструктур с двойной вставкой квантовых точек ZnCdSe в квантовой яме ZnSe позволило значительно, до 578 нм сместить в длинноволновую область спектр генерации и создать желто-зеленый микролазер, излучающий на длине волны 560 нм [8]. При этом в штатных режимах тока инжекции лазера накачки, микролазеры излучали импульсные мощности 170 и 90 мВт на длинах волн 535 и 570 нм, соответственно.

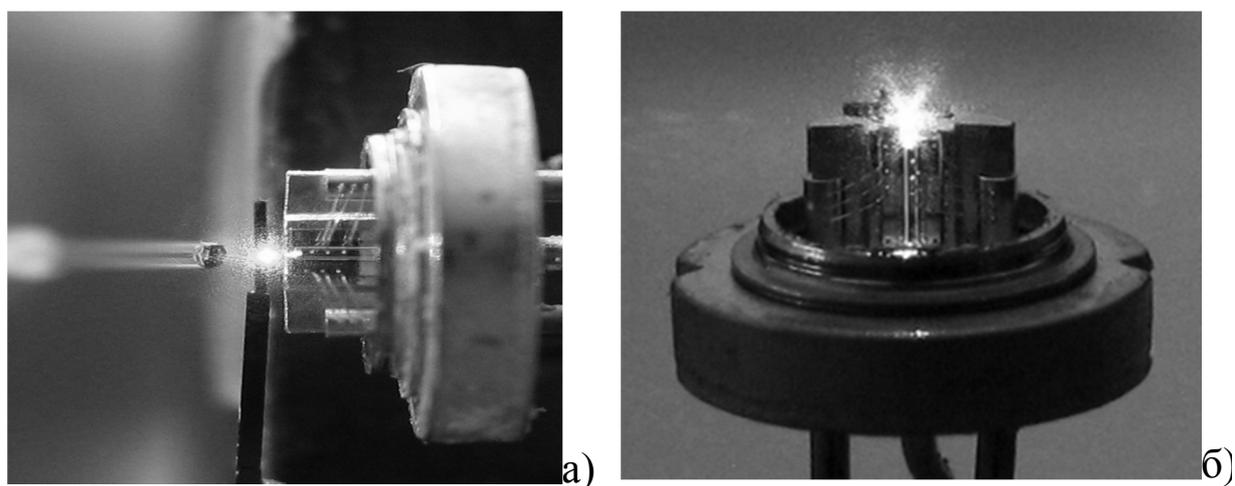


Рис. 1 - Фотографии микролазеров излучающих на длинах волн 510 нм (а) и 570 нм (б)

Последующие эксперименты показали, что при возбуждении импульсами тока наносекундной длительности в лазерах накачки не наблюдается катастрофической оптической деградации. Это позволило в режиме инъекции импульсами тока длительностью 4 нс получить выходную мощность лазеров накачки до 10 Вт без заметной деградации. Применение таких лазеров для накачки гетероструктур с одной вставкой квантовых точек позволило получить импульсную мощность в зеленой области спектра более 1.3 Вт [9]. Квантовая эффективность преобразования в этом случае достигла величины только 15 %, что было связано с неоптимальной длиной волны накачки и неоднородностью полосы возбуждения. Использование для возбуждения гетероструктур лазеров с длиной волны 400 – 430 нм, позволит примерно в два раза поднять КПД и мощность излучения. Даже уже полученные мощности излучения позволяют использовать такие лазеры в биологии и медицине для визуализации ДНК маркеров, в спектроскопии для режима счета фотонов и т.д. Дальнейшее повышение КПД до 10% от электрической мощности, позволит создать микролазеры, излучающие в зеленой и желтой областях спектра, для проекционных мультимедиа применений. Такие лазеры должны быть конкурентоспособными по сравнению с инъекционными InGaN зелеными лазерами.

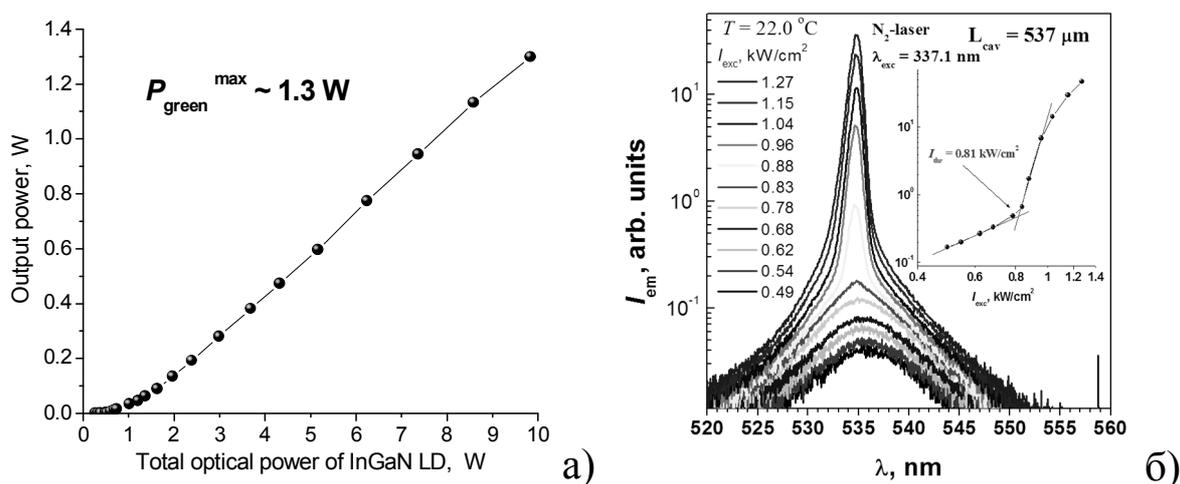


Рис. 2 - Мощность излучения “зеленого” микролазера в зависимости от мощности накачки лазерного диода а), спектры излучения с торца резонатора гетероструктуры в зависимости от плотности мощности возбуждения, вставка: интенсивность излучения с торца резонатора гетероструктуры в зависимости от плотности мощности возбуждения.

Намечается значительный дальнейший прогресс в этой области. Применение для роста гетероструктур цифровой эпитаксии нашими коллегами из Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН как на начальной стадии роста гетероструктуры так и на стадии формирования сверхрешеточного волновода и активного слоя вставок квантовых точек позволило значительно уменьшить концентрацию собственных дефектов. Это позволило нам в свою очередь создать оптически накачиваемые лазеры с порогом генерации менее 1 кВт/см^2 . Как видно из рисунка 2б, порог генерации при комнатной температуре лазера с резонатором 540 мкм составил 0.8 кВт/см^2 . Напыление просветляющего покрытия на поверхность гетероструктуры и глухого зеркала на одну из граней резонатора позволит уменьшить порог генерации до $0.6 - 0.5 \text{ кВт/см}^2$. Такие низкие пороги генерации позволяют даже в штатном режиме работы лазеров накачки получить максимальную эффективность преобразования, т.е. максимальный КПД.

Кроме этого низкие пороги генерации позволяют осуществить накачку гетероструктур излучением светодиодов. Для создания плотности мощности возбуждения в районе порога генерации при ват амперной характеристике светодиода порядка 1 Вт/А плотность тока должна превышать максимальную примерно в 10-20 раз. Такие плотности тока вполне достижимы при накачке импульсами тока длительностью несколько десятков наносекунд [10].

Обсуждаются вопросы накачки перспективных твердотельных лазерных сред излучением InGaN инжекционных лазеров и светодиодов.

Литература

- [1] http://www.oe-company.com/products/opnext/blue-violet/ode_ds_hl40023mg_rev6_2.pdf
- [2] <http://www.nichia.co.jp/en/product/laser.html>
- [3] <http://catalog.osram-os.com/catalogue/catalogue.do?act=showBookmark&favOid=0000000600003f0f00ad0023>

- [4] И.В. Седова, С.В. Сорокин, А.А. Торопов, В.А. Кайгородов, С.В. Иванов, П.С. Копьев, Е.В. Луценко, В.Н. Павловский, В.З. Зубелевич, А.Л. Гурский, Г.П. Яблонский, Y. Dikme, H. Kalisch, A. Szymakowski, R. H. Jansen, B. Schineller, M. Heuken. Лазерная генерация в гетероструктурах Cd(Zn)Se/ZnMgSSe при накачке излучением азотного и InGaN/GaN лазеров. ФТП, т. 38, вып. 9, с. 1135-1140(2004).
- [5] I. V. Sedova, E. V. Lutsenko, S. V. Gronin, S. V. Sorokin, A. G. Vainilovich, A. A. Sitnikova, G. P. Yablonskii, A. Alyamani, D. L. Fedorov, P. S. Kop'ev, and S. V. Ivanov. Low-threshold green laser heterostructures with Zn(Mg)SSe/ZnSe graded-index superlattice waveguide: Structural and optical properties. *Appl. Phys. Lett.* 98, 171103 (2011).
- [6] E.V. Lutsenko, A.G. Vainilovich, N.P. Tarasuk, V.N. Pavlovskii, G.P. Yablonskii, A. Alyamani, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, S.V. Gronin, P.S. Kop'ev, S.V. Ivanov. Laser characteristics of a heterostructure with five Cd(Zn)Se QD sheet active region embedded in asymmetrical superlattice graded-index waveguide. *Phys. Stat. Sol. C* 9, Iss.8-9, p. 1837-1839 (2012).
- [7] S.V. Sorokin, I.V. Sedova et al. Violet-green electrically pumped laser converter with output power over 150 mW. *Electronic Letters*. Vol. 48, Iss. 2, p. 118-119 (2012).
- [8] Е.В. Луценко, А.Г. Войнилович, Н.В. Ржеуцкий, В.Н. Павловский, Г.П. Яблонский, С.В. Сорокин, С.В. Гронин, И.В. Седова, П.С. Копьев, С.В. Иванов, М. Alanzi, А. Namidalddin, А. Alyamani. Лазер с оптической накачкой на квантовых точках ZnCdSe/ZnSe и микрочип конвертер желто-зеленого диапазона спектра. *Квантовая Электроника*, Том 43, № 5, с. 418-422 (2013).
- [9] И. В. Седова, Е. В. Луценко, С. В. Сорокин, С. В. Гронин, Г. В. Климко, А. Г. Войнилович, М.В. Ржеуцкий, Г. П. Яблонский, С. В. Иванов. Лазерный конвертер A^2B^6/A^3N зеленого спектрального диапазона: возможность коммерческой реализации. Сборник статей 9-го Белорусско-Российского Семинара "Полупроводниковые лазеры и системы на их основе". 28 - 31 мая 2013 г., Минск, Беларусь, с. 131-133.
- [10] Y. Yang, G.A. Turnbull, I.D.W. Samuel. Hybrid optoelectronics: A polymer laser pumped by a nitride light-emitting diode. *Appl. Phys. Lett.* 92, 163306 (2008).

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОЛЯРИТОНОВ, КАК МЕТОД ХАРАКТЕРИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУР

Новикова Н.Н., Яковлев В.А.

*ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 142190,
ул. Физическая, 5, г.Москва, г.Троицк
novik@isan.troitsk.ru*

Системы пониженной размерности, двумерные гетерогенные системы с сверхтонким слоем (на уровне 1 монослоя) на поверхности подложки вызывают повышенный интерес в связи с динамичным развитием нанотехнологий, получением объектов с новыми заранее заданными свойствами и оптимизацией их приготовления. В большинстве случаев свойства сверхтонких пленок сильно отличаются от свойств объемных материалов, из которых они изготовлены. Для исследования оптических свойств нанометровых пленок до сих пор нет спектрометров с необходимой фотометрической точностью. В ряде случаев для определения физических параметров нанопленок полезно использовать спектроскопию поверхностных поляритонов. Поверхностные поляритоны (ПП) являются нерадиационными электромагнитными возбуждениями на границе раздела двух сред, распространяющимися вдоль нее, если диэлектрические проницаемости контактирующих веществ имеют разные знаки. Поле ПП концентрируется непосредственно у границы раздела и экспоненциально убывает с расстоянием от нее (ближнее поле). Таким образом, ПП очень чувствительны к характеристикам поверхности.

В силу этого спектроскопия ПП является уникальным источником информации о физических свойствах сверхтонких пленок на поверхности исследуемых образцов. Если частота оптических фононов пленки попадает в область существования ПП подложки, то, в силу резонанса между ними, возникает расщепление и сдвиг спектров поглощения ПП подложки [1,2]. Из этих экспериментальных данных можно определить диэлектрическую проницаемость пленки и ее толщину, и тем

самым охарактеризовать свойства пленки. Возникающая при этом щель в кривых дисперсии ПП подложки пропорциональна квадратному корню из толщины пленки, что позволяет характеризовать даже очень тонкие пленки.

В докладе основное внимание будет уделено экспериментальным результатам исследования оптических свойств нитридизованных подложек сапфира, пленок MgO (толщиной от 10 до 300 nm) на сапфире и пленкам ZnO (толщиной 100-300 nm) на подложках LiF и CaF₂ [3-7].

Измерения спектров поверхностных поляритонов вышеуказанных наноструктур осуществлялись методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в конфигурации Отто с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра IFS 66v/s фирмы "Bruker", а спектры внешнего (обычного) отражения измерялись при углах близких к нормальному падению.

Из угловых зависимостей спектров НПВО восстанавливалась дисперсия ПП. Она сравнивалась с дисперсией ПП, рассчитанной с использованием диэлектрической проницаемости пленки, полученной из дисперсионного анализа спектров внешнего отражения. Исследован резонанс ПП подложки с оптическим фоном пленки, измерено расщепление кривой дисперсии ПП. Показано, что это расщепление пропорционально квадратному корню из толщины пленки. Определены параметры диэлектрических проницаемостей исследованных пленок.

Авторы благодарны К.С. Журавлеву, В.Г. Мансурову, Т.В. Малину из Института физики полупроводников им А.В.Ржанова СО РАН, а также S.S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan (School of Physics, University Sains Malaysia) за приготовление образцов с пленками AlN на сапфире и ZnO на подложках LiF и CaF₂, а также G.Rossetto, A. Sartori, M. Bolzan (Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici, Padova, Italy) за приготовление образцов с пленками MgO на сапфире.

Работа поддержана грантом Программы фундаментальных исследований Президиума РАН «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

Литература

- [1]. G.N.Zhizhin, M.A.Moskaleva, E.A.Vinogradov, V.A.Yakovlev. Applications of surface polaritons for vibrational spectroscopic studies of thin and very thin films. *Appl.Spectr.Rev.*, 18(2), 171-263 (1982-1983).
- [2]. G.N.Zhizhin, M.A.Moskaleva, V.G.Nazin, V.A.Yakovlev. Resonance of a substrate surface polariton with a longitudinal phonon of a thin lithium fluoride film. *Sov. Phys. JETP*, 1977, 45(2), pp. 360-362.
- [3]. V.A. Yakovlev, N.N. Novikova, E.A. Vinogradov, S.S. Ng, Z. Hassan, H. Abu Hassan. Strong coupling of sapphire surface polariton with aluminum nitride film phonon. *Physics Letters A* 373 (2009) 2382–2384.
- [4]. V.A.Yakovlev, N.N.Novikova, E.A.Vinogradov, G.Rossetto, A.Sartori, M.Bolzan. Sapphire surface polariton splitting due to resonance with magnesium oxide film phonon. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(11), pp.5841-5846.
- [5]. N.N. Novikova, V.A. Yakovlev, E.A. Vinogradov, S.S. Ng, Z.Hassan, H. Abu Hassan. Substrate surface polariton splitting due to thin zinc oxide and aluminum nitride films presence. // *Applied Surface Science*, 2013, 267, 93-96.
- [6]. K.S. Zhuravlev, T.V. Malin, V.G. Mansurov, N.N. Novikova, V.A. Yakovlev . Effect of annealing and nitridation on (0001) sapphire surface polaritons. // *Phys.stat.sol.(c)*, 2013, 10(3), 377-380.
- [7]. N.N. Novikova, E. A. Vinogradov, V. A. Yakovlev, T.V. Malin, V.G. Mansurov, K.S. Zhuravlev. Nitridation effect on sapphire surface polaritons. *Surface and coating technology*, 2013, 227, 58-61.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ НЕОДИМА В МОНОКРИСТАЛЛАХ PbGa_2S_4

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

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

В данной работе впервые обнаружены и исследованы спектры ЭПР ионов Nd^{3+} в PbGa_2S_4 . Измерения проводились на стандартном радиоспектрометре X-диапазона фирмы JEOL, в температурном интервале 4 – 20К. Монокристаллы тиогаллата свинца, активированные ионами Nd^{3+} выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера.

В образцах $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Nd}^{3+}$ при низких температурах $T < 15\text{K}$, наблюдался спектр ЭПР, состоящий из трех интенсивных и ряда линий малой интенсивности. На рис. 1 приведен вид спектра при ориентации внешнего магнитного поля в кристаллографической плоскости (xz) вдоль оси x.

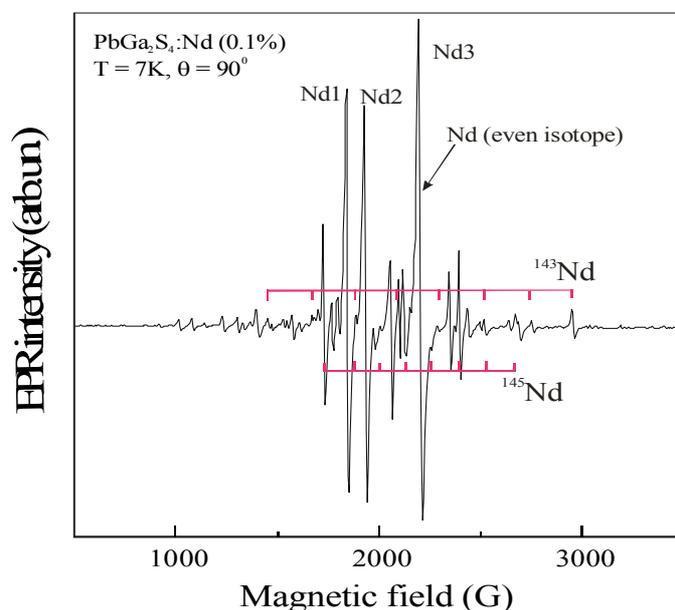


Рис. 1 - Спектр ЭПР ионов Nd^{3+} в PbGa_2S_4 от $\theta = 90^\circ$ в плоскости (xz), $\nu = 9.35\text{ГГц}$

Ион Nd^{3+} имеет электронную конфигурацию $4f^3$ и основное состояние $^4I_{9/2}$. Природный неодим, кроме четных изотопов, с $I = 0$, имеет также два нечетных изотопа, каждый из которых имеет

ядерный спин $I = 7/2$. Естественная распространенность этих изотопов равна 12.17% и 8.30% для ^{143}Nd и ^{145}Nd , соответственно, а отношение их ядерных магнитных моментов равно 1.609. Наблюдаемые три интенсивные линии ЭПР, обозначенные на рис. 1 как Nd1, Nd2 и Nd3, полностью соответствует ожидаемому для ионов Nd^{3+} . Две группы по восемь линий в каждой, представляют собой компоненты сверхтонкой структуры от нечетных изотопов, а центральная интенсивная линия принадлежит четным изотопам. Наблюдается также ряд линий ЭПР малой интенсивности, сгруппированных вокруг основных трех линий (рис. 1). Дополнительные линии отличаются от интенсивных также по ширине, приблизительно 10 и 18 Гс соответственно.

На рисунке 2 приведены расчетные (кривые) и экспериментальные ориентационные зависимости резонансных магнитных полей от четных изотопов иона Nd^{3+} в PbGa_2S_4 в плоскости (xz).

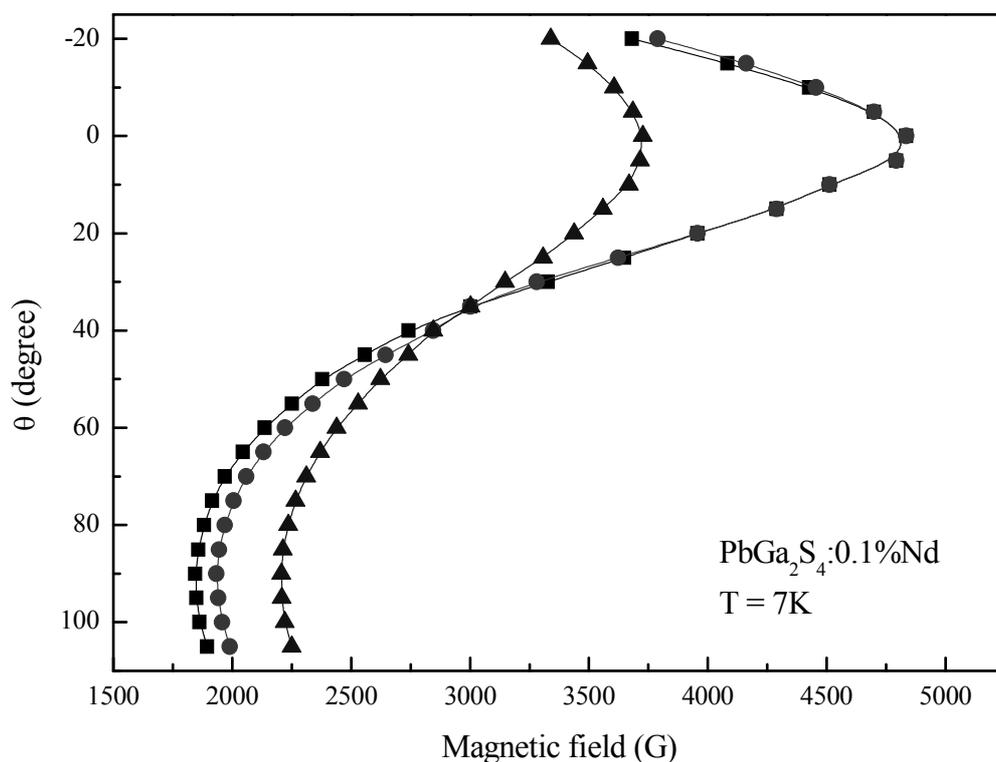


Рис. 2 - Угловые зависимости резонансных магнитных полей ионов Nd^{3+} в PbGa_2S_4

Экспериментальные ориентационные зависимости спектров ЭПР описываются спиновым гамильтонианом с эффективным электронным спином $S = 1/2$. Из экспериментальных угловых зависимостей спектров ЭПР получены значения g -факторов и значения констант магнитного сверхтонкого взаимодействия в плоскости (xz). Отметим, что при угле $\theta = 35^\circ$ от z в плоскости (xz) все сигналы ЭПР от иона Nd^{3+} сливаются, все парамагнитные центры становятся эквивалентными.

Так, по температурным и угловым зависимостям, возможно, выделить три основных, интенсивных магнитно-неэквивалентных центров Nd^{3+} , $Nd1$, $Nd2$ и $Nd3$. На рис. 3 приведены температурные зависимости этих центров в $PbGa_2S_4$ в перпендикулярной ориентации.

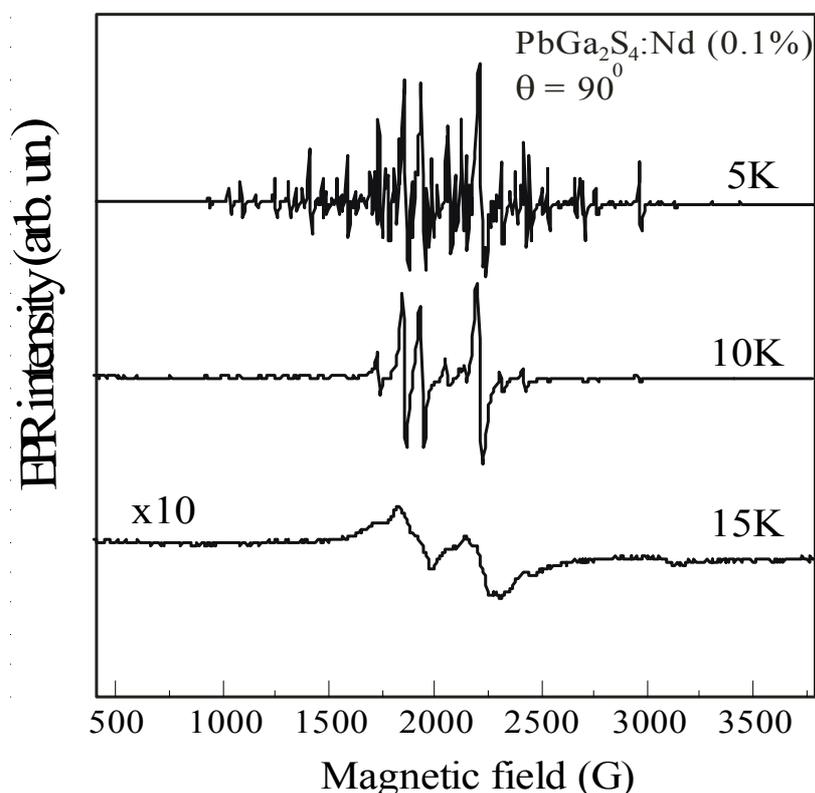


Рис. 3 - Температурные зависимости спектров ЭПР ионов Nd^{3+} в тиогаллате свинца, при ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{H} \parallel x$.

Структура тиогаллата свинца относится к орторомбической системе, с пространственной группой $F_{ddd}-D_{2h}^{24}$ ($a = 20.72 \text{ \AA}$, $b = 20.30 \text{ \AA}$, $c = 12.12 \text{ \AA}$). Известно, что в этой системе ионы свинца локализованы в трех структурно неэквивалентных положениях в

кристаллической решетке, обозначаемые как Pb1, Pb2 и Pb3 и двумя положениями ионов галлия Ga1 и Ga2 [1]. Наблюдаемые три интенсивные линии ЭПР Nd1, Nd2 и Nd3 соответствуют трем структурно неэквивалентным положениям свинца. Таким образом, можно сделать однозначный вывод о замещении всех трех структурно неэквивалентных позиций ионов Pb^{2+} ионами Nd^{3+} в элементарной ячейке монокристаллов $PbGa_2S_4$.

Гетеровалентное замещение ионов основы Pb^{2+} на Nd^{3+} в кристаллической решетке тиогаллата свинца требует зарядовой компенсации. Причиной наблюдения линий малой интенсивности в спектре ЭПР являются нарушения регулярности кристаллической решетки в непосредственном окружении парамагнитного центра. Такие нарушения возникают при локальной компенсации заряда, когда образуется дефект в анионных узлах в ближайшем окружении Nd^{3+} . Это приводит к смещению ионов серы, искажению симметрии и величины кристаллического поля на парамагнитном центре. В окружении каждого иона Pb^{2+} , замещаемого ионом Nd^{3+} находится по 8 ионов серы, образующих тетрагональную антипризму. В зависимости от того, который из этих анионных узлов искажен, возникают парамагнитные центры с разной локальной симметрией. Подробное исследование центров Nd^{3+} с локальной компенсацией заряда требует дальнейших исследований.

Работа была поддержана Министерством образования и науки России по ГК № 8017, ГК 8568, Программами Российской академии наук: «Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника», «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов», а также грантом РФФИ.

Литература

1. В.Н. Каменщиков, В.А. Стефанович, З.П. Гадьмаши, В.И. Сидей, Л.М. Сусликов. ФТТ, 2007, т.49, в.2, с. 338.

МНОГОЧАСТОТНАЯ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛА $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{2+}$

Асатрян Г.Р. ¹⁾, Шакуров Г.С. ²⁾, Петросян А.Г. ³⁾

¹⁾ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194221, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая 26, E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

²⁾ Казанский физико-технический институт, 420027, 10/7, Сибирский
тракт, Казань, Россия, E-mail: shakurov@kfti.knc.ru

³⁾ Институт физических исследований Национальной Академии наук
Республики Армения, г. Аштарак – 2, Армения

Интерес к гранатам, активированным редкоземельными ионами (РЗ), особенно возрос в последние годы в связи с их использованием в качестве люминофоров (светоизлучающих диодов), а также как перспективных сцинтилляторов в позитронно-эмиссионной томографии в медицине. Впервые примесь двухвалентного европия в YAG была обнаружена в работе [1]. Нами предпринято подробное исследование $Y_3Al_5O_{12}:Eu^{2+}$ методом многочастотной ЭПР-спектроскопии.

Измерения проводились на спектрометре ЭПР X-диапазона (JEOL) при $T = 300$ и 77 К и высокочастотном перестраиваемом ЭПР-спектрометре при $T = 4.2$ К [2]. На рис.1 и 2 представлены

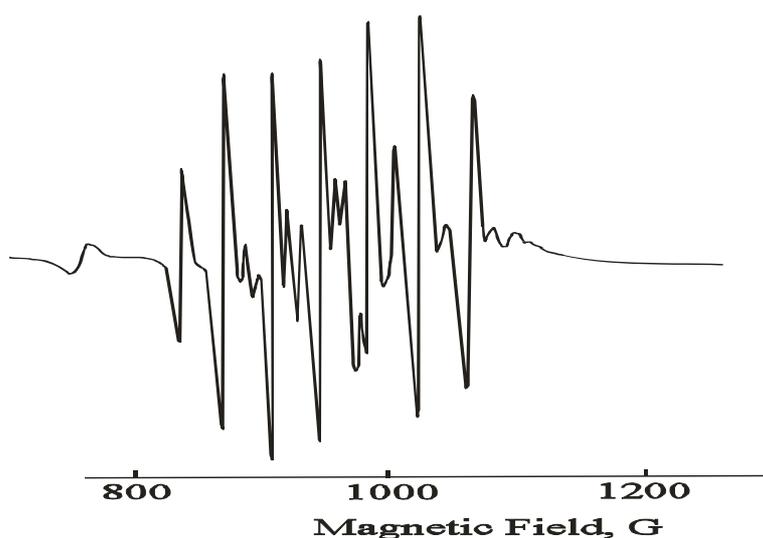


Рис. 1 - Спектр ЭПР ионов Eu^{2+} в $Y_3Al_5O_{12}$ при $B \parallel [001]$, $T = 77$ К и частоте $\nu = 9.35$ ГГц

спектры ЭПР ионов Eu^{2+} в иттрий алюминиевом гранате при $\nu = 9.35$ ГГц и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{V} \parallel [001]$, а также в произвольной ориентации на частоте 44.3 ГГц.

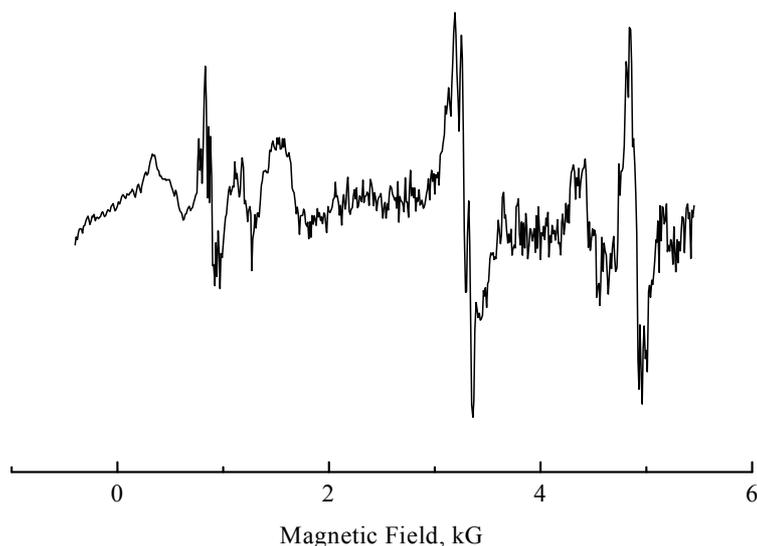


Рис. 2 - Спектр ЭПР Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Частота 44.3 ГГц. $T=4.2$ К

Ионы Eu^{2+} ($4f^7$, $S = 7/2$) проявляют магнитную сверхтонкую структуру (СТС), обусловленную двумя нечетными изотопами ^{151}Eu и ^{153}Eu с ядерными спинами $I = 5/2$. Из-за почти одинаковой естественной распространенности и существенной разницы в величине ядерных магнитных моментов их СТС накладываются друг на друга. Двенадцать компонент разрешаются не полностью, что приводит к усложнению спектра ЭПР.

Предварительный анализ спектров ЭПР в работе [1] свидетельствовал о наличии двух типов парамагнитных центров европия в кристалле YAG. Причем, кроме внутридублетных переходов, в больших полях наблюдались линии, принадлежащие междублетному переходу. На высокочастотном спектрометре линии ЭПР регистрировались в интервале частот 36-100 ГГц и их происхождение мы связываем с резонансными переходами между уровнями тонкой структуры. При этом прямым методом были измерены величины расщеплений в нулевом поле (РНП). На Рис.3 представлена частотно-полевая зависимость резонансных переходов для двух кристаллографических

ориентаций. Часть резонансных переходов имела малое отношение сигнал/шум и уверенно регистрировалась лишь в очень слабых магнитных полях.

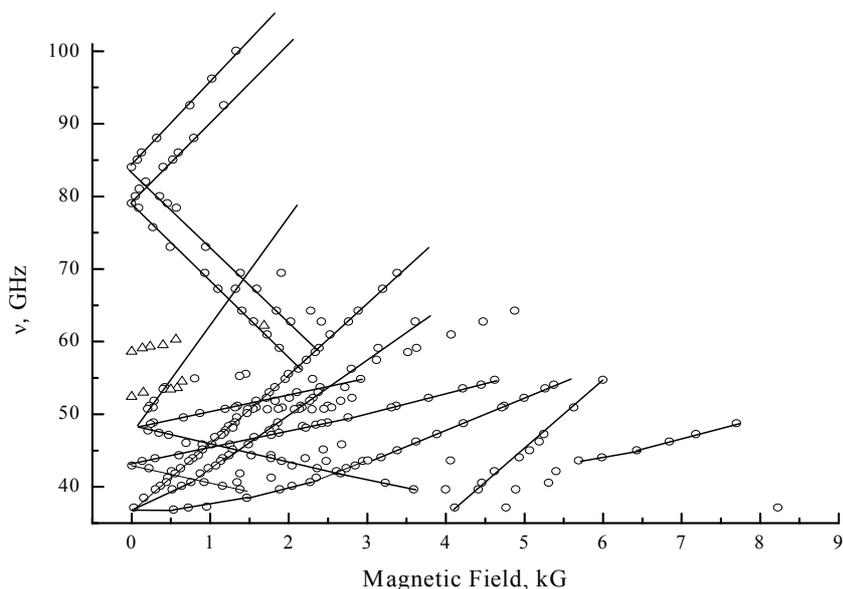


Рис.3 - Частотно-полевая зависимость резонансных переходов в кристалле $Y_3Al_5O_{12}:Eu$.

На экспериментальных кривых, приведенных на рис. 3, кружки соответствуют ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{B} \parallel [100]$, а треугольники – $\mathbf{B} \parallel [110]$.

На основании анализа полученных результатов можно сделать два предположения. Согласно первой гипотезе в кристалле реализуется два типа центров европия, которые отличаются величинами РНП и g-факторов. В частности, величины РНП на частотно-полевой зависимости 36, 43, 52 и 79 ГГц укладываются в схему уровней, где дублеты Eu^{2+} со спиновыми проекциями 1/2, 3/2, 5/2 и 7/2 разделены интервалами 16, 36 и 43 ГГц соответственно. Для второго центра соответствующие энергетические величины равны 20, 36 и 48 ГГц. В пользу такой интерпретации свидетельствует разная интенсивность двух типов центров. Возникновение разных типов центров объяснимо с точки зрения неизовалентного замещения. Поскольку редкоземельный ион Eu^{2+} внедряется в решетку граната на место иона Y^{3+} , то требуется компенсация заряда. В

связи с этим удаленный и локальный компенсатор могли бы объяснить наблюдаемую картину спектров.

Альтернативным объяснением полученных результатов может быть также образование парных центров европия. Главным аргументом в пользу такого вывода является наличие РНП на частоте 72 ГГц (на Рис. 3 этот переход не показан). Такое расщепление не вписывается в приведенную выше систему уровней одиночных ионов. Кроме того, удвоение величин РНП (в нашем случае 36 ГГц) возможно для парных центров. Образование пар при малой концентрации примеси может быть следствием кулоновского взаимодействия при компенсации заряда. Известно, см. например [3], что в кристалле $\text{CsCdBr}_3:\text{RE}^{3+}$, энергетически выгодно образовывать пару редкоземельных ионов через вакансию кадмия, и при этом пары образуются даже при небольшой концентрации ионов. Если допустить образование комплекса Eu^{2+} -вакансия - Eu^{2+} -, то такая пара также осуществит зарядовую компенсацию в кристалле.

Для прояснения вопроса планируются дополнительные исследования.

Работа была поддержана Министерством образования и науки России по ГК № 8017, ГК 8568, Программами РАН: «Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника», «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов», а также грантом РФФИ.

Литература

- [1] Г.Р. Асатрян, А.А. Мирзаханян. ФТТ, **33**, 6, (1991) 1899-1900.
- [2] Tarasov V.F., Shakurov G.S. Appl. Magn. Res. **2**, N3, (1991), 571-576.
- [3] J. Neukam, N. Bodenschatz, and J. Heber. Phys. Rev. B **50**, N 6, (1994), 3536-3546.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ЭРБИЯ В МОНОКРИСТАЛЛЕ $Y_3Al_5O_{12}$

Асатрян Г.Р.¹⁾, Шакуров Г.С.²⁾

¹⁾ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194221, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая 26, email: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

²⁾ Казанский физико-технический институт, 420027, 10/7, Сибирский
тракт, Казань, Россия, email: shakurov@kfti.knc.ru

Монокристаллы иттрий алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), активированные редкоземельными элементами, находят широкое применение в квантовой электронике. Их свойства интенсивно изучались ранее методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). В частности, в кристалле YAG:Er³⁺, были измерены величины g-факторов основного и первого возбужденного состояний, определены константы сверхтонкого взаимодействия, исследована концентрационная зависимость спектров ЭПР [1, 2]. Выполненные измерения были проведены в стандартном X-диапазоне, причем исследование возбужденного дублета проводилось с помощью термического заселения [2]. В настоящей работе представлены результаты измерений спектров ЭПР на высоких (37 - 850 ГГц) частотах. Исследовались образцы монокристаллов YAG с концентрациями эрбия 0.1 % и 10 % при температуре жидкого гелия 4.2 К и магнитных полях до 1 Т.

В частотном интервале 37 - 150 ГГц наблюдался спектр ЭПР основного дублета иона Er³⁺ (электронная конфигурация 4f¹¹, основной мультиплет ⁴I_{15/2}). Для образца с концентрацией 0.1 % спектр представлял собой интенсивную узкую линию с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой (СТС) из восьми компонент (изотоп ¹⁶⁷Er, ядерный спин $I = 7/2$, естественная распространенность 22.9 %). В монокристалле, содержащем 10 % эрбия, линии значительно уширились, и СТС не разрешалась. Угловые зависимости спектров соответствовали литературным данным и указывали на существование шести магнитно-неэквивалентных центров, локализованных в додекаэдрических

позициях Y^{3+} . Резонансные переходы между основным и первым возбужденным дублетом регистрировались в интервале 570 - 720 ГГц. Энергетический интервал между дублетами ($\sim 24 \text{ см}^{-1}$) был известен из ранних оптических измерений. Для междудублетных переходов были измерены угловые и частотно-полевые зависимости спектров ЭПР. Ширины междудублетных линий для обеих концентраций оказались существенно большими, чем для внутридублетных переходов и не позволили наблюдать СТС. Кроме известного центра эрбия в монокристаллах $YAG:Er 0.1\%$ и $YAG:Er 10\%$ был обнаружен новый слабый сигнал. На рис.1 представлен спектр ЭПР полученный на частоте 618 ГГц, где присутствуют оба типа парамагнитных центров.

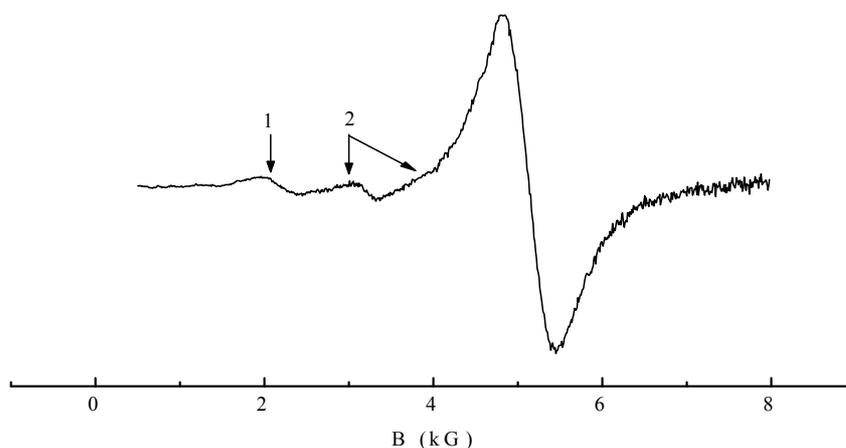


Рис.1 - Спектр ЭПР $YAG:Er^{3+}$ (0.1%). Частота 618 ГГц. $\mathbf{B} \parallel [110]$. 1- новый центр, 2- известный центр Er^{3+}

Как следует из частотно-полевой зависимости, приведенной на рис.2, новые линии ЭПР также связаны с междудублетным переходом. Причем величина расщепления в нулевом поле (РНП) нового центра была меньшей (597 ГГц) чем у известного центра эрбия (669 ГГц). Подробное изучение его угловой зависимости не представлялось возможным из-за малого отношения сигнал/шум и наложения линий двух центров. Наличие дополнительного центра должно было проявиться в спектрах ЭПР на низких частотах, где регистрировались резонансные переходы внутри основного дублета. Следует отметить, что интенсивные линии ЭПР известного центра эрбия сопровождали слабые сателлиты,

однако их идентификация пока неоднозначна. Из-за наличия в образце неконтролируемой примеси железа слабые сигналы с большими g -факторами могут принадлежать запрещенным переходам тетраэдрически и октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} . Хотя и теоретический расчет, сделанный на основе известных констант спинового гамильтониана Fe^{3+} , не смог описать экспериментальную угловую зависимость этих сателлитов. Однозначный ответ относительно природы новых центров можно получить, лишь при сравнении спектров нашего кристалла с $YAG:Fe^{3+}$, записанных в аналогичных условиях частот и температур. Не исключена также возможность наличия в монокристалле неконтролируемой примеси другого парамагнитного редкоземельного иона, Dy^{3+} .

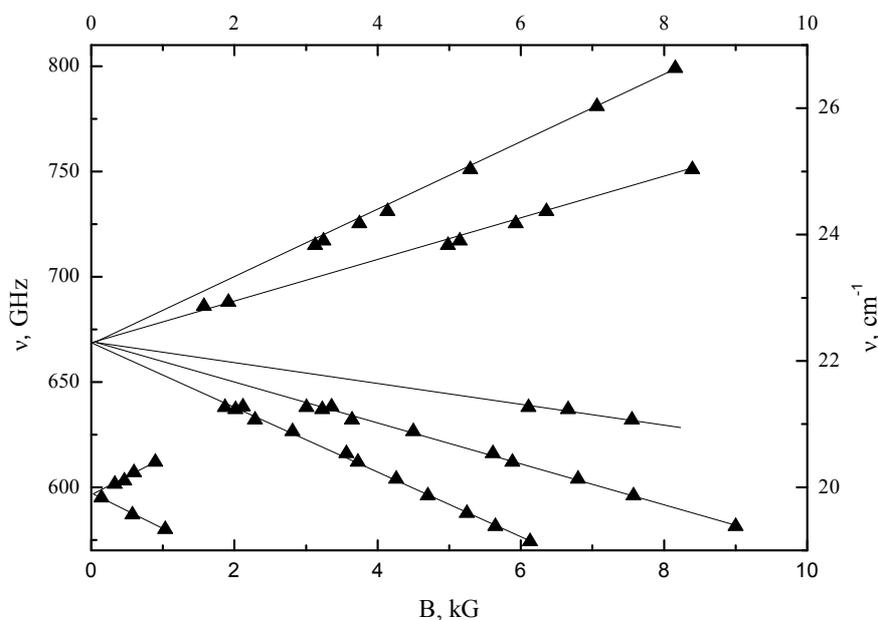


Рис.2 - Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР в кристалле $YAG:Er$. Ориентация $\mathbf{B} \parallel [110]$

Таким образом, пока не удалось получить ориентационные зависимости резонансных магнитных полей нового центра, получить информацию о его симметрии и объяснить возможную природу образования. Тем не менее, наличие этого центра для двух разных кристаллов с разной концентрацией эрбия указывает на то, что это не случайно возникший дефект. Судя по близким значениям штарковских расщеплений и разностных g -факторов

можно предположить, что эрбий в данном случае также замещает иттрий в c – узлах кристаллической решетки, и величина потенциала кристаллического поля имеет незначительное отличие от основного центра. Известно, что в монокристалле граната, выращиваемом при высоких температурах возможны несвойственные замещения октаэдрического алюминия на иттрий, со значительно большим ионным радиусом (так называемые «антисайт» дефекты). Такого рода нарушение стехиометрии, конечно же, должно было сказаться на виде спектров электронного парамагнитного резонанса, но, скорее всего следствием этого является существенное увеличение ширины линии междублетных переходов относительно внутридублетных, наблюдаемое в эксперименте, то есть рост неоднородной ширины. Если сравнить случаи разных кристаллов YAG:Er с YLF:Er, то оказывается, что в YLF, где стехиометрия не нарушается, не происходит заметного изменения ширины линий при сравнении переходов внутри дублета и между разными штарковскими уровнями.

Работа была поддержана Министерством образования и науки России по ГК № 8017, ГК 8568, Программами Российской академии наук: «Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника», «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов», а также грантом РФФИ.

Литература

1. M. Ball, G. Garton, M.J.M. Leask, D. Ryan, W.P. Wolf. J. of Applied Physics 32 Suppl. 267S (1961).
2. Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, В.А. Храмцов. Физика твердого тела. 33, № 2, 976-978 (1991).

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА НА УСИЛЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ЭОЗИНА В ПЛЕНКАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Брюханов В.В.², Цибулькинова А.В.¹, Слежкин В.А.¹

¹ФГБОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет», Россия, 236002, г.Калининград, Советский проспект, 1,
e-mail: tetorgold@mail.ru

²Балтийский федеральный университет имени И.Канта,
Россия, 236041, г.Калининград, ул.А.Невского, 14,
e-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru

Наночастицы серебра и золота в настоящее время являются объектами активного применения в области медицины, нанотехнологии, электроники и телекоммуникации. Коллоидные частицы благородных металлов обладают антимикробными и бактерицидными свойствами. Одной из главных областей применения нанокompозитных материалов на основе молекул ДНК является - использование таких систем в качестве точных молекулярных сенсоров, действующих на молекулярном уровне.

В работе [1] было показано тушение флуоресценции молекул эозина в присутствии наночастиц серебра, полученных методом химического восстановления. В данной работе исследовано влияние наночастиц серебра и золота, полученных методом лазерной абляции, на флуоресценцию и время жизни молекул эозина в полимерной матрице.

Золи наночастиц серебра и золота были получены методом лазерной абляции серебряной мишени в воде. Толщина слоя воды над поверхностью мишени составляла 3 мм. При получении золь использовался лазер Nd:YAG в режиме модуляции добротности, длиной волны возбуждения 532 нм, энергией накачки 12,4 Дж, частотой повтора импульсов 10 Гц. Спектры поглощения коллоидных растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне 300-600 нм. Спектры флуоресценции регистрировали на установке «Флюорат-02-Панорама». Длины волны возбуждения - 455 и 470 нм. Спектр корректировался по входному сигналу. Измерение короткого

времени жизни возбужденного состояния молекулы красителя осуществлялось на установке Fluorolog-3, использовали Nanoled-455 нм. Программное обеспечение DataStation позволяло строить кривые затухания в реальном времени. Обработка полученных данных осуществлялась в программе Origin 8.

Размеры полученных наночастиц серебра и золота исследовали методом фотонной корреляционной спектроскопии на спектрометре Photocor Complex. Использовали лазер длиной волны 432 нм.

На поверхность стекла наносили спиртовой раствор эозина с поливиниловым спиртом. Образцы высушивали при комнатной температуре. Толщина полимерной пленки составляла 50 мкм. Концентрация красителя в пленке была постоянна и составляла $2,25 \cdot 10^{-3}$ М. Исследовано влияние следующих концентраций наночастиц (НЧ) Ag на спектр флуоресценции молекулы эозина: (0,01-1) C_0 . Начальная концентрация НЧ Ag составляла $C_0 = 3,5 \cdot 10^{-8}$ М для серебра и $C_0 = 1,84 \cdot 10^{-8}$ М - для золота.

Результаты. В первой серии экспериментов были исследованы оптические свойства растворов НЧ Ag и Au. Спектры плазмонного поглощения растворов представлены на рис. 1. Из графиков видно, что максимум плазмонного резонанса лежит на 410 нм и 520 нм для серебра и золота соответственно, что совпадает с теоретическим значением максимумов полос поглощения и свидетельствует о наличии НЧ металлов в растворе. Радиус наночастиц серебра – 34 нм, золота – 32 нм.

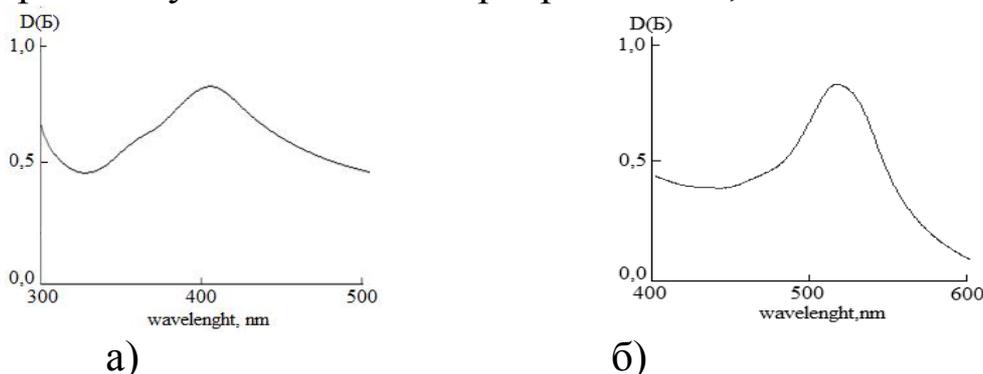


Рис. 1 - Спектры плазмонного поглощения растворов: а) серебра; б) золота.

Далее в работе было исследовано влияние НЧ Ag и Au на флуоресценцию молекул эозина (рис. 2-3).

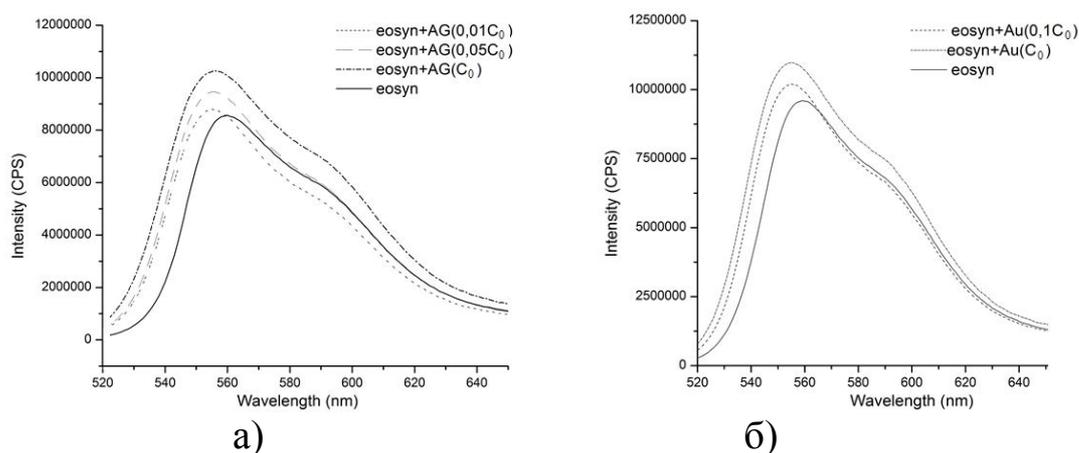


Рис. 2 - Спектры флуоресценции молекул эозина в пленке ПВС в присутствии НЧ: а) Ag , б) Au.

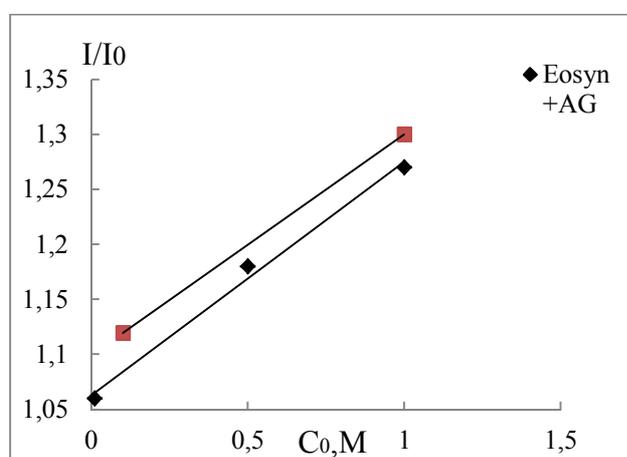


Рис. 3 - Изменение интенсивности флуоресценции в зависимости от концентрации наночастиц

Таблица - Время жизни возбужденного состояния молекул эозина с участием наночастиц серебра и золота

Состав среды	Время жизни τ , нс
Эозин	2,9020
Эозин +НЧ Ag (0,01C ₀)	3,0155
Эозин + НЧ Ag (0,05C ₀)	3,0244
Эозин + НЧ Ag (C ₀)	3,0797
Эозин + НЧ Au (0,01C ₀)	2,9208
Эозин + НЧ Au (C ₀)	2,9901

Таким образом, установлено, что наличие наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции, в пленках ПВС дает плазмонное усиление в спектре быстрой флуоресценции

молекул эозина. Это усиление зафиксировано только для длины волны возбуждения 455 нм. С увеличением концентрации наночастиц серебра, происходит разгорание свечения флуоресценции молекул эозина. При наличии наночастиц золота в пленках наблюдается усиление свечения флуоресценции молекул эозина при возбуждении на длине волны 470 нм. С увеличением концентрации наночастиц увеличивается интенсивность флуоресценции и растет время жизни возбужденного состояния молекул эозина.

Литература

1. Брюханов В.В., Флуоресценция родамина 6Ж и эозина в присутствии наночастиц серебра в водных растворах, на силихроме и в пленках поливинилового спирта / В.В.Брюханов, В.А.Слежкин, Н.С.Тихомирова, А.В.Цибулькинова // Известия КГТУ. - 2012. - № 26. - С. 11-17.
2. Зимон А.Д. Особенности коллоидно-химических свойств наночастиц / А.Д.Зимон, А.В. Вегера, А.Н.Павлов //Труды XII Междунар. научной конф.-М.:МГУТУ, 2006.-Т.3.-С. 132-136.
3. Соколов А.В. Оптические свойства металлов.- М.: Физматгиз, 1961. - 465 с.

ТУШЕНИЕ БЫСТРОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж ВНЕШНИМИ ТЯЖЕЛЫМИ АТОМАМИ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ГРАНИЦЕ ПОРИСТЫЙ СИЛИКАГЕЛЬ – ЖИДКОСТЬ

Тихомирова Н.С.¹, Брюханов В.В.^{2,1}, Слежкин В.А.¹

^{1.} ФГБОУ ВПО "Калининградский государственный технический университет", 236000, г. Калининград, Советский проспект 1, e-mail: bellaktriss@mail.ru, vslezhkin@mail.ru

^{2.} БФУ им. И. Канта, 236041, г. Калининград, ул. А. Невского д.14, e-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru.

Пористые среды и материалы исследуются в разных областях науки и технике. Это и создание сенсорных наноматериалов на основе пористых кремнеземов, и процессы диффузии в биологических тканях и мембранах, а также проблемы гетерогенного катализа [1-2]. Однако процессы диффузии в пористых средах и на границе пористый кремнезем - жидкость не достаточно хорошо изучены, вследствие влияния пористости, извилистости, размера и структуры пор [3-4].

В настоящей работе была задача исследовать тушение быстрой флуоресценции молекул родамина 6Ж (Р6Ж) внешними тяжелыми атомами (ВТА) КJ в присутствии наночастиц (НЧ) Ag на границе пористый силикагель - жидкость.

В работе использовали пористый кремнезем - силикагель С-80 с удельной площадью поверхности $80 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметром пор 40 нм., фракцией 0,2 – 0,35 мм. НЧ серебра в водной среде адсорбировали на силикагель в течение 40 мин, затем - молекулы родамина 6Ж из раствора в воде. После адсорбции образцы сушили в печи 40 мин в печи при температуре 60^0 С . Методика синтеза гидрозоля серебра и его оптические характеристики приведены в [5-6]. Средний радиус НЧ серебра составлял 32 нм. Концентрация НЧ в порах силикагеля С-80 после адсорбции - $7,53 \cdot 10^{-7} \text{ НЧ}/\text{нм}^2$, концентрация молекул Р6Ж в порах кремнезема после адсорбции - $11,57 \cdot 10^{-3} \text{ молекул}/\text{нм}^2$. Концентрацию молекул Р6Ж и НЧ Ag в порах силикагеля определяли спектрофотометрическими методами. Максимум

плазмонного поглощения НЧ серебра в водном растворе приходится на длину волны 420 нм (рис.1), максимум быстрой флуоресценции Р6Ж в присутствии НЧ серебра в порах силикагеля - 560 нм (рис.2). При таком соотношении концентраций НЧ Ag и молекул красителя Р6Ж наблюдается поверхностный плазмонный резонанс (ППР) в порах силикагеля С-80 (рис.3). При возбуждении в максимуме плазмонного поглощения НЧ Ag наблюдается усиление люминесценции Р6Ж на 40%, так как в данном случае происходит возбуждение поверхностных плазмонов на НЧ серебра, адсорбированных на поверхности силикагеля.

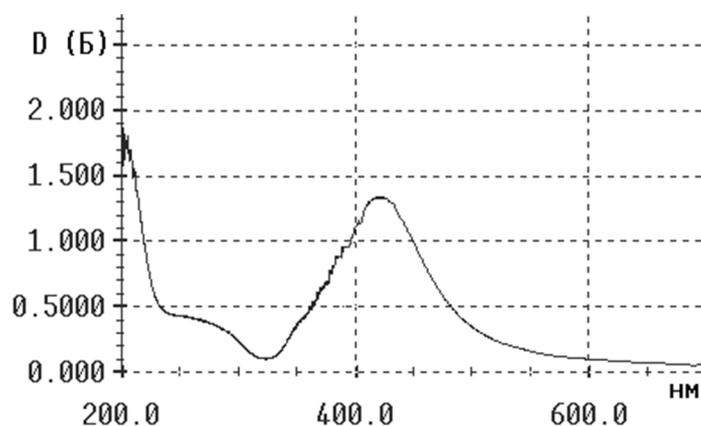


Рис. 1 - Спектр плазмонного поглощения НЧ серебра в водном растворе

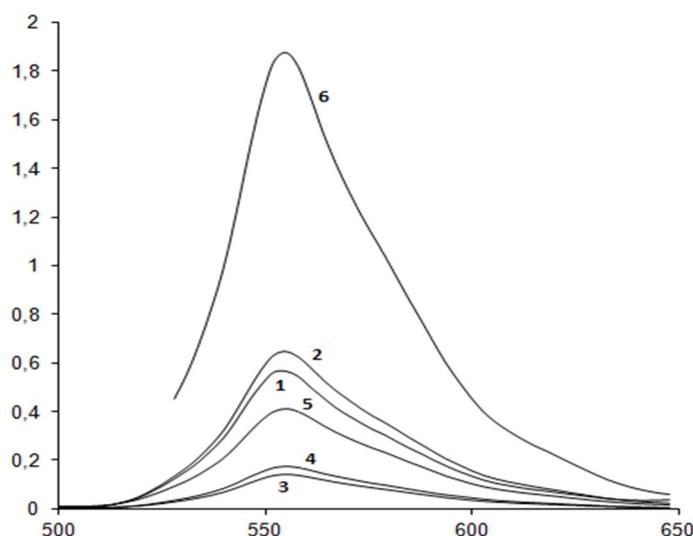


Рис. 2 - Спектр флуоресценции молекул Р6Ж в присутствии НЧ серебра в порах силикагеля С-80 в воздухе при комнатной температуре: 1- длина волны возбуждения 337 нм; 2 - 350 нм; 3- 400 нм; 4- 420 нм; 5- 450 нм; 6- 510 нм. Образцы возбуждали под углом 45° к поверхности

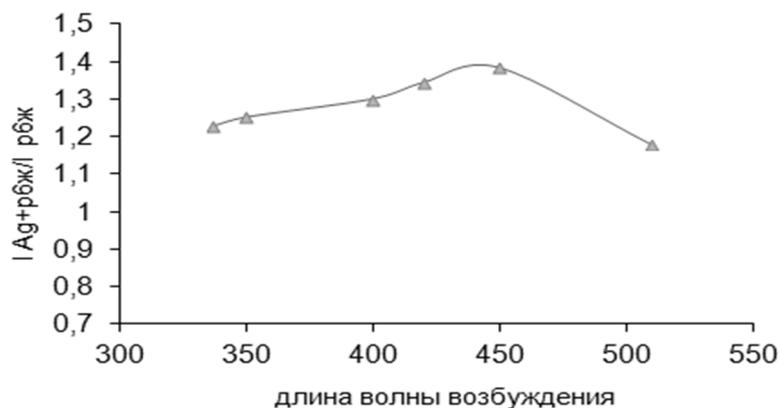


Рис. 3 - Отношение интенсивности флуоресценции Р6Ж (в максимуме флуоресценции 560 нм) в присутствии НЧ серебра к интенсивности флуоресценции Р6Ж без серебра в порах С-80 как функция длины волны возбуждения

Тушение быстрой флуоресценции Р6Ж в порах силикагеля было сначала вызывалось молекулами воды, а затем ВТА КJ, образцы возбуждали длиной волны 420 нм, под углом 45^0 . Если сравнивать тушение быстрой флуоресценции Р6Ж без Ag и Р6Ж в присутствии НЧ Ag при такой же концентрации Р6Ж, то очевидно, что плазмонный перенос энергии электронного возбуждения наночастиц Ag на молекулы красителя влияет на процессы тушения быстрой флуоресценции, хотя большого различия между константами k_{FS} не наблюдается (табл.1, рис. 4).

Таблица 1. Константы Штерна-Фольмера и константы скорости тушения для длины волны возбуждения 420 нм

Адсорбат на С-80	k_{SF} , л/моль	k_Q , 10^9 л/моль·с
Р6Ж	14,31	2,86
Родамин Ag+ Р6Ж	12,06	2,41

Сравнивая константы скорости тушения с диффузионной константой в воде $k_{dH_2O} = 5,6 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, можно сделать вывод, что процессы тушения быстрой флуоресценции Р6Ж в присутствии и отсутствие НЧ Ag в порах силикагеля С-80 внешними тяжелыми атомами КJ лимитируется диффузией, а тушение является динамическим процессом.

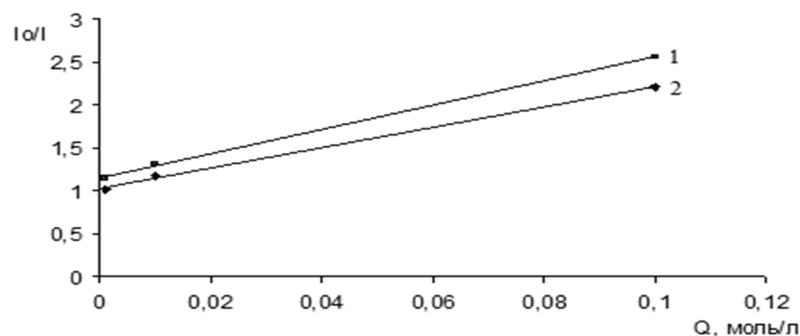


Рис. 4 - Зависимость относительной интенсивности (I_0/I) быстрой флуоресценции родамина 6Ж от концентрации тушителя КJ в порах силикагеля С-80: 1-Р6Ж; 2- Ag +Р6Ж. Образцы возбуждали длиной волны 420 нм

Литература

1. Климов В.В. Наноплазмоника/ В.В.Климов М.: Физматлит.- 2010.-480 с.
2. Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Рябчиков Ю.В. Особенности взаимодействия адсорбированных органических молекул с матрицей пористого кремния./ Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Рябчиков Ю.В. //Структура и динамика молекулярных систем. 2003. Вып. X.- Ч. 3.- С. 37-40.
3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. / Г.К. Боресков. Москва. Наука.1988. -304 с.
4. Андреев В.В. Исследование физико-химических параметров неактивных зон пористой гранулы катализатора / В.В. Андреев, В.И. Грицай, Ю.И. Прилуцкий // Reports of National Academy of Scienses of Ukraine 2007. № 6. -С.61-69.
5. Рогач А.Л. Образование высокодисперсного серебра при восстановлении ионов Ag^+ в водных растворах / А.Л.Рогач, В.Н.Хвалюк, В.С.Гурин //Коллоидный журнал. -1994. -Т.56.- №12. -С. 276-278.
6. Тихомирова Н.С. Флуоресценция родамина 6Ж на наночастицах серебра, адсорбированных на силикагеле. / Н.С.Тихомирова, В.В. Брюханов, В.А.Слежкин//Материалы XVII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (18-24 сентября) /«Кубанский государственный университет »,2011,Краснодар, 2011.- С.223-227.

БОЗЕ-КОНДЕНСАЦИЯ НА ФОТОНАХ ПРИ УЧАСТИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРУЕМЫХ В ГЕТЕРОГЕННОЙ ПЛАЗМЕ

Колеров А.Н.

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ» Проезд 4806,
д.5, Зеленоград, Москва, 124498, тел: 8-916-541-31-77, E-mail: kolero-
viet@yandex.ru*

Проанализированы работы с участием газов и гетерогенных источников плазмы, в которых термически синтезируются углеродные наноматериалы, легированные атомами металла и сделано предположение, что в условиях ВРС-спектроскопии может наблюдаться Бозе-конденсация на лазерных фотонах при комнатной температуре - чему и посвящена предлагаемая работа.

Проведение исследований по получению Бозе-Энштейновского конденсата - БЭК [1] (новое агрегатное состояние материи, возникающее при сверхнизких температурах) вызвало поток интересных исследований во всем мире. Это новое (пятое) состояние вещества открывает пути к получению новых сред, технологий и создание перспективной аппаратуры с новыми функциональными характеристиками и экспериментальными возможностями. Специфические требования для проведения экспериментальных исследований БЭК (не высокая концентрация атомов в изучаемой пробе, сверхнизкие температуры и требование обеспечения глубокого вакуума в магнитооптической кювете, в которой ведется изучение среды и др.) осложняют эксперименты и требуют больших финансовых затрат на их проведение. Такие эксперименты ведутся недавно, еще не накоплен опыт для проведения такого рода исследований, хотя открываются перспективы теоретического и практического значения для обширных областей научных задач.

Анализ физических основ этого явления и накопленный экспериментальный опыт позволит, со временем, выработать требования и найти более приемлемые условия для экспериментального изучения этой проблемы. В этом

направлении было бы интересно нахождение более «мягких условий» проведения экспериментальных исследований БЭК состояния. Уже появились работы, в которых приведены результаты исследований с привлечением новых химических веществ, с использованием некоторых из них явление БЭК уже реализовано [1].

Поиски новых сред для получения БЭК состояния осуществляется достаточно стремительно, если в первых опытах число используемых атомных сред насчитывало единицы химэлементов, то скоро их количество возможно возрастет. Интересным и неожиданным для появления БЭК оказалось получение фотонного конденсата, который теоретики отвергали (по целому ряду физических причин). Однако исследователи из Боннского университета показали, что это не совсем так. Их экспериментальные опыты с фотонным конденсатом, выполненные в 2010 году приведены в журнале NATURE [2]. В этой работе приведены данные экспериментального изучения БЭК выполненного с привлечением лазерных фотонов и раствора органического красителя R6G в качестве хладагента. Авторы этой работы попробовали показать, что существенной разницы между средами содержащие атомы или фотоны нет при получении БЭК состояния. Коренное отличие заключается только в том, что температура, при которой достигается БЭК для фотонов, не требует привлечения сверхнизких температур и магнитооптических ловушек, а может достигаться и наблюдаться при комнатной температуре!!!

Во всем мире (в частности и в России) уже несколько десятилетий проводились многочисленные исследования, связанные с конденсацией спектра излучения перестраиваемых широкополосных лазеров, работающих в условиях внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) [3,7-15] связанных с анализом газов и гетерогенных плазменных сред. В качестве изучаемых объектов, как правило, использовалась слабо ионизированная среда с привлечением легирующих добавок атомов металла (натрий, цезий и др.). Поэтому экспериментальные исследования проводились на плазменных объектах (гетерогенная плазма, в которой атомы металла

переводились в слабо возбужденное состояние) размещенных в резонаторе ВРЛ-спектроанализатора. Для проведения экспериментов использовались своеобразная геометрия сферических зеркал резонаторов и лазерноактивных сред с широкой однородно уширенной полосой люминесценции, исключая возможность возникновения паразитной интерференции на внешних гранях оптических элементов, находящихся в лазерном резонаторе.

С появлением работ по изучению материи в состоянии БЭК стали печататься близкие по смыслу работы, учитывающие влияние такого состояния (квазисостояния) среды [4], влияющих на возникновение когерентного характера излучения и проявления новых функциональных явлений для прикладных задач (например, явление когерентного лазерного сверхизлучения Дике [5] и др). Появились работы [3], описывающие получение когерентного поверхностного излучения и лазерной генерации на углеродных наноматериалах с участием гетерогенной плазмы, в которой осуществляется процедура термического синтеза металлуглеродных нанотрубок. На них достигнут процесс когерентного вынужденного излучения [3,6,7]. Показано осуществление новых прикладных и функциональных возможностей лазерной аппаратуры с помощью высокоразрешающих зондовых микроскопов и ВРЛ-спектроанализаторов [3,7]. Полученные в этих работах результаты расширяют данные о микро и макроструктуре изучаемых сред и создают, отличающиеся от традиционных, условия получения новых лазерных сред.

Исследование фотонного БЭК, во многом перекликается с вопросами изучения газов и гетерогенной плазмы в условиях ВРЛ-спектроскопии. В такой плазме термически синтезируются металлуглеродные наноматериалы, которые имеют перспективные приложения. Попытаемся разобраться, сравнив особенности этих экспериментов с условиями реализации фотонного БЭК [2]. Сравним данные приведенные в работе [3,7-15] с экспериментом, осуществленным в Боннском университете [2]. Использована экспериментальная установка, блок-схема которой изображена на рис.1. На вставке (рис.1А) изображено

взаимодействие широкополосного лазерного светового потока излучения с изучаемой металлуглеродной наносредой, термически синтезируемой в углеродной гетерогенной плазме [3,7-15]. Качественно сравним условия и использованные для опытов, оптические элементы для осуществления экспериментов, связанные с получением фотонного БЭК в лабораторных условиях при комнатной температуре и осуществлением опытов с гетерогенной плазмой в резонаторе ВРЛ-спектроанализатора [3,7-15].

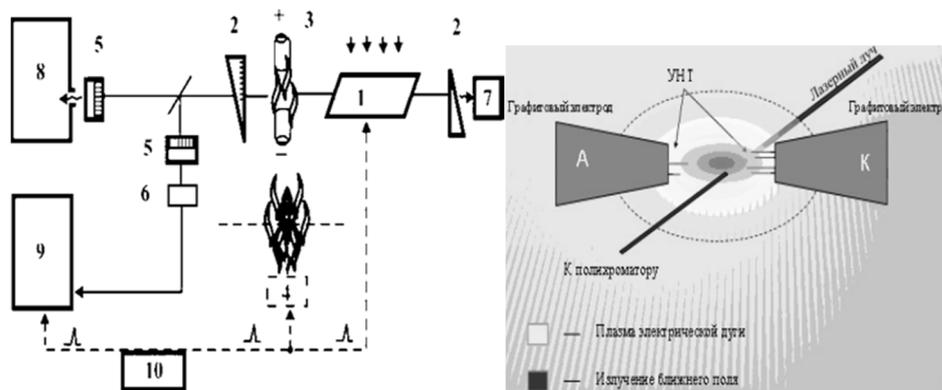


Рис.1

Рис. 1А

Проведенные на использованной установке исследования позволили зарегистрировать интересные данные, которые во многом аналогичны результатам, приведенные в [2].

Отличие состоит лишь в том, что вместо раствора красителя использовался кристалл гадолиний-скандий-галлиевого граната с ионами хрома (или другие лазерные среды [7-15]), позволяющие реализовать генерацию широкополосного излучения. Конфигурация зеркал ($R \sim 0.5\text{м}$) в используемых резонаторах близка к конфокальной геометрии [2] (при базовым расстоянием между ними $\sim 0,5\text{м}$). Между зеркалами устанавливались две диафрагмы (по обе стороны от лазерного кристалла) диаметром $\varnothing \leq 1-2\text{мм}$, выделяющие одну или несколько близлежащих продольных мод лазерного излучения. Кроме диафрагм, установленных в резонаторе ВРЛ-спектроанализатора, осуществлялся термический синтез углеродных нанотрубок (УНТ) в гетерогенной плазме, линейные размеры, которых были соизмеримы с длиной волны падающего на них лазерного света.

Т.е. в выделенном объеме УНТ происходит локализованная концентрация падающего потока фотонов на что указывали авторы [2] как на одно из основных условий проведения эксперимента (и достижения фотонной БЭК при комнатной температуре).

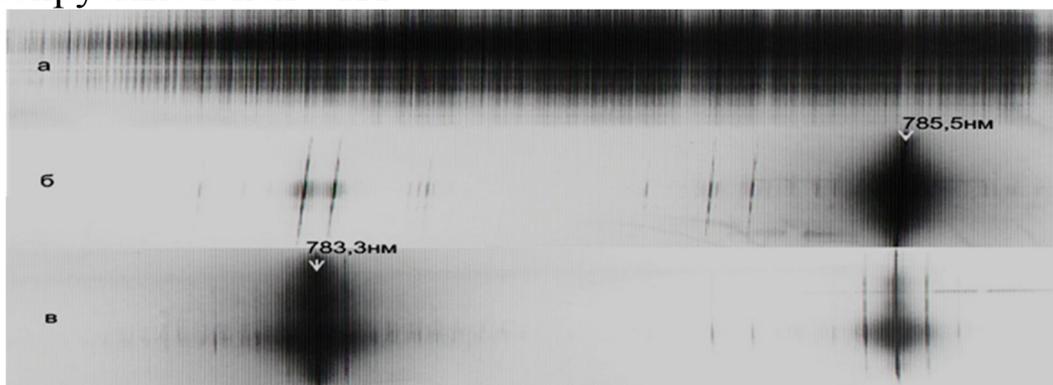
Сферические зеркала резонатора в работах [7-15] имели спектральные коэффициенты отражения близкие к 100% ($R \sim 99,9\%$) в полосах генерации $\Delta\lambda \sim 0,60-1,3\text{ мкм}$ (при необходимости эта полоса расширялась или смещалась за счет использования других зеркал резонатора с высокими спектральными коэффициентами отражения в области спектра задаваемых излучением использованных перестраиваемых лазеров). Задние грани используемых зеркал имели углы скоса $\sim 10-15$ градусов к оптической оси резонатора для исключения возникновения паразитной интерференции излучения на гранях оптических элементов. Это стандартное условие для осуществления ВРЛ-спектроскопии, используемое для получения «гладкого» спектра излучения и для достижения высокого спектрального разрешения при регистрации спектров поглощения (или эмиссии) газовых или плазменных объектов. Лазерный квантрон, вместе с оптическими элементами и ксеноновой лампой накачки, охлаждались до комнатной температуры (Или нагревались до $\sim 100^\circ\text{C}$ и выше при использовании кристалла александрита легированного ионами хрома в качестве лазерной среды. Нагрев осуществлялся для увеличения эффективности лазерной генерации на кристалле александрита). Для этого использовался термостат с проточным током хладагента и точной регулировкой температурного режима в используемой установке.

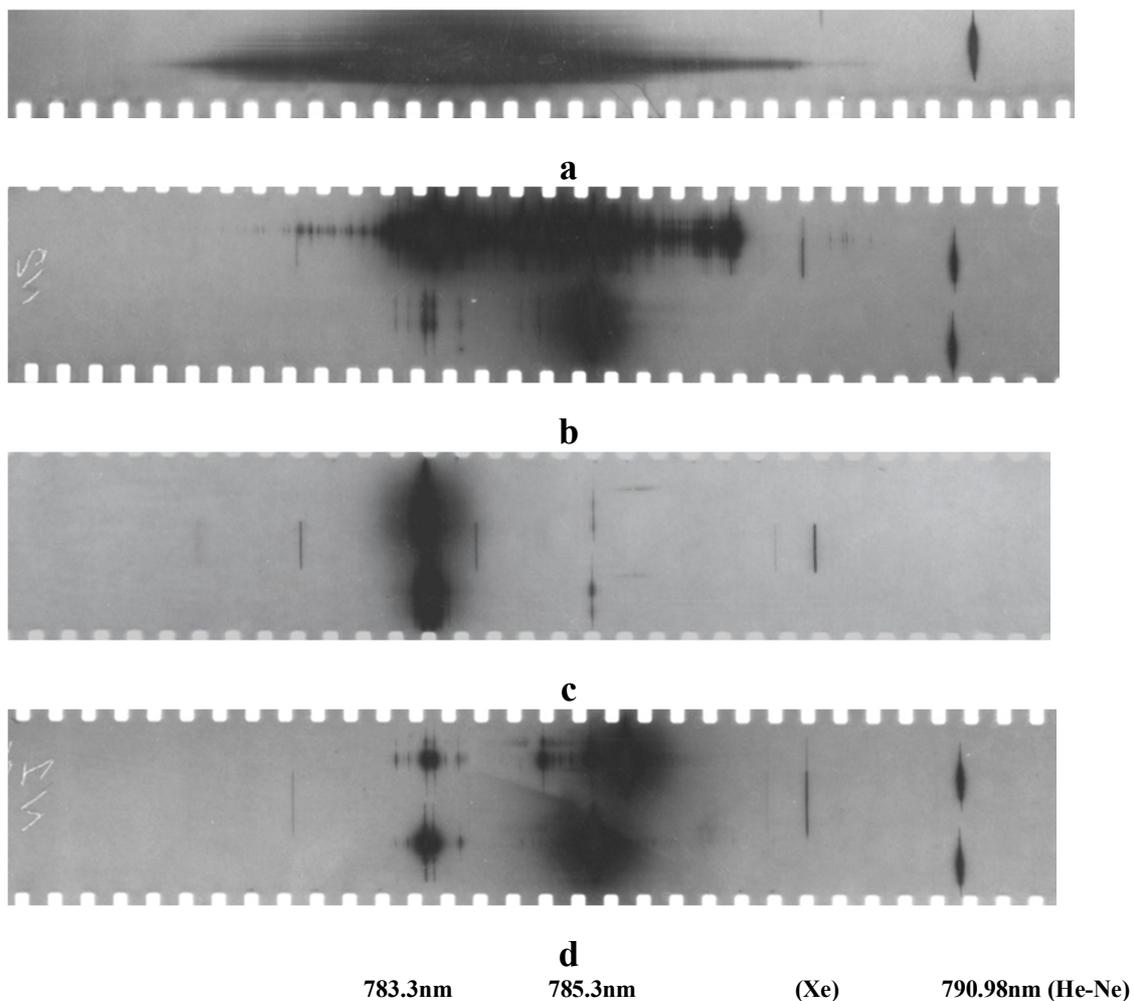
У исследователей из Боннского университета использовался резонатор со сферическими зеркалами ($R \sim 1\text{ м.}$) которые имели спектральный коэффициент отражения близкий в 100% (как и в [7-15]), расположенные на расстоянии $L \sim 1,5\text{ мкм}$ друг от друга. Это позволяло им выделять несколько (около 7) продольных мод излучения и осуществить локальную концентрацию фотонов в выделенном объеме резонатора. Между зеркалами заливался раствор органического красителя Родамин 6G, молекулы

которого возбуждались потоком излучения аргонового лазера ($W \leq 2.0$ Вт). Тепловая энергия лазерного потока излучения, выделяемая при спектральной конверсии и преобразовании излучения из зеленой области в желтый интервал, снижалась и охлаждалась до комнатной при прокачке раствора красителя гидропомпой. Стандартная схема преобразования света лазера накачки при получении перестраиваемого спектра излучения на органических красителях, растворенных в этиленгликоле или другой жидкостной матрице.

В экспериментах [3,7-15], использовалась система регистрации, позволяющая фиксировать изменение динамических характеристик импульсов излучения и их спектры после прохождения высокоразрешающего полихроматора ($R \sim 10^6$ и $D \sim 0.01$ -1 нм/мм) и регистрируемых системой индикации световых потоков. При взаимодействии потока широкополосного перестраиваемого излучения с гетерогенной плазмой, которая участвовала в процессе термического синтеза металлуглеродных наноматериалов (углеродные нанотрубки - УНТ). Их появление в резонаторе ВРЛ-спектроанализатора приводило к разнообразным оптическим явлениям (изменялась динамика регистрируемого импульса, наблюдалось возникновение когерентной генерации на углеродных нанотрубках [3], фиксировалось возникновение когерентного лазерного сверхизлучения Дике [7], *наблюдалось преобразование лазерного излучения с возникновением условий фотонного БЭК (если это так !!!???)*, фиксировался нелинейный характер наблюдаемых оптических явлений и др.

Ниже, на рис.2, приведены характерные изменения спектров при осуществлении анализа гетерогенной плазмы содержащих синтезируемые в ней УНТ.





8порядок

Рис.2 - Фрагменты генерационных спектральных участков, обусловленных возникновением когерентного излучения, возникающего в Ферстеровской области «УНТ-мишень» при ее облучении внешним лазерным, перестраиваемым по частоте, светом: а – исходный спектр лазерной генерации, в-д - спектры когерентной генерации (наблюдается конкуренция между участками (783.3нм и 785.3нм) при возникновении когерентной генерации) Результаты аналогичные данным, приведенным в работе из NATURE [2] (регистрация спектров, аналогичны наблюдению спектров при возникновении фотонного БЭК состояния) (по горизонтали приведены значения длин волн для калибровки шкалы спектров)

Фрагменты спектров на этом рисунке, характеризуют изменение спектральной интенсивности при изучении гетерогенной плазмы легированной добавками атомов металлического церия термически синтезируемых в стенки УНТ и возможно влияющих на проявление фотонного БЭК: **а.** исходный спектр лазерной генерации, **б.** и **в.** спектры характеризующие появление фотонной БЭК. Многие из полученных результатов характеризовались изменением

спектральной интенсивности, и динамики потока и спектров излучения. В качестве примера на рис.3 изображена зависимость изменения спектральной интенсивности в зависимости от зоны регистрации оптического сигнала в районе ближней зоны (прилегающая к концу зонда сканирующего микроскопа [3,6-7] или из прилегающих к острию зонда областей) между зондом высокоразрешающего микроскопа и углеродной мишенью облучаемая потоком перестраиваемого лазерного излучения с однородно уширенным контуром усиления.

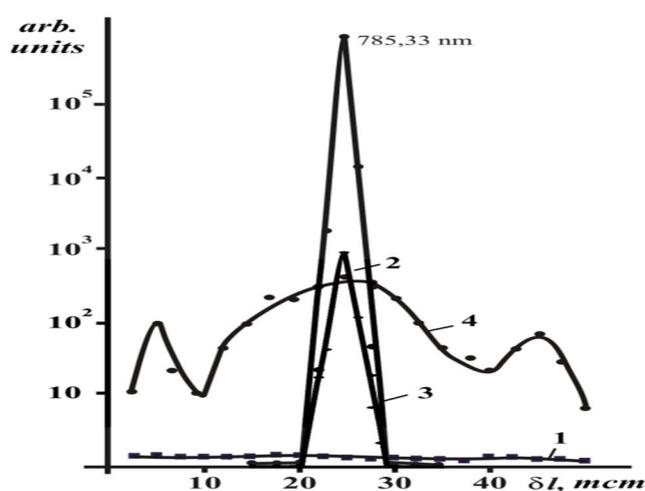


Рис.3

Такая зависимость зарегистрирована скоростным фотоприемником после высокоразрешающего полихроматора, а спектры фотографировались. Проведенный анализ известных экспериментальных работ и зафиксированные данные позволяют выдвинуть следующие предположения для развития наблюдаемого явления БЭК и новых прикладных задач:

1. Экспериментальная установка, примененная исследователями из Бонна, для регистрации фотонного БЭК мало чем отличается от ВРЛ-спектроанализатора, применяемого для изучения спектров поглощения (эмиссии) газов и гетерогенной плазмы легированной атомами церия, термически внедренных в стенки УНТ.

2. В рассмотренных случаях использовались, в качестве когерентных источников излучения, перестраиваемые лазеры с

однородно уширенным контуром усиления, возбуждаемые оптическими источниками излучения при комнатной температуре.

3. Видимо, все наблюдаемые и регистрируемые явления связаны между собой одним основным условием – обеспечение когерентности потока излучения и нелинейным изменением динамики потока излучения.

4. Дальнейшее изучение всех регистрируемых явлений расширит знания о фотонном БЭК (если оно существует или возникает !!!???) как описано в [2]) и позволит наблюдать и другие эффекты, возникающие при облучении лазерным широкополосным излучением гетерогенной плазмы легированной атомами металлов.

5. В работе [2] не приведены исчерпывающих характеристик излучения, характеризующие динамические и спектральные характеристики излучения в состоянии БЭК и возможные нелинейные проявления

6. Все эти исследования позволят найти и выработать условия создания нового класса лазерноактивных сред и их практическое применение для разнообразных задач в широком спектральном интервале (включая УФ и рентгеновский диапазоны) с разными временными характеристиками.

Литература

1. Каттерле В. «Когда атомы ведут себя как волны», УФН, т.173, N.12, с.1339.
2. Weitz V. et. al., «Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavite», NATURE, v.468, 2010, p.545
3. Колеров А.Н., // Гетерогенная плазма. Применение гетерогенной плазмы для нанотехнологий», LAP Lambert Academic Publishing (2012-10-18), 152с.
4. Аверченко В.А. и др., «Высокотемпературная БЭК поляритонов: реализация в условиях ВРЛ накачки вещества», Квантовая электроника, т.36, N6,2006, с.532
5. Dicke R.H, Phys. Rev., 1954, v.93, p.99

6. Колеров А.Н., «Когерентное излучение от углеродных нанотрубок при их лазерном возбуждении». Наноинженерия 2012, №12, с.54
7. Колеров А.Н., «Изучение проблем создания генераторов когерентного излучения на углеродных нанотрубках», Наноинженерия п.8, 2013, N8
8. Жариков Е.В. и др. «Лазерный спектроанализатор на основе кристалла ГСГГ:Cr³⁺», ДАН СССР, т.285, N.1, с.92
9. Колеров А.Н. «Влияние светоэрозионной плазмы, находящейся в резонаторе перестраиваемого лазера, на характеристики его излучения» Квантовая электроника, 32, N.6, с.528, 2002
10. Колеров А.Н. «Особенности конденсации спектра излучения перестраиваемых лазеров», Квантовая электроника, 15, N.3, с.512, 1988
11. Колеров А.Н. «Аномалия спектра излучения и кинетики импульса генерации в лазерном кристалле BeAl₂O₄:Cr³⁺» ПЖТФ, т.13, N4, 1987, с.227
12. Колеров А.Н. «Использование лазера на Al₂O₃:Ti³⁺ для внутрирезонаторной лазерной спектроскопии» ЖПС, т.44, N3, 1986, с.127
13. Колеров А.Н. «Внутрирезонаторные лазерные спектроанализаторы на LiF с ламповым возбуждением центров окраски» Квантовая электроника, т.15, N9, 1988, с.816
14. Распопов Р.А. и др. «Внутрирезонаторная лазерная спектроскопия с использованием лазеров на ЦО в кристалле NaCl-ОН», Квантовая электроника, т.6, N6, 1999, с.618
15. Дубинский М.А. и др. «Получение квазинепрерывной генерации на KZpF₃:Cr³⁺» Квантовая электроника, 13, №12, 1986, с.986.

ИСКАЖЕНИЕ ФОРМЫ ПУЧКА ПРИ СКАНИРОВАНИИ АКУСТООПТИЧЕСКИМ ДЕФЛЕКТОРОМ, СВЯЗАННОЕ С ШИРИНОЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ПОЛОСЫ ЛАЗЕРА

Евстигнеев В.Л.¹, Талалаев М.С.¹, Гук А.С.¹, Казарян М.К.²

¹ ОАО «НЦЛСК «Астрофизика», 125424, Москва, Волоколамское ш., д. 95

² ФГБУН ФИАН, 119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д.53

В настоящее время все более широкое распространение получают волоконные лазеры. Такие лазеры имеют ряд преимуществ перед твердотельными приборами, однако, как правило, они обладают более широкой спектральной полосой излучения.

При управлении излучением такими лазерами с помощью акустооптических deflectоров более широкая спектральная полоса излучения приводит к увеличению расходимости лазерного излучения в направлении сканирования [1]. Основными механизмами увеличения расходимости является зависимость угла дифракции от длины волны излучения и дисперсия показателей преломления кристалла парателлуриата [2].

В данной работе проведены расчеты эффективности работы АОД и увеличения расходимости лазерного луча в deflectорах на основе анизотропной дифракции в монокристалле парателлуриата для длин волн лазерного излучения 0,532 мкм и 1,06 мкм [3]. Ширина спектральной полосы излучения 0,532 мкм составляла $\pm 0,15$ нм по уровню интенсивности $1/e^2$, для длины волны 1,06 мкм ± 3 нм.

На графике рисунка 1 приведены зависимости эффективности дифракции от частоты звуковых волн для значений длин волн 0,532 мкм ($\eta(f)$) и 0,532 мкм+0,15 нм ($\eta_1(f)$) в пределах частотного диапазона работы deflectора по уровню снижения эффективности дифракции до 0,9.

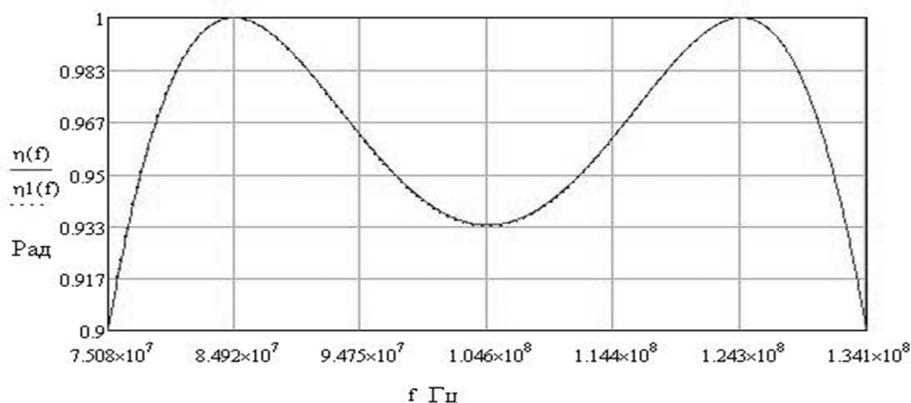


Рис. 1 - Зависимости эффективность дифракции от частоты на длинах волн 532нм и 532+0.15нм

На следующем рисунке 2 приведены графики аналогичных зависимостей для длин волн 1,06мкм ($\eta(f)$) и 1,06мкм+3нм ($\eta_1(f)$).

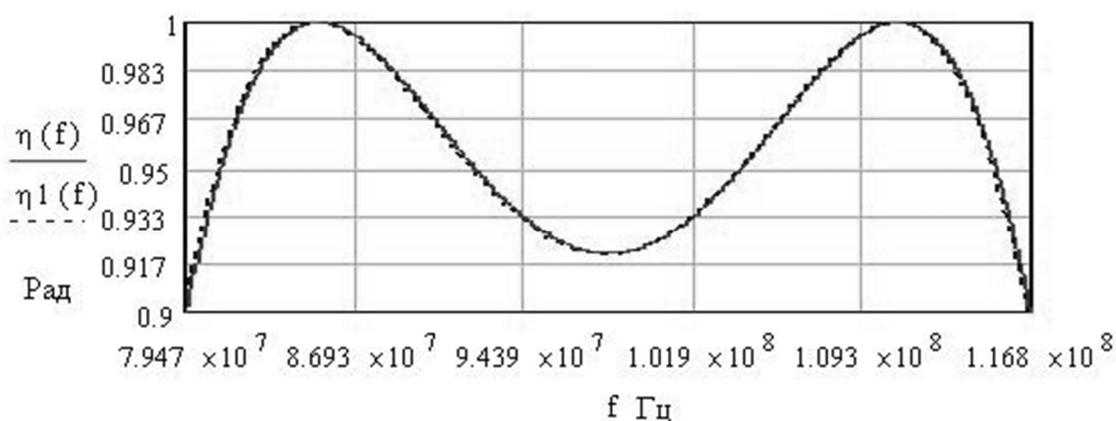


Рис. 2 - Зависимости эффективность дифракции от частоты на длинах волн 1060нм и 1060+0.15нм

На рисунке 3 приведена зависимость от частоты разности углов дифракции от частоты звуковых волн на выходе дефлектора для спектральных компонент 0,532мкм и 0,532мкм+0,15нм – $\beta(f)$ и $\beta_2(f)$, соответственно.

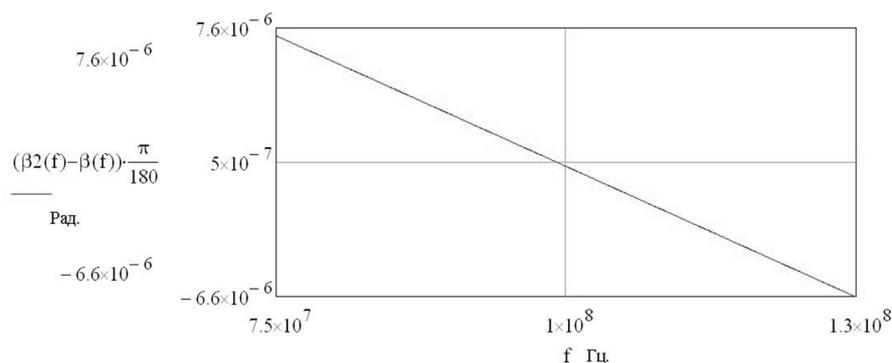


Рис. 3 - Разность угловых положений на длинах волн 532нм и 532+0.15нм в частном диапазоне работы дефлектора

На рисунке 4 приведена зависимость от частоты разности углов дифракции от частоты звуковых волн на выходе дефлектора для спектральных компонент 1,06мкм и 1,06мкм+3нм – $\beta(f)$ и $\beta_2(f)$, соответственно.

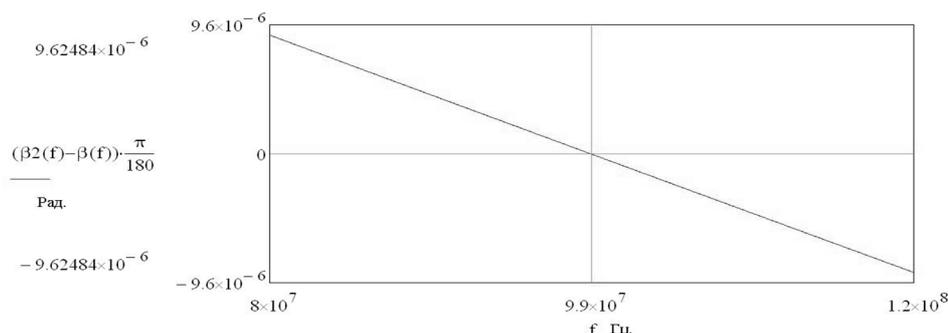


Рис. 4 - Разность угловых положений на длинах волн 1,06мкм и 1,06мкм+3нм в частном диапазоне работы дефлектора

Как следует из полученных результатов, влияние величины спектральной полосы излучения на изменение углов дифракции на выходе дефлекторов слабее сказывается при увеличении длины волны. Это объясняется менее резкой спектральной дисперсией показателей преломления кристалла парателлуриита в длинноволновой области спектра [2].

Если расходимость падающего пучка значительно меньше углового спектрального расширения, то это приводит к значительным искажениям формы выходного луча. При сканировании по одной координате сечение пучка приобретает вытянутую форму в направлении отклонения луча и форму

диагонали при сканировании по двум координатам. Это иллюстрируется на рисунках 5а и 5б, где представлены формы падающего лазерного пучка и пучка на выходе двукоординатного дефлектора. Результаты получены с помощью прибора РИЦ 822.

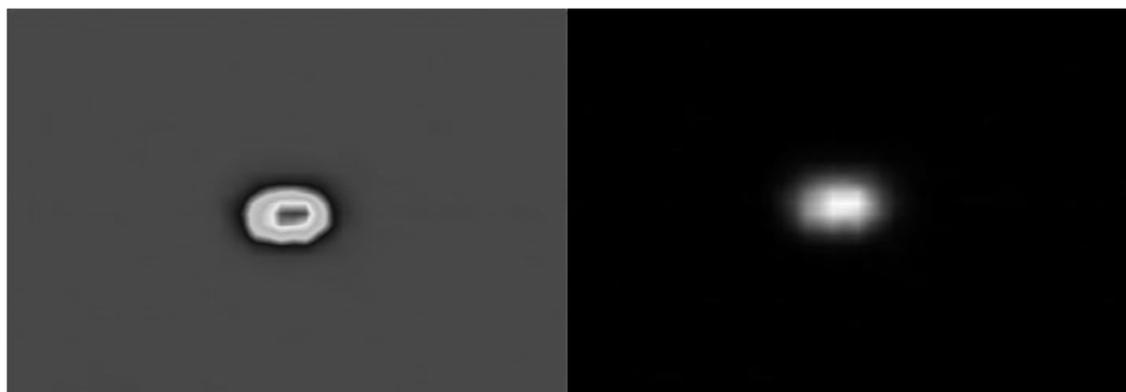


Рис. 5а - Сечение падающего лазерного пучка

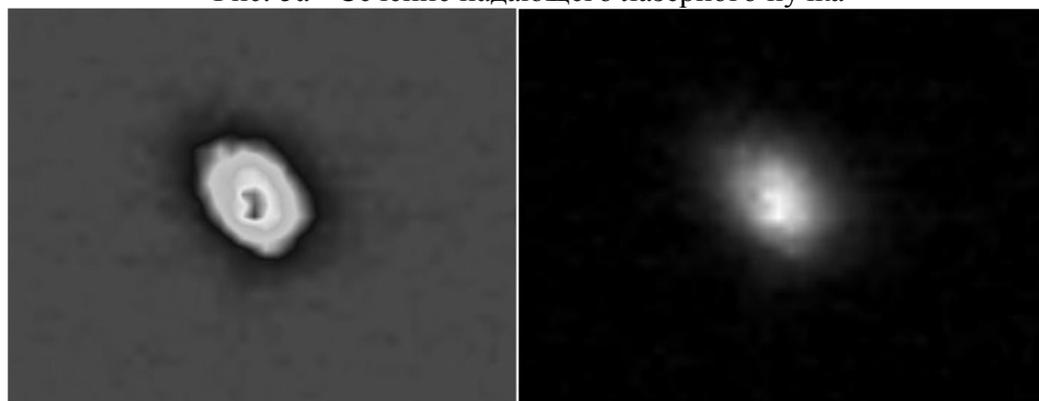


Рис. 5б - Сечение лазерного пучка на выходе двукоординатного дефлектора

Литература

1. Митин К.В., Крымский М.И., Евстигнеев В.Л., Гук А.С., Дефлектор длинных лазерных импульсов повышенной энергетики, 2011г.
2. Naoya Uchida, Optical Properties of Single-Crystal Paratellurite (TeO_2), Nippon Telegraph and Telephone Public Corporation, Musashino, Tokyo, Japan, 1971г.
3. Евстигнеев В.Л., Талалаев М.С., Гук А.С., «Увеличение угла сканирования в акустооптическом дефлекторе путем уменьшения длины акустооптического взаимодействия», Оптика и спектроскопия конденсированных сред, 2012г.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ CdSe В СТЕКЛОВИДНОМ АЛКАНЕ КАДМИЯ

Магарян К.А.¹, Федянин В.В.^{1,2}, Васильева И.А.¹

¹Московский педагогический государственный университет, ул. Малая
Пироговская, дом 29, 119992, ГСП-2 Москва, Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии
наук, 119991 Москва, Россия, e-mail: irina.vasilieva@gmail.com

Полупроводниковые нанокристаллы (квантовые точки) халкогенидов металлов, в том числе селенида кадмия, уже почти полвека являются объектом пристального внимания огромного числа исследователей. Этот интерес во многом обусловлен тем, что подобные материалы обладают огромной потенциальной возможностью для решения прикладных задач в различных областях человеческой деятельности от электроники до биологии и медицины. Свойства этих структур, в том числе и оптические, зависят от размеров наноточек, а значит от размеров области пространственного ограничения для движения электронов, дырок и экситонов, т.е. конфаймента [см. например 1,2]. Таким образом, в большой степени оптоэлектронные свойства нанокристаллов определяются квантово-размерными эффектами [3,4]. Огромное влияние на эти свойства оказывает среда, в которой находятся нанокристаллы. Последнее время все больше появляется работ, в которых используются матрицы, обладающие анизотропией структуры, ориентационным порядком и периодичностью, такие как жидкокристаллические полимеры [см. например, 5].

Данная работа посвящена изучению влияния эффекта размерного квантования на оптические и спектральные свойства нанокристаллов селенида кадмия CdSe в стекловидном алкане кадмия, имеющим анизотропную многоуровневую структуру [6] в условиях сильного конфаймента и теоретическому анализу электронной структуры квантовых точек (КТ) в этих условиях. Были исследованы образцы нанокомпозитов, в которых КТ имели размеры 1 нм, 1,8 и 2,6 нм. Концентрация КТ для всех размеров – 4%. Для всех образцов измерены спектры поглощения при

комнатной температуре и возбуждения флуоресценции при 77 К, спектры флуоресценции при возбуждении светом различной длиной волны при комнатной температуре, 77 и 4,2 К.

При комнатной температуре можно видеть четко проявляющиеся резонансные экситонные полосы в спектрах поглощения и флуоресценции для образцов 1,8 и 2,6 нм. Уменьшение размера КТ приводит к коротковолновому сдвигу сопряженных спектров (рис.1). Экситонные полосы самые интенсивные в спектрах флуоресценции и расположены на длинах волн 450 и 520 нм, соответственно, полуширины их

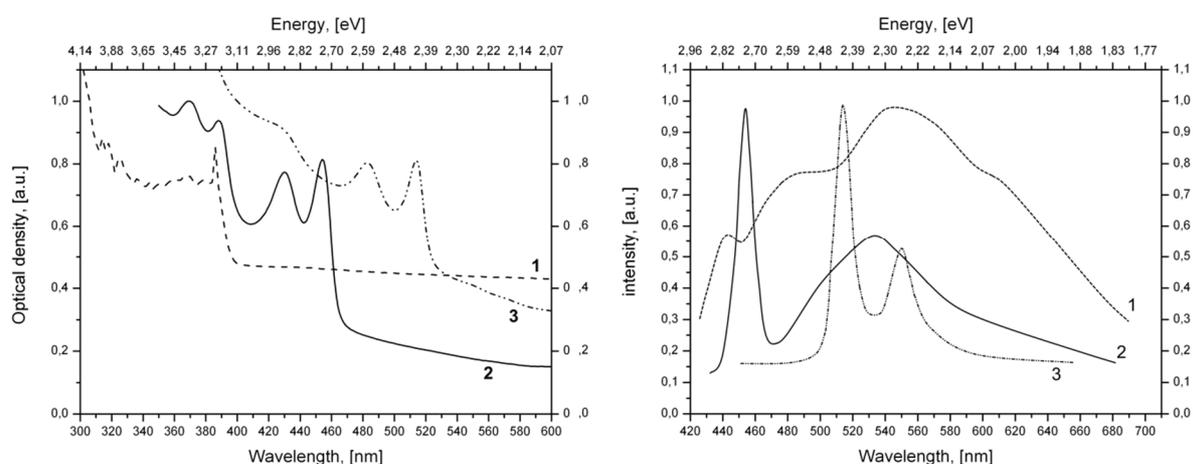


Рис.1 - Спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) нанокompозитов при комнатной температуре. Размеры КТ и длины волн возбуждающего света: 1 – 1 нм, $\lambda_{\text{возб}}=393\text{ нм}$; 2 – 1,8 нм, $\lambda_{\text{возб}}=387\text{ нм}$; 3 – 2,6 нм, $\lambda_{\text{возб}}=387\text{ нм}$

практически одинаковые $\sim 10\text{ нм}$. Длинноволновые полосы флуоресценции для этих образцов отличаются величинами полуширин и положением: $\sim 90\text{ нм}$ и 535 нм – образец 1,8 нм и $\sim 20\text{ нм}$ и 550 нм – образец 2,6 нм. Для образца с размером КТ 1 нм в спектре поглощения существует самая длинноволновая полоса, которая может быть отнесена к экситонной. Во флуоресценции резонансная полоса отсутствует. Спектр представляет собой широкую полосу со слабо выраженными тремя максимумами и длинноволновым плечом, расположенными на $\lambda_1 \approx 440\text{ нм}$, $\lambda_2 \approx 480\text{ нм}$, $\lambda_3 \approx 540\text{ нм}$, $\lambda_4 \approx 610\text{ нм}$. Между коротковолновым максимумом флуоресценции и длинноволновой полосой поглощения существует стоксовый

сдвиг ~ 60 нм. Можно предположить, что подобный вид спектра флуоресценции для этого размера КТ связан с поверхностными эффектами.

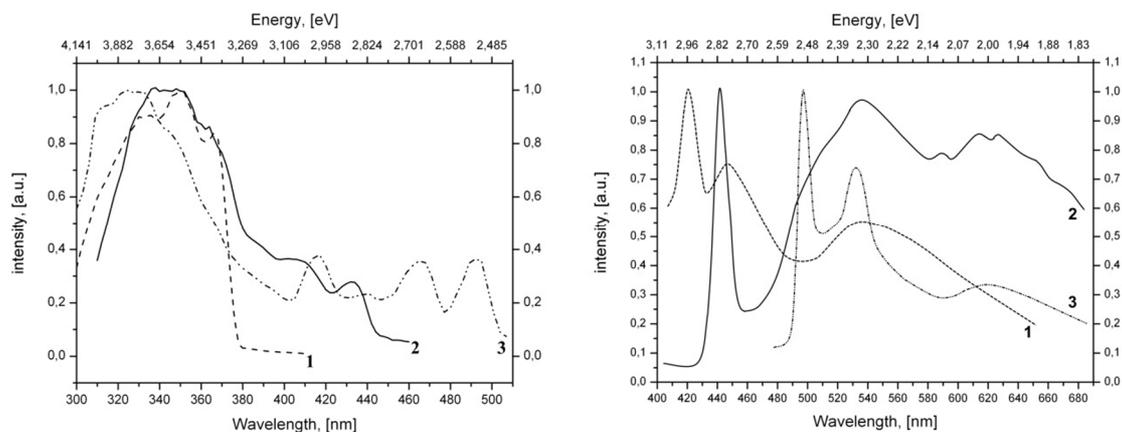


Рис. 2 - Спектры возбуждения флуоресценции (слева) и флуоресценции (справа) нанокompозитов при 77 К. Размеры КТ и длины волн возбуждающего света (слева) и регистрации (справа): 1 – 1 нм, $\lambda_{\text{рег}} = 538$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 393$ нм; 2 – 1,8 нм, $\lambda_{\text{рег}} = 535$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 387$ нм; 3 – 2,6 нм, $\lambda_{\text{рег}} = 532$ нм, $\lambda_{\text{возб}} = 387$ нм. Спектры возбуждения флуоресценции исправлены с учетом распределения интенсивности по спектру источника света

Понижение температуры до 77 К (рис. 2) для образца с КТ в 1 нм приводит к разрешению широкой полосы спектра флуоресценции. Коротковолновая, экситонная полоса полушириной ~ 15 нм расположена на длине волны $\lambda_1 \approx 420$ нм, максимумы двух длинноволновых широких полос расположены на $\lambda_2 \approx 448$ нм, $\lambda_3 \approx 538$ нм. При регистрации на этих полосах были получены одинаковые спектры возбуждения флуоресценции. Между экситонной полосой флуоресценции и самой длинноволновой полосой в спектре возбуждения флуоресценции, которую можно отнести к экситонному переходу, стоксовый сдвиг составляет ~ 50 нм.

В спектрах флуоресценция образцов с размерами КТ 1,8 и 2,6 нм проявляются три полосы. Положение экситонных полос полушириной $\sim 10 \div 12$ нм: 442 и 497 нм соответственно. Эти длины волн практически совпадают с положением длинноволновых полос в спектрах возбуждения. Максимумы длинноволновых полос расположены на длинах волн: для КТ 1,8

нм – ≈ 532 и ≈ 620 нм; для КТ 2,6 нм – ≈ 535 и ≈ 615 нм. Относительная интенсивность длинноволновых полос с переходом к 77 К увеличилась.

Переход к 4,2 К не приводит к дальнейшему изменению положений и уменьшению полуширин полос в спектрах флуоресценции образцов с КТ 1,8 и 2,6 нм.

На основе анализа полученных спектров были построены энергетические диаграммы для КТ CdSe размером 1,8 нм и 2,6 нм в стекловидном алкане кадмия (рис. 3).

На диаграммах цифрами 0 и 1 обозначены уровни размерного квантования в нанокристалле для дырок и электронов соответственно; 2 и 3 — уровни ловушек для электронов. В спектре флуоресценции переход 1–0 соответствует экситонной полосе, а 2–0 и 3–0 — длинноволновым полосам. Скорости излучательной и безызлучательной рекомбинации электронов и дырок, находящихся на уровнях размерного квантования, обозначены как γ_0 и γ_0' , соответственно. Кроме межзонного

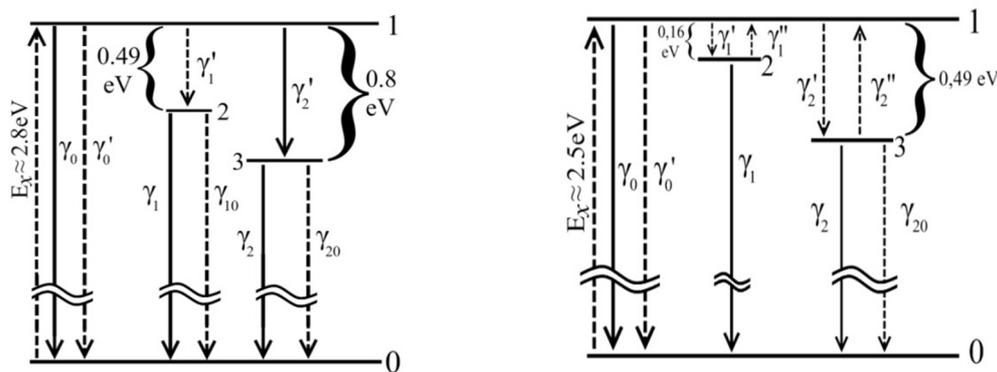


Рис. 3 - Энергетические диаграммы для КТ CdSe размером 1,8 нм (слева) и 2,6 нм (справа) в стекловидном алкане кадмия

перехода введены два процесса захвата неравновесных носителей заряда с уровней размерного квантования на уровни ловушек: γ_1' и γ_2' соответствуют переходам 1–2 и 1–3 для электронов. Обозначим n , n_1 , n_2 – средние числа электрон-дырочных пар в соответствующих состояниях на одну квантовую точку.

Динамические уравнения в этом случае имеют вид (для КТ размером 1,8 нм):

$$\dot{n} = L - (\gamma_0 + \gamma'_0 + \gamma'_1 + \gamma'_2)n$$

$$\dot{n}_1 = \gamma'_1 n - (\gamma_1 + \gamma_{10})n_1$$

$$\dot{n}_2 = \gamma'_2 n - (\gamma_2 + \gamma_{20})n_2.$$

Решая уравнения для случая $\dot{n}_i = 0$, находим интенсивности спектральных полос: $I = \gamma_0 n$, $I_1 = \gamma_1 n_1$, $I_2 = \gamma_2 n_2$. Из уравнений следует, что интенсивность возбуждения L не влияет на относительные интенсивности флуоресценции ($\frac{I}{I + I_1 + I_2}$ и т.д.).

Остальные параметры приведены в единицах константы основного перехода γ_0 . Излучательные константы были взяты равными $\gamma_0 = \gamma_1 = \gamma_2 = 1$. Константы переходов без излучения – в виде $\text{Const} \cdot e^{-0,05/kT}$, взяты из работы [7], в которой исследуются квантовые точки CdSe размером 5 нм. Величины Const подбирались таким образом, чтобы полученный расчетный спектр совпал с экспериментальным. Вероятность перехода γ_2'' на много порядков меньше остальных и в расчетах не учитывалась. Спектральные полосы аппроксимировались функциями Гаусса.

Для образцов с КТ CdSe размерами 1,8 и 2,6 нм оптимизированные величины констант безызлучательных переходов для спектров флуоресценции приведены в таблице:

Размер КТ, нм	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	γ'_0	γ'_1	γ'_2	γ_1''	γ_{10}	γ_{20}
1,8	387	$170 \cdot e^{-0,05/kT}$	4,14	11,52		$2 \cdot e^{-0,05/kT}$	$50 \cdot e^{-0,05/kT}$
2,6	410	$26 \cdot e^{-0,05/kT}$	1,5	2,7	$400 \cdot e^{-0,05/kT}$		$50 \cdot e^{-0,05/kT}$

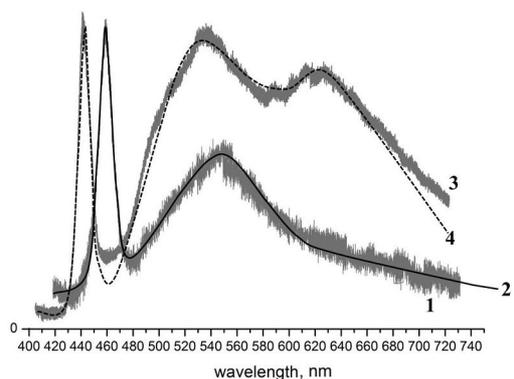


Рис. 4 - Спектры флуоресценции нанокompозита с размерами квантовых точек 1.8 нм.

Экспериментальные: 1 –комнатная температура и 3 – 77 К и рассчитанные: 2 – комнатная температура и 4 –77 К

Примеры рассчитанных спектров для нанокompозитов с КТ размером 1,8 нм при комнатной температуре и 77 К приведены на рис. 4.

Литература

1. X. Michalet, F. Pinaud, T. D. Lacoste, M. Dahan, M. P. Bruchez, A. P. Alivisatos, and S. Weiss, *Single Mol.* **2**, 261 2001.
2. W. J. Parak, D. Gerion, T. Pellegrino, D. Zanchet, C. Micheel, S. C. Williams, R. Boudreau, M. A. Le Gros, C. A. Larabell, and A. P. Alivisatos, *Nanotechnology* **14**, R15 2003
3. *Semiconductor and metal nanocrystals*. Edited by V. Klimov. New York, Marcel Dekker Inc. 2004.
4. W. William Yu, Lianhua Qu, Wenzhuo Guo, Xiaogang Peng. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. *Chem. Mater.* 2003, vol.15(14), p.2854-2860.
5. Шаталова А.М., Кутергина И.Ю., Дериков Я.И., Шандрюк Г.А., Тальрозе Р.В. Матрицы на основе акриловых жидкокристаллических сополимеров для создания композитов с квантовыми точками // *Высокомолекулярные соединения*. 2012. Серия Б. Т. 54. № 12. С. 1776-1784.
6. T.A. Mirnaya. S.V. Volkov, in: R.D. Rogers. K.R. Seddon, S.V. Volkov. (Eds.), *Green industrial applications of ionic liquids*, Kluwer Academic Publishers, London, 2002, pp.439-456.
7. А.В. Кацаба, В.В. Федянин, С.А. Амброзевич, А.Г. Витухновский, А.Н. Лобанов, А.С. Селюков, Р.Б. Васильев, И.Г. Саматов, П.Н. Брунков. Характеризация дефектов в коллоидных нанокристаллах CdSe модифицированным методом термостимулированной люминесценции. *Физика и техника полупроводников*, 2013, том 47, вып. 10, с. 1339 – 1343.

КОНСТРУИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ БИОСЕНСОРОВ НА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНАХ

Селина Н.В., Векшин М.М.

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149
e-mail: Selina_Natalia@mail.ru*

В современной медицине при проведении анализов различных сред используют биологические сенсоры, чувствительные к изменению диэлектрической проницаемости исследуемых сред. В настоящей работе рассматриваются оптические биосенсоры на поверхностных плазмонах, работающие по принципу нарушения полного внутреннего отражения вследствие возбуждения поверхностных плазмонов на границе раздела сред «диэлектрик-металл» в призмах с нанесенной тонкой металлической пленкой. Эта оптическая схема известна как конфигурация Кречмана [1].

Целью работы являлось моделирование различных прикладных конфигураций плазмонно-резонансных сенсоров методом трассировки луча. Первая конфигурация для расчета представляет собой классический вариант сенсора на основе известной призмной схемы возбуждения поверхностных плазмонов [1-2]. Угол падения коллимированного излучения от источника на рабочую грань призмы с металлической пленкой близок к 45 градусам, что определяется материалом призмы с показателем преломления $n=1.5$, диэлектрической проницаемостью металла и диэлектрической проницаемостью исследуемого раствора. Вычисления проводились для нанесенной на грань призмы золотой пленки толщиной 50 нм с показателем преломления $n=0.2+3.5i$ на длине волны $\lambda=0.6328$ мкм. Пленка граничит с водной средой с показателем преломления $n=1.33$. Расчет методом трассировки луча показал, что при резонансном угле возбуждения плазмонов коэффициент отражения стремится к нулю.

Результат расчета методом трассировки луча согласуется со строгим электродинамическим анализом этой простой оптической схемы, но применяемый метод дает возможность определить параметры реальной оптической системы, которая может быть сложнее и состоять из большего количества узлов, что имеет большое значение при практическом создании датчиков на основе эффекта плазмонного резонанса.

Более удобной для практического исполнения является конструкция датчика, показанного на рис. 1, в котором источник и ПЗС-матрица расположены вдоль одной поверхности призмы. Световой луч от источника падает на грань скошенной призмы, с нанесенной на неё металлической пленкой, далее луч посредством второго отражения от грани призмы с нанесенным зеркальным покрытием попадает на детектор в виде ПЗС-матрицы. Изменение показателя преломления раствора приводит к пространственному смещению минимума показаний ПЗС-матрицы. Данный сенсор может иметь малые размеры, поскольку источник и детектор прикреплены непосредственно к одной плоской поверхности призмы.

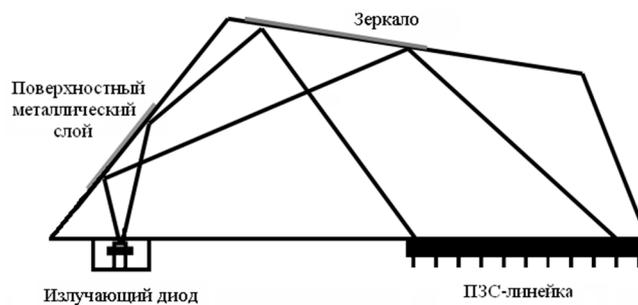


Рис.1 - Схема плазмонно-резонансного сенсора и ход лучей в нем

На рисунке 1 показан ход лучей в датчике. Для того, чтобы спроектировать такой датчик с использованием реального источника с заданным углом расхождения излучения, ПЗС-линейки с заданными размером пикселя и числом пикселей, необходимо определить форму и размеры призмы. Необходимо выбрать оптимальное значение угла между основанием призмы и гранью с нанесенной металлической пленкой. Для выбора величины этого параметра призмы предварительно были определены углы, соответствующие плазмонному резонансу при

освещении грани призмы с металлической пленкой коллимированным излучением при вариации показателя преломления водных растворов. При расчете использовались те же характеристики металлической пленки (пленки золота), что и для рассмотренной выше конструкции. Для показателя преломления призмы, равного 1.7, и изменения измеряемых величин показателя преломления в интервале от 1.33 до 1.37, диапазон углов отражения лучей от рабочей грани призмы с металлической пленкой, соответствующих плазмонному резонансу, составил от 58 градусов до 61 градуса.

В случае использования реального источника излучения, который аппроксимировался гауссовым пучком с углом расхождения 3.5 градуса, угол между основанием призмы и гранью с нанесенной на неё металлической пленкой должен быть равен 59 градусам. При этом на ПЗС-линейке будет наблюдаться четкий минимум в отраженном излучении, соответствующий плазмонному резонансу для показателей преломления окружающей среды 1.33-1.37,

Далее необходимо определить угол скоса и высоту призмы так, чтобы отраженные лучи полностью перекрывали детектор и не выходили за его пределы. Геометрический расчет показал, что для ПЗС-линейки с общей длиной освещенной области 6 мм подходящая высота призмы равна 7 мм при угле скоса призмы 26 градусов. Длина основания призмы сенсора 12 мм.

Методом трассировки луча был произведен расчет оптической мощности, падающей на каждый пиксел ПЗС-линейки, после прохождения лучом призмы с металлической пленкой. Данная мощность на каждом пикселе сопоставляется с такой же мощностью, попадающей на тот же пиксел, но в отсутствие металлической пленки. Обозначим величины обеих указанных мощностей, как $P_1(N)$ и $P(N)$, где N – порядковый номер пиксела ПЗС-линейки. На рис.2 показана зависимость нормированной мощности на фотодетекторе $P_1(N)/P(N)$ от номера пиксела ПЗС-линейки. На графике этой зависимости имеет место провал, соответствующий плазмонному резонансу. График зависимости мощности на фотодетекторе от номера пиксела N в отсутствие металлической пленки $P(N)$ провала не

имеет, так как плазмонный резонанс отсутствует. Размер пиксела ПЗС-линейки 10 мкм.

Положение минимума на графике $P_1(N)/P(N)$ очень чувствительно к изменению диэлектрической проницаемости окружающей среды. В диапазоне показателей преломления 1.33-1.37 он сдвигался от левой границы ПЗС-линейки до правой.

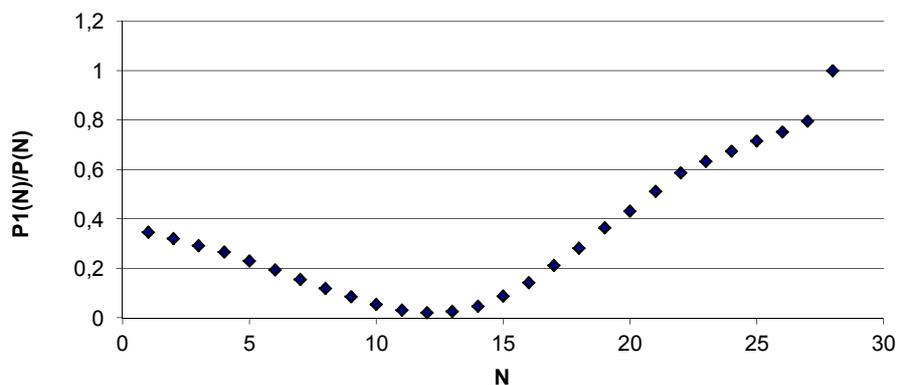


Рис. 2 - Относительные показания фотодетектора $P_1(N)/P(N)$

Метод трассировки луча позволяет рассчитать основные характеристики сенсора такие, как форма и размеры, показатели преломления материалов призмы и металлической пленки, а также диапазон измеряемых значений показателя преломления сенсора. Удобство метода трассировки луча при проектировании сенсоров на поверхностных плазмонах состоит в возможности расчета их оптимальных параметров, исходя из реальных параметров их оптических компонентов.

Литература

1. Kretschman E. Die bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Auregung von Oberflächenplasmaschwingungen. Ztschr. Phys., 1970, 241, P. 313.
2. Климов В.В. Наноплазмоника. ФИЗМАТЛИТ, 2010. 481 с. Трехпереходные солнечные элементы GaInP/GaAs/Ge С повышенной радиационной стойкостью.

ТРЕХПЕРЕХОДНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ GaInP/GaAs/Ge С ПОВЫШЕННОЙ РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ

Скачков А.Ф., Тумаев Е.Н.

*Кубанский государственный университет
350040, Россия, г.Краснодар, Ставропольская, 157, тел. 8(918)322-38-91,
e-mail tumayev@phys.kubsu.ru*

Основной областью применения трехпереходных солнечных элементов (СЭ) GaInP/GaAs/Ge в настоящее время является космическая отрасль. Находясь в космосе, солнечные элементы подвержены воздействию космической радиации, в результате которой происходит деградация электрических параметров, в первую очередь, снижение тока короткого замыкания [1, 2]. Наибольшей радиационной деградации в структуре солнечного элемента подвержен средний р-п-переход GaAs, обладающий значительной толщиной базы порядка 3,5 мкм. В работе [3] была рассмотрена возможность уменьшения толщины базы среднего р-п-перехода GaAs путем использования распределенного брэгговского отражателя (БО). В настоящих тезисах приведена оптимизированная модель трехпереходного солнечного элемента со встроенным БО, а также результаты радиационных испытаний образцов СЭ со встроенным БО и без него.

Брэгговский отражатель представляет собой слоистую структуру, в которой показатель преломления материала периодически изменяется в одном пространственном направлении (перпендикулярно слоям), цель которой – отражение прошедшего сквозь средний элемент GaAs излучения обратно в р-п-переход.

Нами был использован брэгговский отражатель, состоящий из 16 периодов. В качестве материалов слоев БО были выбраны $(Al_{0,1}Ga_{0,9})_{1-x}In_xAs$ и $Al_{0,8}Ga_{0,2}As$. Содержание индия в слое $(Al_{0,1}Ga_{0,9})_{1-x}In_xAs$ было подобрано таким образом, чтобы обеспечить согласование постоянных решеток слоев зеркала. На рисунке 1 представлены профили дифракционных линий

образцов $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$, $(\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9})_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ и $\text{Al}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{As}$ на подложках GaAs.

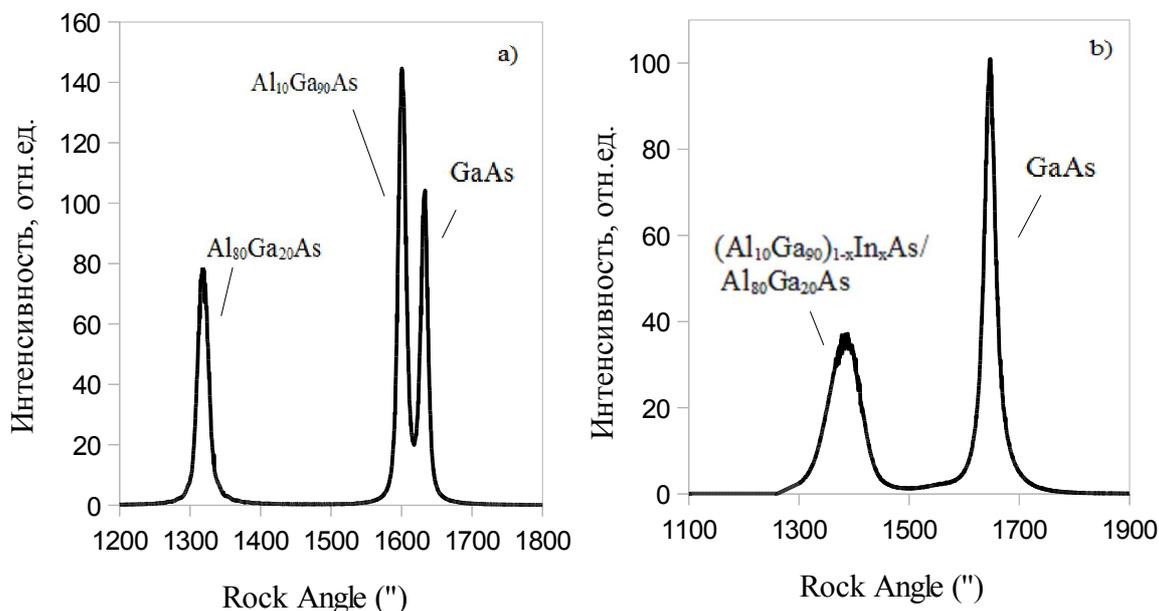


Рис.1 – Профили дифракционных линий от гетероэпитаксиальных структур.
 а) структура $\text{Al}_{10}\text{Ga}_{90}\text{As}/\text{Al}_{80}\text{Ga}_{20}\text{As}/\text{GaAs}$ (100);
 б) структура $(\text{Al}_{10}\text{Ga}_{90})_{1-x}\text{In}_x\text{As}/\text{Al}_{80}\text{Ga}_{20}\text{As}/\text{GaAs}$ (100), $x < 0,01$

Как видно из рисунка 1 введением менее 1% индия в слои зеркала $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$ можно добиться полного согласования параметров кристаллических решеток слоев брэгговского отражателя. Учитывая многослойность распределенного брэгговского отражателя, такой шаг должен привести к уменьшению различного рода дефектов и дислокаций в структуре зеркала. Добавление такой малой концентрации индия в слои $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$ позволяет пренебречь изменением оптических свойств материала $(\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9})_{1-x}\text{In}_x\text{As}$ и использовать в расчетах дисперсию коэффициентов преломления и экстинкции для $\text{Al}_{0,1}\text{Ga}_{0,9}\text{As}$. Толщины слоев БО были рассчитаны методом характеристических матриц [4] таким образом, чтобы обеспечить максимальную отражательную способность в диапазоне длин волн 800-900 нм.

Для отражения прошедшего сквозь средний элемент GaAs излучения брэгговское зеркало в структуре солнечного элемента располагается на буферном слое. Между базой среднего p-n-перехода и структурой БО располагаются слои туннельного, в

которых происходит паразитное поглощение прошедшего/отраженного излучения, в частности в слое туннельного диода GaAs-n⁺⁺. В нашей работе пара слоев зеркала, прилегающая к туннельному диоду, была объединена с туннельным диодом, для предотвращения паразитного поглощения излучения в слоях между базой среднего p-n-перехода и структурой брэгговского отражателя. Для этого слой (Al_{0,1}Ga_{0,9})_{1-x}In_xAs-n был заменен на слой туннельного диода GaAs-n⁺⁺, а слой Al_{0,8}Ga_{0,2}As-n являлся барьерным слоем. Таким образом туннельный диод был частью БО и являлся с ним единой оптической системой, обеспечивающей максимальную отражательную способность в заданном диапазоне длин волн.

На рисунке 2 представлена оптимизированная структура трехпереходного солнечного элемента с БО и расчетный спектр отражения зеркала с учетом наличия слоев туннельного диода для случаев, когда слои туннельного диода являются частью брэгговского отражателя, либо же и не являются частью БО.

Образцы структур оптимизированных трехпереходных солнечных элементов со встроенным брэгговским отражателем были получены методом МОС-гидридной эпитаксии в реакторе с горизонтальным индукционным нагревом при давлении 50 мбар на предприятии ОАО "Сатурн".

Из полученных структур были изготовлены солнечные элементы площадью 20x30 мм, для проведения испытаний на воздействие потоков электронов с энергией 1 МэВ. Также испытаниям подверглись фотопреобразователи без брэгговского отражателя. Толщина базы среднего p-n-перехода солнечного элемента с БО составляла 1,9 мкм, а без БО – 3 мкм.

Облучение электронами с энергией 1 МэВ производилось на линейном ускорителе непрерывного действия в НИИЯФ МГУ г. Москва. Измерение параметров относительной деградации показало, что для структуры солнечного элемента с повышенной радиационной стойкостью существенно уменьшилась деградация тока короткого замыкания. Радиационная стойкость по напряжению холостого хода существенных изменений не претерпела, увеличившись примерно на 1%. В совокупности, радиационная стойкость солнечных элементов со встроенным

брэгговским отражателем увеличилась более чем на 10% в сравнении с фотопреобразователями без БО.

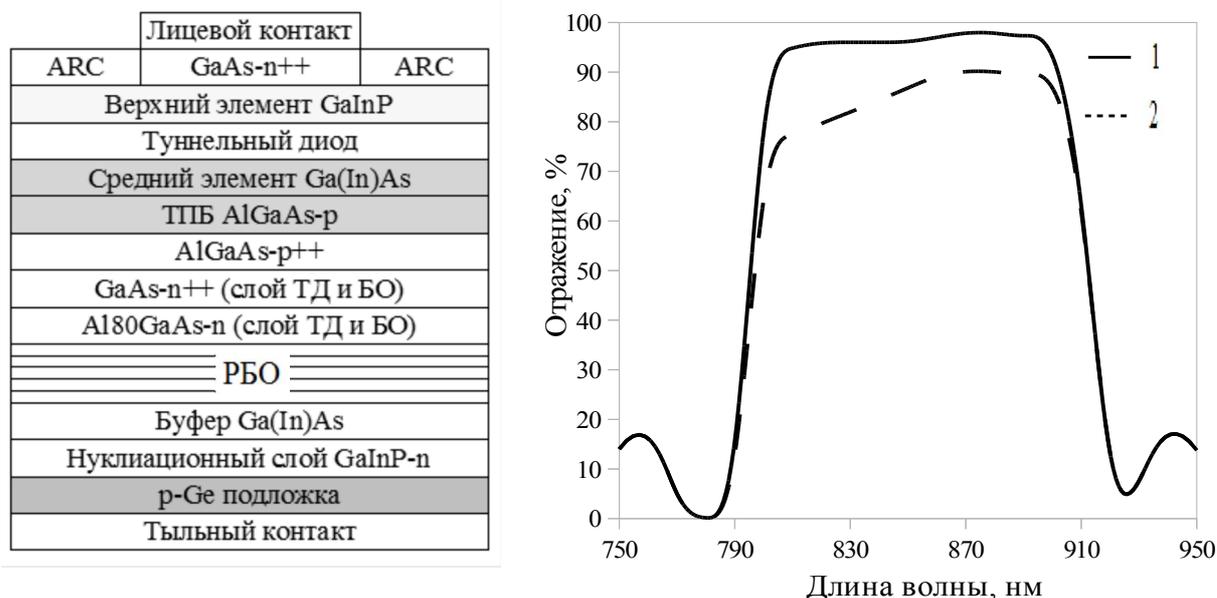


Рис.2 – Оптимизированная структура СЭ с БО и расчетный спектр отражения БО с учетом наличия слоев туннельного диода.

- 1 – оптимизированная структура туннельного диода и БО,
- 2 – слои туннельного диода не являются частью БО

Литература

[1] Васильев А.М., Ландсман А. П. Полупроводниковые фотопреобразователи. М.: изд-во "Советское радио",1971,245с.

[2] Белан Н.В., Безручко К.В., Елисеев В.Б. Бортовые энергосистемы космических аппаратов на основе солнечных и химических батарей. – Учеб. пособие. – Харьков, 1992 – Харьковский авиационный инст. – 191 с.

[3] Скачков А.Ф. Многопереходные солнечные элементы со встроенным брэгговским отражателем. – Материалы XVIII Всероссийской конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". – Краснодар, 2012, с. 116-117.

[4] Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.:изд-во "Наука",1973, 719 с.

ИК-ФОТОЛЮМИНОФОРЫ С СЕЛЕКТИВНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ

Большухин В.А., Личманова В.Н., Социн Н.П.

ООО НПК "Люминофор"

141190, г.Фрязино Моск. обл. т/ф (495)4658888, inpec@mail.ru

Люминесцентные материалы, излучающие в ИК области, известны и используются в технике в основном в виде лазеров, работающих на кристаллах, стеклах, активированных ионом Nd^{3+} с излучением на длине волны 1,06 мкм.

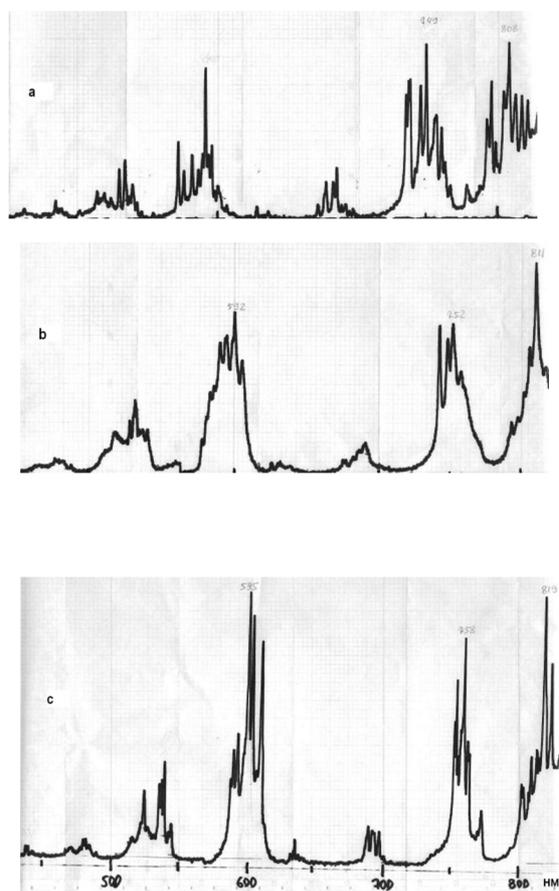


Рисунок 1 - Спектры возбуждения ик-излучения состояния ${}^4F_{3/2} Nd^{3+}$ (область 0.87-1.1 мкм) различных мелкокристаллических люминофоров:

- a. $Y_3Al_5O_{12}:Nd$
- b. $KGd(WO_4)_2:Nd$
- c. $La_2O_2S:Nd$

Наиболее распространен материал $Y_3Al_5O_{12}$ у которого на сегодня число конкурентов все более увеличивается, в частности, превосходными люминесцентными и генерационными характеристиками обладают кристаллы La_2O_2S . Оксисульфид La легко активируется редкоземельными элементами (РЗЭ) из ряда лантана, особенно широко проявляются его люминесцентные свойства при активации ионом Nd^{3+} . В спектрах излучения и поглощения при 300К даже у порошковых оксисульфидных люминофоров (размер зерен 0,05-50 мкм) видны чётко выраженные спектральные линии соответствующие основным излучающим f-f переходам иона неодима и их штарковским компонентам [1].

При электронном возбуждении (катодолюминесценция) люминофор $La_2O_2S:Nd$ хорошо светится в синей области видимого спектра, наблюдаются полосы 423, 457 нм, соответствующие верхним возбуждённым состояниям 4D_j , 3D_j , 2P_j . Это является редкостью среди люминесцентных поликристаллических матриц в отсутствие охлаждения.

При фото возбуждении энергетическая структура Nd^{3+} чётко проявляется в линейчатых спектрах, как при внутрицентровом так и фундаментальном поглощении возбуждающих квантов. При активации Nd^{3+} для люминофоров характерно малое неоднородным уширение линий и высокая вероятностью многофононных и кросс-релаксационных механизмов размена энергии возбуждения чем и замечательны составы $La_2O_2S:Nd$, $Y_3Al_5O_{12}:Nd$ и $KGd(WO_4)_2 :Nd$ [2]. Эти люминофоры перспективны для использования в качестве меток люминофорных (МЛ), что особенно важно в условиях бурного роста документооборота и защиты производителями продукции от фальсификата. Работа люминофоров в ИК диапазоне позволяет проводить скрытый контроль и автоматическую идентификацию изделий простыми методами оптического мониторинга. В работе проводится сравнительный анализ люминесцентных матриц, активированных Nd^{3+} , пригодных для использования в качестве меток. Хорошие люминесцентные характеристики МЛ удаётся получить на вольфраматных кристаллических матрицах РЗЭ.

ИК-излучение в этих соединениях является преобладающим и в основном представлено переходами с уровня $^4F_{3/2}$ центров Nd^{3+} . В спектрах возбуждения люминофоров (рис.1) проявляется линейчатая структура, организованная в полосы, характерная для $f-f$ переходов в Nd^{3+} . Положение и тонкая структура полос различны для различных матриц в соответствии с особенностями их внутрикристаллических полей. Это удобно для использования люминофоров в качестве меток и особенно при селективном лазерном возбуждении в узкие линии поглощения.

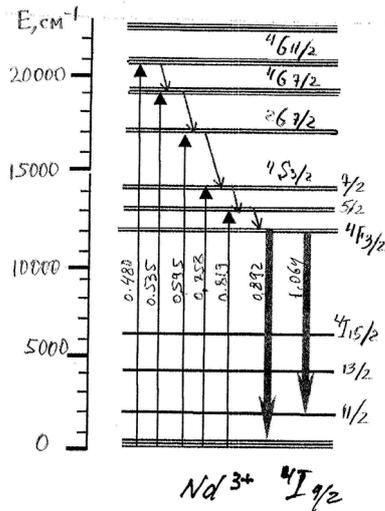


Рисунок 2 - Энергетическая диаграмма Nd^{3+} и характерные переходы для La_2O_2S-Nd

Регистрация люминесцентного отклика проводится в широкой спектральной полосе 870-1070 нм (рис.3), что способствует достижению высоких значений соотношения сигнал-шум в процессе идентификации.

Энергетическая диаграмма Nd^{3+} и характерные переходы для оксисульфида

лантана приведены на рис.2. Основное излучающее состояние $4F_{3/2}$ легко возбуждается при поглощении квантов

соответствующих высшими энергетическим уровням активатора, этому способствует характерная для люминофоров многофононная релаксация возбуждений. Спектры поглощения и возбуждения при этом хорошо повторяются для видимого диапазона длин волн. Спектры излучения оксисульфидного и вольфраматного составов при возбуждении в полосе 590-600 нм приведены на рис.3.

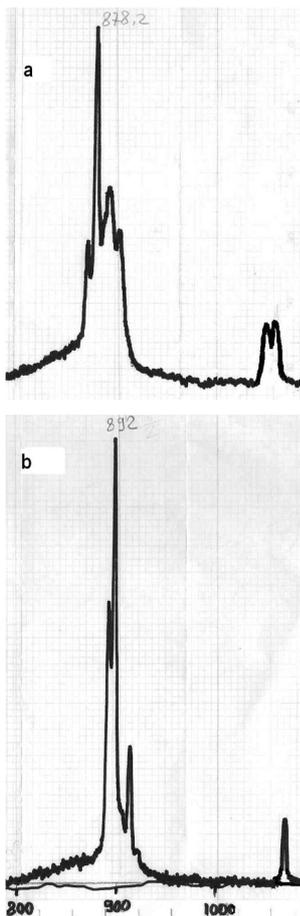


Рисунок 3 - Спектры излучения люминофоров при возбуждении в полосе 590-600 нм:

- a. $KGd(WO_4)_2 :Nd$
- b. $La_2O_2S :Nd$

Интенсивная фотолюминесценция в люминофорах связана с электронными переходами $4F_{3/2} - 4I_{9/2}$ и $4F_{3/2} - 4I_{11/2}$ в центров Nd^{3+} . Преобладающими по интенсивности является переходы в основное состояние $4I_{9/2}$.

Для люминофора $KGd(WO_4)_2 :Nd$ характерна линия 8782А, а для $La_2O_2S :Nd$ линия 8920А. Спектральные структуры этих переходов заметно отличаются, и легко могут быть идентифицированы при контроле люминесцентных меток. В

совокупности с двухчастотным лазерным возбуждением эти люминофоры перспективны к применению в качестве скрытых эксклюзивных МЛ.

Разработана технология твердофазного синтеза оксисульфидного и вольфраматного ИК-люминофоров при температурах 1250-1300°C, позволяющая с малым энергопотреблением устойчиво воспроизводить параметры этих соединений. На основе составов $La_2O_2S:Nd$ и $KGd(WO_4)_2:Nd$ разработана технология экспериментального производства меточных люминофоров, выпускаемых в ООО НПК «Люминофор» под марками ЛИН-1 и ЛИН-2.

Литература

1. Зорина Л.Н., Нарышкина С.И. Особенности спектрального поведения РЗИ в различных матрицах. ж. «Электронная техника», сер.4, вып.8, с.36-41. (1970).
2. J.M. Esmeria, K. Ishii, M. Sato and H. Ito. // Opt. Lett., 20, p. 1538 (1995).

СИНТЕЗ И УПРАВЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ ФОТОЛЮМИНОФОРОВ (ФЛ) ИЗ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГРАНАТОВ

Сощин Н.П., Большухин В.А., Личманова В.Н.,

ООО НПК "Люминофор" 141190, г. Фрязино Моск. обл., inpec@mail.ru

Проблемы изменения спектральных параметров излучательных сред на основе редкоземельных гранатов (РЗГр) известны более 50 лет с момента появления первых лазерных монокристаллов на основе $Y_3 Al_5 O_{12}:Nd$ [1-4] и до настоящего времени. Тогда же были предложены варианты управления энергией основного излучательного перехода активатора Nd ($^4F_{3/2}-^4I_{9/2}$) и вероятностью перехода вариацией кристаллического поля. Эффективное управление излучением активатора возможно в РЗГр:

- гомовалентным замещением части ионов иттрия (Y) катионной подрешетки на изовалентные ионы гадолиния (Gd) или лютеция (Lu) в узлах кристаллической решетки с координационным числом КЧ= 8;

- гомовалентным замещением иона Al^{3+} на изовалентные ионы скандия Sc^{3+} или Ga^{3+} в узлах с КЧ =6;

-гетеровалентным замещением иттрия и алюминия на кальций, ниобий (Nb) или галлий (Ga) (с одновременным уширением основных излучательных переходов Nd^{3+}). Подобные варианты позволяют с усовершенствованием технологии роста неодимовых гранатов существенно увеличить мощность излучения ИК-лазеров, понизить пороги генерации и использовать светодиодную накачку.

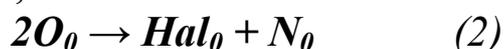
Эра нитридных светодиодов стала наследницей и продолжательницей применения материалов типа $Ln_3 Al_5 O_{12}$, где $Ln = Y, Gd, Ce$, с кристаллической структурой граната и пространственной группой $Ia3d$ [5]. Однако в связи с необходимостью создания большого разнообразия излучающих ФЛ известных вариантов изменения спектров не хватало. Количество ФЛ излучателей стремительно возрастало, потому

было необходимо создание принципиально новых методов управления спектрально-кинетическими и цветовыми параметрами ФЛ. Дополнительным условием для создания новых люминесцентных излучателей явилось обязательное использование иона Ce^{3+} , с широкополосным излучением d-f перехода, что наиболее подходило для создания эффективных светодиодов. Первоначально [6] в ФЛ на основе алюмоиттриевого граната (ИАГ) была опробована гетеровалентная схема замещения:



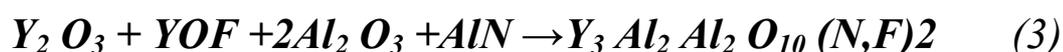
Разноразмерные тетраэдры типа $[\text{Si}_{\text{Al}}\text{O}_4]$ или $[\text{Mg}_{\text{Al}}\text{O}]_4$ существенно изменяли симметрию кристаллического поля вокруг активатора – иона Ce^{3+} , что уширяло основную полосу излучения и сдвигало ее от $\lambda=550$ нм до $\lambda = 575$ нм. Предложенная схема получила практическую реализацию в ФЛЖ -575, а также вариантах гранатов $\text{Ca}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12} : \text{Ce}$ и $\text{Lu}_3 \text{Al}_2 \text{Si}_3 \text{O}_{12} : \text{Ce}$, излучающих в оранжевых и красных спектральных поддиапазонах.

В элементарных ячейках ИАГ 8 формульных единиц и 160 ионов. Из них с координационными числами КЧ =8,6,4 всего 64 иона, участвующих в спектрально-кинетических вариациях ФЛ, тогда как 96 ионов кислорода O^{2-} поддерживали постоянность свойств граната. В 2007 году были предложены мультлигандные ФЛ, у которых замещение части ионов кислорода осуществлялось в тетраэдрах $[\text{AlO}_4]$ на парные комбинации из ионов галогенидов VII гр – фтора F^{1-} , хлора Cl^{1-} , брома Br^{1-} и иода I^{1-} , а также необходимые для зарядовой компенсации ионы V группы такие, как азот N^{3-} и фосфор P^{3-} по схеме



Очевидно, что замещение иона кислорода на ион фтора термодинамически и стерически вероятно вследствие меньших размеров ионного радиуса фтора ($r = 1,32$ А) в сравнении с ионом O^{2-} ($r = 1,40$ А). Для других галогенидных ионов такое замещение затруднено вследствие больших размеров ионов (хлор $r = 1,81$ А), (бром -1,96А), (иод I -2,20А). Ионы азота и фосфора превышают в размере ионы кислорода: 1,85 А и 1,95 А соответственно.

Преодолеть сложные проблемы диффузии ионов больших размеров и образования гомогенных твердо-растворных композиций позволяет разработанная нанотехнология для сред с использованием наноразмерных зерен кислородсодержащих прекурсоров (Al_2O_3 , $AlOOH$ и т.д.). Подобные размеры имеют также окислы РЗЭ, составляющие катионную решетку со структурой граната. При этой технологии одновременно достигается решение задач синтеза однофазных продуктов со структурой граната, например, по схеме, которая опробована нами:



Синтез оксифторида и нитрида иттрия реализуется на первичной стадии реакции в процессе быстропротекающих обменных взаимодействий $O_0 \rightarrow F_0^{1-}$ или $O_0 \rightarrow N_0^{3-}$ в приповерхностных слоях оксидных нанопрекурсоров. Образовавшиеся люминофорные матрицы отличались высокой кристаллическостью, отсутствием фаз моно- и полиалюминатов, а также естественной для природных зерен гранатов морфологией в виде тетрагон-триоктаэдра. Рентгеновский анализ материалов показал при этом на некоторое уменьшение параметров решетки от $d = 12,01 \text{ \AA}$ для состава $Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{12}$ до $d = 11,99 \text{ \AA}$ для состава $Y_{2,95}Ce_{0,05}Al_5O_{11}(F,N)_1$, с заменой кислорода на фтор и азот. Два заместителя кислорода входят в один тетраэдр $[AlO_4]$ с образованием $[AlO_2F,N]$. Геометрические искажения тетраэдра сопровождаются уменьшением параметра кристаллической решетки, и, одновременно, приростом градиента внутрикристаллического электростатического поля. В результате прирастает квантовая эффективность излучения гранатного ФЛ при возбуждении синим излучением с $\lambda = 455 \text{ нм}$ до величины 0,96. В отличие от симметричного тетраэдра $[AlO_4]$ искажение симметрии во фторидно-азотном материале сопровождается уменьшением полуширины спектра излучения активатора Se^{3+} до значения $\Delta_{0,5} = 110-112 \text{ нм}$ и повышением люмен-эквивалента излучения до $Q = 390 \text{ лм/св.Вт}$. Геометрические размеры тетраэдров $[AlO_2Hal,N]$, при наличии в них ионов хлора, брома, иода и азота существенно различаются от стандартного $[AlO_4]$, что сопровождается увеличением параметра кристаллической

решетки АИГ:Се до 12,2 А с одновременным проявлением длинноволнового сдвига, увеличением полуширины спектра и понижением цветовой температуры излучения.

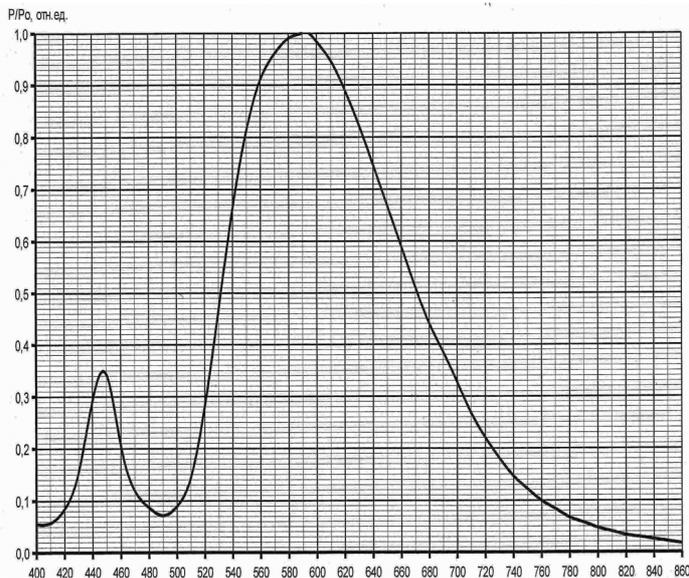


Рис.1 Спектр излучения опытного светодиода Y-130 с тепло-белым свечением. CCT =2950K.

Подобные мультилигандные ФЛ отличаются постоянством величины квантового выхода $\eta = 0,93 - 0,97$, что указывает на низкий уровень дефектообразования в процессе синтеза, благодаря уменьшению

температуры (1300°C вместо 1520°C). Уникальные возможности мультилигандного построения фотолуминофоров для светодиодов проявляются в оптимизации цветности свечения белого светодиода рис.1, где приведен спектр излучения диода с ФЛ на основе однокомпонентного фторидно-кислородного граната.

Принцип управления излучением РЗГр был использован в разработке серии фотолуминофоров марки ФЛЖ-7.

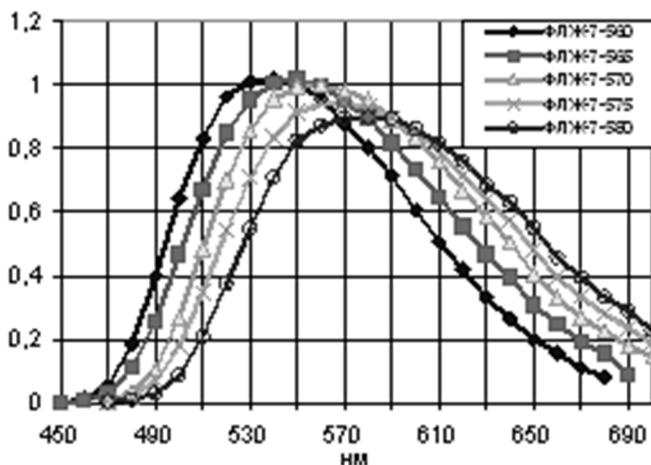


Рис.2. Спектры излучения серии фотолуминофоров ФЛЖ-7 при возбуждении типовым InGaN светодиодом (460nm)

Использование фотолуминофоров марки ФЛЖ-7 в промышленных белых светодиодах

обеспечивает набор оттенков белого света и дает высокую световую отдачу от 140 до 200 лм/Вт.

Литература

1. Осико В.В. "Лазерные материалы" Наука., М. 2002, стр.498
2. Феофилов П.П.«Кристаллы РЗЭ», Л, Наука,1969г., с87-
3. Золин В.Ф., "РЗ зонд в химии", М. Наука. стр360,1980
4. Писаренко В.Ф., Скандобораты, КГУ, Краснодар, 1996 г.
5. Социн Н.П., Юнович А.Э., ФТП т. 43, 2009 г., стр 695..
6. Социн Н.П., Большухин В.А., "Мультилигандные ФЛ",
Материалы Нанофорума, Москва-2008.

КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ДОНОРА ЭНЕРГИИ ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ ИЗОЛИРОВАННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПАР

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

*Северо-Кавказский федеральный университет, Институт
математики и естественных наук, Россия, 355009, г. Ставрополь, ул.
Пушкина 1, (8652) 35-33-48,
e-mail: amedeo82@yandex.ru*

Проблема исследования межмолекулярного переноса энергии актуальна для физики конденсированного состояния, фотоники, люминесценции, молекулярной спектроскопии и др. Удобными объектами для изучения закономерностей процесса переноса энергии электронного возбуждения являются твердые растворы органических соединений. Межмолекулярный триплет-триплетный (Т-Т) перенос энергии и явление сенсibilизированной фосфоресценции (СФ) были открыты именно в таких системах [1]. Для исследования закономерностей СФ донорно-акцепторные (D-A) пары подбирают таким образом, чтобы время жизни триплетного состояния акцептора (A) τ_A было намного больше соответствующего времени жизни молекул донора (D) τ_D [2]. Для таких D-A пар возможен случай, когда молекула D и A находятся одновременно в триплетных состояниях. Однако это не учитывается при рассмотрении кинетики фосфоресценции донора энергии в присутствии акцептора. Настоящая работа посвящена теоретическому изучению закономерностей затухания фосфоресценции D в присутствии A в D-A паре, с учетом того, что молекулы D и A могут находиться в триплетных состояниях.

Для D-A пары возможны 4 варианта состояний: обе молекулы являются невозбужденными и находятся в основных (синглетных S) состояниях; одна из компонент находится в основном, а другая в возбужденном (триплетном T) состояниях (2 варианта); обе компоненты находятся в триплетных (T) состояниях. Такие процессы удобно описывать с помощью размеченного графа состояний [3], где стрелками указаны соответствующие скорости

переходов между состояниями в парах, а N_i ($i = 1, 2, 3, 4$) обозначает число пар в соответствующих состояниях (рис. 1).

Система кинетических уравнений определяющих скорость изменения числа молекулярных пар в каждом из соответствующих состояний имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{dN_1}{dt} = -k_0 \cdot N_1 + k_T^D \cdot N_2 + k_T^A \cdot N_3 \\ \frac{dN_2}{dt} = k_0 \cdot N_1 - (k_T^D + k_{tr}) \cdot N_2 + k_T^A \cdot N_4 \\ \frac{dN_3}{dt} = k_{tr} \cdot N_2 - (k_0 + k_T^A) \cdot N_3 + k_T^D \cdot N_4 \\ \frac{dN_4}{dt} = k_0 \cdot N_3 - (k_T^D + k_T^A) \cdot N_4 \end{cases} \quad (1)$$

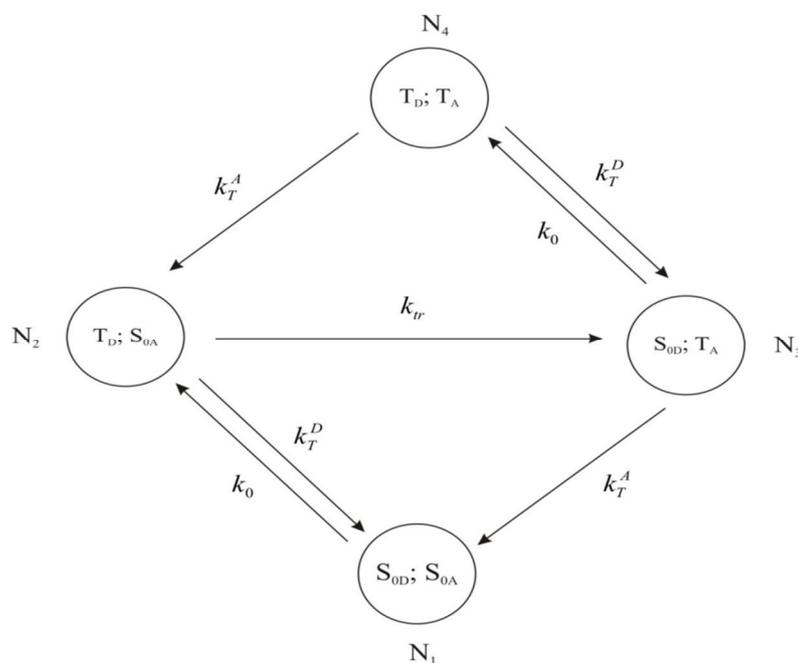


Рис. 1. Размеченный граф состояний для соответствующих D-A пар

В приближении стационарного состояния, когда скорость образования D-A пар и скорость их распада оказываются одинаковыми, система (1) принимает вид (стационарный режим):

$$\begin{cases} -k_0 \cdot N_1^{cm} + k_T^D \cdot N_2^{cm} + k_T^A \cdot N_3^{cm} = 0 \\ k_0 \cdot N_1^{cm} - (k_T^D + k_{ir}) \cdot N_2^{cm} + k_T^A \cdot N_4^{cm} = 0 \\ k_{ir} \cdot N_2^{cm} - (k_0 + k_T^A) \cdot N_3^{cm} + k_T^D \cdot N_4^{cm} = 0 \\ k_0 \cdot N_3^{cm} - (k_T^D + k_T^A) \cdot N_4^{cm} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

Для рассмотрения кинетики затухания фосфоресценции D нам необходимо найти решение (1) для пар $N_2(t)$ и $N_4(t)$. Пренебрегая подселением триплетных состояний молекул, за счет перехода из возбужденного синглетного состояния, можно считать, что $k_0 = 0$, поэтому четвертое уравнение системы (1) упростится и станет однородным:

$$\frac{dN_4}{dt} = -(k_T^D + k_T^A) \cdot N_4. \quad (3)$$

Решение этого уравнения, с учетом того, что до прекращения возбуждения было установлено динамическое равновесие между состояниями и в начальный момент времени затухания $N_4|_{t=0} = N_4^{cm}$, имеет вид:

$$N_4(t) = N_4^{cm} \cdot \exp\{-(k_T^D + k_T^A) \cdot t\}. \quad (4)$$

Второе уравнение системы (1) в соответствующих приближениях запишется в виде:

$$\frac{dN_2}{dt} + (k_T^D + k_{ir}) \cdot N_2 = k_T^A \cdot N_4^{cm} \cdot \exp\{-(k_T^D + k_T^A) \cdot t\}. \quad (5)$$

Решение этого неоднородного уравнения имеет вид:

$$N_2 = \frac{k_T^A \cdot N_4^{cm}}{k_{ir} - k_T^A} \cdot \exp\{-(k_T^D + k_T^A) \cdot t\} + \left(N_2^{cm} - \frac{k_T^A \cdot N_4^{cm}}{k_{ir} - k_T^A} \right) \cdot \exp\{-(k_T^D + k_{ir}) \cdot t\}. \quad (6)$$

Фосфоресценция D обусловлена излучательной дезактивацией его триплетных возбуждений в D-A парах N_2 и N_4 , поэтому для квантовой интенсивности фосфоресценции донора можно записать:

$$I_{ph}^D = {}^r k_T^D \cdot [N_2(t) + N_4(t)], \quad (7)$$

где ${}^r k_T^D$ – константа скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений донора. С учетом (4) и (6) выражение (7) примет вид:

$$I_{ph}^D = \frac{{}^r k_T^D \cdot k_{ir}}{k_{ir} - k_T^A} \cdot N_4^{cm} \cdot \exp\left\{-\left(k_T^D + k_T^A\right) \cdot t\right\} +$$

$$+ {}^r k_T^D \cdot \left(N_2^{cm} - \frac{k_T^A \cdot N_4^{cm}}{k_{ir} - k_T^A}\right) \cdot \exp\left\{-\left(k_T^D + k_{ir}\right) \cdot t\right\} \quad (8)$$

Таким образом, в отсутствие статистического разброса донорно-акцепторных пар по k_{ir} , затухание фосфоресценции D является двухэкспоненциальным, с характерными временами $\tau_1 = \left(k_T^D + k_T^A\right)^{-1}$ и $\tau_2 = \left(k_T^D + k_{ir}\right)^{-1}$.

Заселенность триплетного уровня молекул акцептора происходит за счет переноса энергии, и в случае, когда $k_T^D \gg k_T^A$ и $k_T^D \gg k_{ir}$, выражение (8) упростится и примет вид:

$$I_{ph}^D = {}^r k_T^D \cdot N_2^{cm} \cdot \exp\left(-k_T^D \cdot t\right), \quad (9)$$

В этом случае затухание фосфоресценции D происходит экспоненциально, как и в отсутствие переноса энергии $I_{ph}^D = I_0 \cdot \exp\left(-k_T^D \cdot t\right)$, ($I_0 = {}^r k_T^D \cdot N_2^{cm}$)

При $k_{ir} = k_T^A$, и независимо от соотношения между константами скоростей

$$I_{ph}^D = {}^r k_T^D \cdot N_2^{cm} \cdot \exp\left\{-\left(k_T^D + k_{ir}\right) \cdot t\right\}. \quad (10)$$

При определении скорости переноса энергии триплетных возбуждений и ее зависимости от среднего межмолекулярного расстояния представляется интересным случай, когда $k_T^D \ll k_T^A$. При этом соотношении констант скоростей $N_4 \rightarrow 0$ и затухание фосфоресценции D должно происходить по экспоненциальному закону:

$$I_{ph}^D = {}^r k_T^D \cdot N_2^{cm} \cdot \exp\left\{-\left(k_T^D + k_{ir}\right) \cdot t\right\}, \quad (11)$$

или

$$I_{ph}^D = I_0 \cdot \exp\left\{-\left(k_T^D + k_{ir}\right) \cdot t\right\}, \quad (12)$$

где $I_0 = {}^r k_T^D \cdot N_2^{cm}$.

Различие между (11) и (10) состоит в том, что выражение (10) справедливо только для определенного межмолекулярного расстояния в D-A паре. При изменении межмолекулярного

расстояния в паре равенство между k_{tr} и k_T^A нарушается, и затухание фосфоресценции D становится двухэкспоненциальным. Зависимость (12) выполняется при малых межмолекулярных расстояниях в паре для систем, удовлетворяющих условию $k_T^A \gg k_T^D$. Поэтому, определив $k_T^D + k_{tr}$ при различных межмолекулярных расстояниях в D-A паре в системе координат $\ln \frac{I}{I_0}(t)$ по углу наклона и, зная k_T^D , можно найти зависимость константы скорости передачи триплетных возбуждений k_{tr} от среднего межмолекулярного расстояния R в D-A паре.

Литература

1. Ермолаев В.Л. УФН 80, №1, 3 (1963).
2. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Н., Шахвердов Т.И. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Наука Л. (1977) 311 с.
3. Дерябин М.И., Куликова О.И., Желудкова Т.В. Оптика и спектроскопия 103, №5, 768 (2007).

КИНЕТИКА РАЗГОРАНИЯ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАР В ТВЕРДЫХ МАТРИЦАХ

Дерябин М.И., Сураева Е.Ю., Марченко Д.В., Переудина Ю.В.,
Гайнутдинов О.Р.

*Институт естественных наук Северо-Кавказского федерального
университета, Россия, 355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1,
(8652) 35-33-48, e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru*

С участием триплетных состояний органических молекул происходят многие фотофизические и фотохимические процессы в конденсированных средах. Заселение триплетного уровня может происходить как в результате прямого фотовозбуждения, так и посредством триплет-триплетного (Т–Т) переноса энергии электронного возбуждения, обусловленного обменными взаимодействиями. Интенсивность указанных фотопроцессов зависит от концентрации триплетных молекул, которая может изменяться как за счет изменения числа молекул, участвующих в Т–Т переносе энергии, так и в результате изменения доли триплетных молекул акцептора (от общего их числа), участвующих в процессе. При прямом возбуждении однокомпонентного раствора доля триплетных молекул может быть определена из кинетических экспериментов [1] по формуле

$$q = \frac{\tau_T - \tau_p}{\tau_T}, \quad (1)$$

где τ_T и τ_p – времена затухания и разгорания фосфоресценции. При Т–Т переносе энергии возможны два случая. Первый, когда молекула акцептора может перейти в триплетное состояние за счет передачи возбуждения от нескольких различных молекул донора. Тогда при выполнении условия $\tau_T^A \gg \tau_T^D$ разгорание сенсibilизированной фосфоресценции (СФ) акцептора происходит по экспоненте, а для доли молекул акцептора в триплетном состоянии справедливо выражение (1) [2]. Второй случай, когда молекуле акцептора может передать энергию только одна молекула донора (Т–Т перенос энергии в

молекулярных парах). Кинетика накопления молекул акцептора в триплетном состоянии и возможность использования выражения (1) для таких систем не исследовались.

В работе приведены результаты исследования кинетики разгорания СФ изолированных молекулярных пар, для которых $\tau_T^A \gg \tau_T^D$ и обоснована возможность использования выражения (1) при определении доли триплетных молекул акцептора в этих условиях.

При составлении уравнений баланса мы использовали размеченный граф состояний донорно-акцепторной пары (рис. 1).

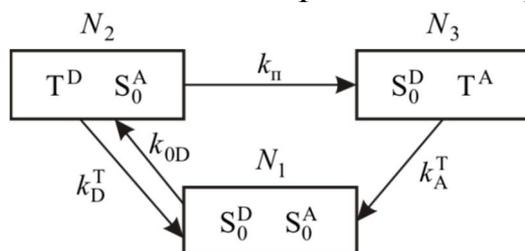


Рис. 1. Размеченный граф состояний донорно-акцепторной пары

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_{0D}N_1 + k_T^D N_2 + k_T^A N_3, \quad (2)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = k_{0D}N_1 - k_T^D N_2 - k_\pi N_2, \quad (3)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = k_\pi N_2 - k_T^A N_3, \quad (4)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0. \quad (5)$$

Здесь k_{0D} – константа скорости перехода донора из основного S_0^D в триплетное T^D состояние через промежуточное возбужденное синглетное состояние; k_π – константа скорости Т–Т переноса; k_T^A и k_T^D – константы скоростей внутримолекулярной дезактивации триплетных возбуждений акцептора и донора соответственно; N_0 – общее число донорно-акцепторных пар.

Решением системы (2)–(4) с учетом (5) является

$$N_3(t) = \frac{D}{B} \left(\frac{\beta}{\alpha - \beta} \exp(\alpha t) - \frac{\alpha}{\alpha - \beta} \exp(\beta t) + 1 \right), \quad (6)$$

$$\alpha = -\frac{A}{2} - \left[\left(\frac{A}{2} \right)^2 - B \right]^{1/2}, \quad \beta = -\frac{A}{2} + \left[\left(\frac{A}{2} \right)^2 - B \right]^{1/2}, \quad (7)$$

$$A = k_{0D} + k_T^D + k_T^A + k_{II}, \quad (8)$$

$$B = k_{0D}(k_T^A + k_{II}) + k_T^A(k_T^D + k_{II}), \quad (9)$$

$$D = k_{0D}k_{II}N_0. \quad (10)$$

Из (7) следует, что $\alpha < 0$, $\beta < 0$, $|\alpha| > |\beta|$. Если k_T^D много больше k_T^A , k_{II} и k_{0D} , то $|\alpha| \gg |\beta|$, накопление молекулярных пар будет происходить по экспоненте

$$N_3(t) = N_3^{ct} [1 - \exp(\beta t)] \quad (11)$$

с характерным временем $\tau_H = -\frac{1}{\beta}$.

Поскольку интенсивность СФ прямо пропорциональна N_3 , то ее разгорание также происходит по экспоненте с характерным временем $\tau_p = \tau_H$

$$I(t) = I^{ct} [1 - \exp(-t/\tau_p)]. \quad (12)$$

Согласно (6) стационарная концентрация N_3^{ct} равна

$$N_3^{ct} = \frac{D}{B} = \frac{k_{0D}k_{II}N_0}{k_{0D}(k_T^A + k_{II}) + k_T^A(k_T^D + k_{II})}. \quad (13)$$

Поскольку $k_T^D \gg k_T^A$, и

$$\tau_p = \frac{k_{0D} + k_T^D + k_{II} + k_T^A}{k_{0D}(k_T^A + k_{II}) + k_T^A(k_T^D + k_{II})}, \quad (14)$$

имеем

$$\frac{\tau_T - \tau_p}{\tau_T} = \frac{k_{0D}k_{II}}{k_{0D}(k_T^A + k_{II}) + k_T^A(k_T^D + k_{II})} = q. \quad (15)$$

Таким образом,

$$N_3^{ct} = qN_0. \quad (16)$$

Следовательно, определив из кинетики разгорания и затухания τ_p и τ_T соответственно, можно найти долю $\frac{N_3^{ct}}{N_0}$ молекул акцептора в триплетном состоянии для донорно-

акцепторных пар с $k_T^D \gg k_T^A$. Необходимо подчеркнуть, что вышеприведенное рассмотрение кинетики предполагает отсутствие статистического разброса пар по k_{II} .

Условию $k_T^D \gg k_T^A$ удовлетворяет донорно-акцепторная пара бензофенон–нафталин в твердых матрицах при 77 К, которая широко используется при изучении закономерностей Т–Т переноса энергии электронного возбуждения. На рис. 2 приведены кривые разгорания (кривая 1) и затухания (кривая 2) СФ этой пары в толуоле при 77 К.

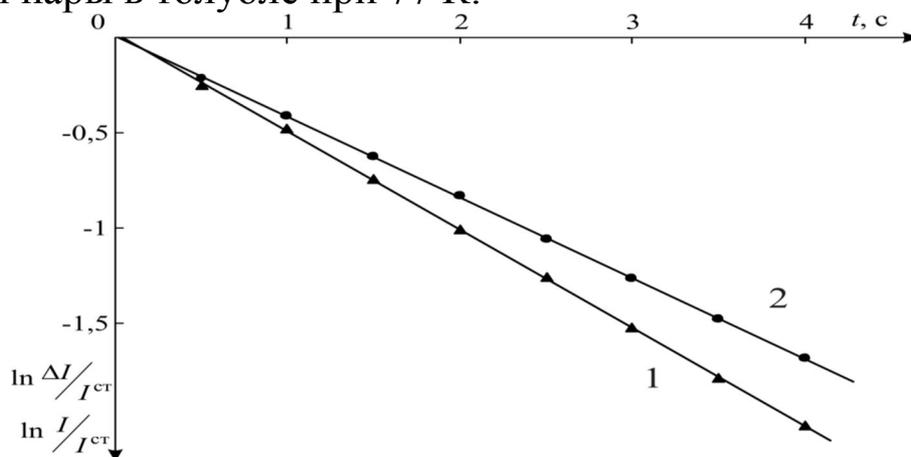


Рис.2 - Разгорание $\ln \Delta I / I_{ст}(t)$ (кривая 1) и затухание $\ln I / I_{ст}(t)$ (кривая 2) СФ пары нафталин–бензофенон в толуоле при 77 К. $C_B = C_H = 0,20$ моль/л

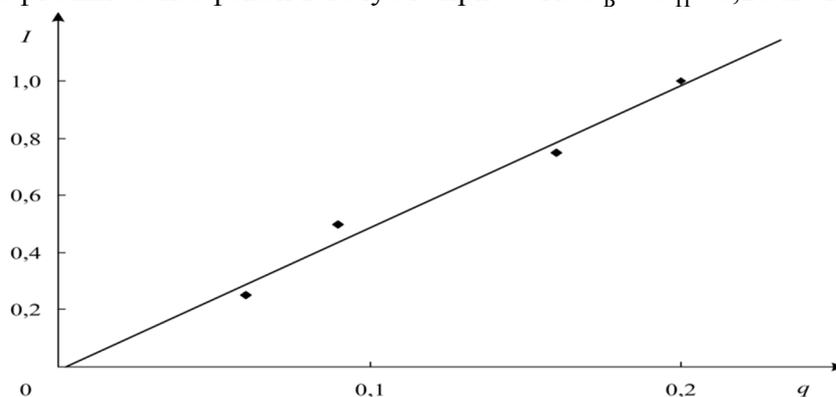


Рис.3 - Зависимость интенсивности СФ от относительной заселенности q триплетного уровня нафталина. $\tau_T = 2,35$ с

Концентрация эквимольного раствора была $C_B = C_H = 0,20$ моль/л. Для таких концентраций отсутствуют миграционно-ускоренные процессы, что свидетельствует о протекании Т–Т-переноса в отдельных молекулярных парах. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на экспоненты (сплошные линии), что подтверждает правильность выражения

(12). На рис. 3 приведена зависимость интенсивности СФ от относительной концентрации триплетных молекул, определенной по формуле (1). Линейная зависимость между этими величинами подтверждает справедливость (15)–(16), поскольку $I^{CT} \propto N_3^{CT}$.

На основании вышеизложенного можно сделать следующие выводы. Для изолированных донорно-акцепторных пар, удовлетворяющих условию $k_T^D \gg k_T^A$ разгорание СФ имеет экспоненциальный характер. Определенные из кинетических экспериментов параметры – время разгорания и затухания СФ – позволяют определить по формуле (15) долю молекул акцептора в триплетном состоянии от общего их числа. Выражение (15) для определения числа триплетных молекул акцептора совпадает с формулой (1), полученной ранее М.В. Алфимовым с сотрудниками для определения числа молекул в триплетном состоянии при возбуждении органических молекул в твердых матрицах быстрыми электронами [1]. Однако время разгорания СФ зависит не только от интенсивности возбуждения, как в однокомпонентных растворах, но и от константы скорости переноса энергии в донорно-акцепторной паре и мономолекулярных констант перехода в доноре.

Зависимость интенсивности СФ от мощности возбуждения в нашем приближении ($k_T^D \gg k_T^A$) определяется зависимостью интенсивности СФ от k_{0D} , поскольку k_{0D} в данном приближении пропорционально интенсивности возбуждения.

Литература

1. Алфимов М.В., Бубен Н.Я., Приступа А.Н. и др. Определение концентрации органических молекул в триплетном состоянии при возбуждении быстрыми электронами // Оптика и спектроскопия. – 1966. – Т. 20. – № 3. – С.424–426.
2. Голубин М.А., Дерябин М.И., Куликова О.И. Кинетика накопления и определение числа триплетных молекул акцептора энергии в замороженных растворах // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 1998. – № 1. – С. 52–55.

КИНЕТИКА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ КОМПОНЕНТ ДОНОРНО–АКЦЕПТОРНОЙ ПАРЫ КАРБАЗОЛ– ДИБРОМХИНОЛИН В ТОЛУОЛЕ ПРИ 77 К

Сураева Е.Ю.

*Институт естественных наук Северо-Кавказского федерального
университета, Россия, 355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1,
(8652) 35-33-48, e-mail: Sel-21@yandex.ru*

При изучении закономерностей межмолекулярного триплет-триплетного (Т-Т) переноса энергии электронного возбуждения, происходящего по обменно-резонансному механизму, широко используется явление сенсibilизированной фосфоресценции (СФ) в твердых растворах органических соединений [1]. В таких исследованиях, наряду со спектральными, важное место занимают кинетические методы [2]. Исследование кинетики разгорания и затухания СФ ряда ароматических соединений позволило обнаружить увеличение вероятности излучательной дезактивации триплетных возбуждений акцептора энергии, обусловленное обменными взаимодействиями [3]. Данный эффект наблюдался для пар, у которых вероятность излучательной дезактивации триплетных возбуждений донора много больше вероятности излучательной дезактивации триплетных возбуждений акцептора. Время затухания фосфоресценции донора в таком случае намного меньше времени затухания фосфоресценции акцептора, что позволяет разделить их излучение во времени. По этой причине они чаще всего используются при исследовании закономерностей триплет-триплетного переноса энергии [1]. Кинетика затухания СФ пар, для которых время жизни триплетных возбуждений донора соизмеримо со временем жизни молекул акцептора в триплетном состоянии или намного больше его, остается не изученной, хотя исследователям приходится иметь дело и с такими системами при решении ряда задач [1].

Кинетика фосфоресценции компонент донорно-акцепторной смеси существенно различается для случаев, когда есть миграция

возбуждений по примесным центрам, и когда процесс миграции отсутствует [4]. В последнем случае компоненты донорно-акцепторной пары не взаимодействуют с компонентами других пар. Такие донорно-акцепторные пары будем в дальнейшем называть изолированными. Интенсивность их СФ пропорциональна концентрации пар, в которых молекула акцептора находится в триплетном состоянии, а молекула донора в основном синглетном состоянии:

$$I_{\text{СФ}} \propto n_3, \quad (1)$$

где $I_{\text{СФ}}$ – интенсивность СФ; n_3 – концентрация пар, участвующих в излучении СФ. Для определения зависимости n_3 от времени после прекращения возбуждения удобно использовать схему энергетических состояний донорно-акцепторных пар в виде рис.1 [5].

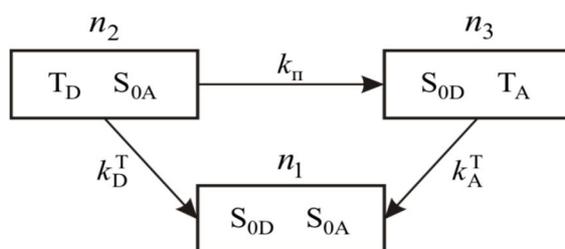


Рис. 1 - Схема энергетических состояний донорно-акцепторных молекулярных пар и возможных переходов между ними после прекращения возбуждения

После прекращения возбуждения уравнения баланса имеют вид:

$$\frac{dn_3}{dt} = -k_T^A n_3 + k_{II} n_2, \quad (2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = -(k_T^D + k_{II}) n_2, \quad (3)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = k_T^D n_2 + k_T^A n_3, \quad (4)$$

$$n = n_1 + n_2 + n_3, \quad (5)$$

где k_T^A и k_T^D – константы скоростей дезактивации триплетных возбуждений молекул акцептора и донора энергии соответственно; k_{II} – константа скорости передачи возбуждения молекулой донора молекуле акцептора; n_1 – концентрация пар, в которых обе молекулы находятся в основном S_0 -состоянии; n_2 –

концентрация пар, в которых молекула донора находится в триплетном Т-состоянии, а молекула акцептора – в основном S_0 -состоянии; n_3 – концентрация пар, в которых молекула донора находится в основном S_0 -состоянии, а молекула акцептора – в триплетном Т-состоянии; n – общая концентрация донорно-акцепторных пар.

В отсутствие статистического разброса донорно-акцепторных пар по межмолекулярному расстоянию, константы скоростей процессов одинаковы для всех пар. Убыль триплетных молекул донора в этом случае, как следует из решения уравнения (3), будет происходить по экспоненциальному закону

$$n_2 = n_2^{\text{ст}} \exp[-(k_T^D + k_{\Pi})t], \quad (6)$$

где $n_2^{\text{ст}}$ – концентрация пар n_2 при достижении стационарного режима. Следовательно и затухание флуоресценции донора является экспоненциальным

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (7)$$

τ – время затухания флуоресценции донора, равное

$$\tau = \frac{1}{k_T^D + k_{\Pi}}. \quad (8)$$

С учетом (6) уравнение (2) принимает вид

$$\frac{dn_3}{dt} = -k_T^A n_3 + k_{\Pi} n_2^{\text{ст}} \exp[-(k_T^D + k_{\Pi})t]. \quad (9)$$

Общим решением (9) является выражение

$$n_3(t) = \frac{k_{\Pi} n_2^{\text{ст}}}{k_T^A - k_T^D - k_{\Pi}} \exp[-(k_T^D + k_{\Pi})t] + C_1 \exp(-k_T^A t). \quad (10)$$

Из уравнений баланса для стационарного режима, составленных в предположении, что молекулы акцептора в общем случае могут переходить в триплетное состояние как за счет триплет-триплетного переноса энергии, так и в результате оптического возбуждения, следует

$$n_2^{\text{ст}} = \frac{k_{0D} k_T^A n_3^{\text{ст}}}{k_{\Pi} k_{0D} + k_{0A} (k_T^D + k_{\Pi})}, \quad (11)$$

где k_{0D} и k_{0A} – мономолекулярные константы скоростей переходов молекул донора и акцептора в триплетное состояние через возбужденное синглетное состояние за счет поглощения возбуждающего излучения. При этом

$$n_3^{ст} = \frac{k_{0D} [k_{\pi} k_{0D} + k_{0A} (k_T^D + k_{\pi})] n_0}{k_{0D} k_T^A (k_T^D + k_{\pi}) + k_{0D}^2 k_T^A + k_{0D} [k_{\pi} k_{0D} + k_{0A} (k_T^D + k_{\pi})]} \quad (12)$$

С учетом (11) и (12) выражение (10) принимает вид

$$n_3(t) = A \cdot B \cdot n_0 \exp[-(k_T^D + k_{\pi})t] + (1 - B) \exp(-k_T^A t). \quad (13)$$

Здесь

$$A = \frac{k_{0D} [k_{\pi} k_{0D} + k_{0A} (k_T^D + k_{\pi})]}{k_{0D} k_T^A (k_T^D + k_{\pi}) + k_{0D}^2 k_T^A + k_{0D} [k_{\pi} k_{0D} + k_{0A} (k_T^D + k_{\pi})]} \quad (14)$$

$$B = \frac{k_{0D} [k_{\pi} k_{0D} + k_{0A} (k_T^D + k_{\pi})]}{(k_T^A - k_T^D - k_{\pi}) [k_{\pi} k_{0D} + k_{0A} (k_T^D + k_{\pi})]} \quad (15)$$

В большинстве случаев, как показывает опыт [3,4], величина k_{π} соизмерима с меньшей из величин k_{0D} или k_{0A} .

В отсутствие поглощения возбуждающего излучения акцептором $k_{0A} = 0$, возможны два предельных случая. Если $k_T^D \gg k_T^A$, то $B \ll 1$, следовательно

$$n_3(t) = A \cdot n_0 \exp(-k_T^A t) \quad (16)$$

и

$$I_{\text{фосф}} = I_0 \exp(-k_T^A t). \quad (17)$$

Время затухания СФ определяется временем жизни молекул акцептора в триплетном состоянии $\tau_T^A = \frac{1}{k_T^D}$.

При $k_T^D \ll k_T^A$, $B \approx 1$, следовательно

$$n_3(t) = A \cdot B \cdot n_0 \exp[-(k_T^D + k_{\pi})t], \quad (18)$$

$$I = I_0 \exp[-(k_T^D + k_{\pi})t]. \quad (19)$$

Затухание СФ определяется временем жизни (8) молекул донора в триплетном состоянии. Когда $k_{0A} \neq 0$, то при $k_T^A \gg k_T^D$ в общем случае затухание СФ согласно (10) является двухэкспоненциальным. Время затухания первой компоненты

равно времени жизни молекул донора в триплетном состоянии. Время затухания второй компоненты равно времени жизни молекул акцептора в триплетном состоянии. Соотношение между начальными интенсивностями компонент определяется параметром B . Для проверки зависимости (19) была выбрана донорно-акцепторная пара карбазол–3,6-дибромхиолин в толуоле при 77 К. Карбазол марки «ХЧ» являлся донором энергии. 3,6-дибромхиолин марки «ХЧ» служил акцептором энергии. Время затухания фосфоресценции карбазола в однокомпонентном растворе $\tau_{\text{Car}}^0 = 6,6$ с, а время затухания фосфоресценции 3,6-дибромхиолина в этих условиях $\tau_{2\text{BrQ}}^0 < 0,05$ с. Концентрация карбазола была близка к насыщению и равнялась 0,05 моль/л. Концентрация 3,6-дибромхиолина изменялась от 0,05 моль/л до 0,5 моль/л. При таких концентрациях компонент донорно-акцепторной смеси в растворе миграцией возбуждений можно пренебречь и считать, что перенос энергии и излучение СФ происходит в изолированных парах. В качестве источника возбуждения использовалась ртутная лампа ДРТ-4 с фильтром УФС-2.

Интенсивность фосфоресценции карбазола измерялась на $\lambda_2 = 447$ нм, а интенсивность СФ 3,6-дибромхиолина на $\lambda_1 = 558$ нм. Задержка между прекращением возбуждения и началом регистрации фосфоресценции осуществлялась с помощью электромеханических затворов и равнялась $\Delta t = 0,1$ с. За это время фосфоресценция молекул 3,6-дибромхиолина, перешедших в триплетное состояние за счет прямого возбуждения успевает затухнуть. В начальной стадии затухания фосфоресценции карбазола (рис. 2, кривая 1) наблюдается короткоживущая компонента. На далеких стадиях затухание его фосфоресценции происходит по экспоненте с тем же временем, что и в отсутствие 3,6-дибромхиолина (рис. 2, кривая 2). Это дает возможность выделить короткоживущую компоненту. Точки кривой, соответствующей короткоживущей компоненте, хорошо укладываются на экспоненту (рис. 3, кривая 1), что позволяет

вычислить длительность τ_{Car} и интенсивность короткоживущей компоненты по отношению к общей интенсивности.

Двухэкспоненциальная кинетика затухания фосфоресценции карбазола объясняется наличием молекул, участвующих и не участвующих в переносе энергии. Молекулы карбазола, испытывающие тушение триплетных возбуждений в результате переноса энергии ответственны за короткоживущую компоненту. Молекулы карбазола, не участвующие в переносе энергии, ответственны за долгоживущую компоненту.

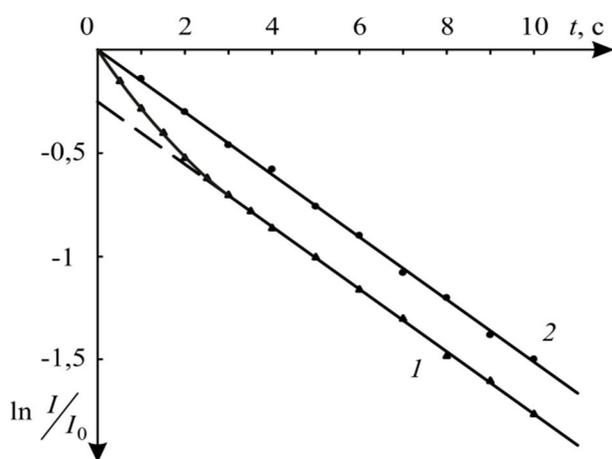


Рис. 2. Затухание фосфоресценции карбазола в присутствии (кривая 1) и в отсутствие (кривая 2) 3,6-дибромхинолина в растворе. $C_{\text{Car}}=0,05$ моль/л, $C_{2\text{BrQ}}=0,15$ моль/л

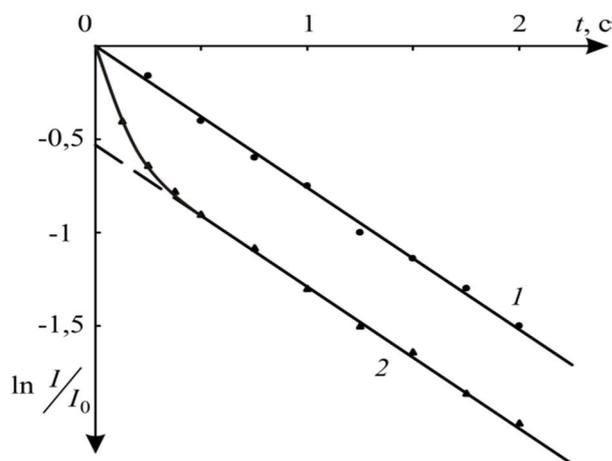


Рис. 3. Затухание короткоживущей компоненты фосфоресценции карбазола (кривая 1) и СФ 3,6-дибромхинолина (кривая 2). $C_{\text{Car}}=0,05$ моль/л, $C_{2\text{BrQ}}=0,15$ моль/л

Отклонение от экспоненциальности проявляется в течение первых 0,3 с и в кинетике фосфоресценции 3,6-дибромхинолина (рис. 3, кривая 2). Далее затухание становится практически экспоненциальным с характерным временем $\tau_{\text{СФ}} = \tau_{\text{Car}}$. Такой характер кинетики хорошо согласуется с теоретически

полученной зависимостью (19). Однако в нашем эксперименте в интенсивность фосфоресценции короткоживущей компоненты могут вносить вклад и молекулы, не участвующие в триплет-триплетном переносе энергии. Излучение с $\tau_{СФ} = \tau_{Сар}$ является сенсibilизированной фосфоресценцией. Времена $\tau_{СФ}$ и $\tau_{Сар}$ для разных концентраций раствора приведены в таблице 1. Как видно, с увеличением концентрации раствора наблюдается уменьшение $\tau_{СФ}$ и $\tau_{Сар}$ и рост $k_{п}$.

При этом также увеличивается относительная интенсивность короткоживущей компоненты фосфоресценции карбазола, что указывает на увеличение числа молекул, участвующих в переносе энергии по отношению к их общему числу.

Время затухания СФ зависит от соотношения времен жизни молекул акцептора и молекул донора в триплетном состоянии. Когда время жизни триплетных возбуждений донора намного меньше времени жизни молекул акцептора в триплетном состоянии, время затухания СФ равно времени жизни молекул акцептора в триплетном состоянии. Если время жизни триплетных возбуждений донора намного больше времени жизни молекул акцептора в триплетном состоянии, время затухания СФ равно времени жизни молекул донора в триплетном состоянии и может во много раз превышать время затухания обычной фосфоресценции акцептора.

Литература

1. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердова Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
2. Багнич С.А. Миграция триплетных возбуждений сложных молекул в неупорядоченных средах и в системах с ограниченной геометрией (Обзор) // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – № 10. – С. 1729–1756.
3. 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.

4. Куликова О.И., Дерябин М.И., Гаджиалиева И.В. Влияние температуры на миграционно-ускоренное тушение фосфоресценции нафталина в стеклообразном толуоле. // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – № 6. – С. 1132–1134.
5. Жданова Н.В., Добровольская И.А., Дерябин М.И. Оценка факторов, влияющих на относительную интенсивность компонент дублета спектра замедленной флуоресценции коронена в н-октане при 77 К //Журн. прикладной спектроскопии. – 2011. – Т. 73. – № 6. – С. 972–976.

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОВЫХ СОСТОЯНИЙ СИММЕТРИЧНЫХ МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КОЛЕЦ КОНЕЧНОЙ ШИРИНЫ

Третяк Д.Н., Тумаев Е.Н.

*Кубанский государственный университет
350040, Россия, г.Краснодар, Ставропольская, 157, тел. 8(918)322-38-91,
e-mail tumayev@phys.kubsu.ru*

Одним из наиболее интересных мезоскопических объектов являются квантовые кольца. В настоящей работе приведены результаты численного исследования токовых состояний в сверхпроводящих кольцах, толщина которых значительно меньше длины когерентности, вследствие чего они могут рассматриваться как двумерные объекты.

Для исследования токовых состояний в сверхпроводящих кольцах при $T \approx T_c$ используется уравнение Гинзбурга-Ландау [1], точное решение которого, как показано в работе [2], удается получить лишь для одномерного кольца. В работах [3-4], обозначениям и определениям которых будем следовать в настоящей статье, рассмотрены некоторые аспекты токовых состояний одномерного сверхпроводящего кольца, не рассмотренные в [2].

Будем исходить из уравнений Гинзбурга-Ландау-Максвелла (ГЛМ) в безразмерной форме [2]

$$\left(-\frac{i}{\kappa}\nabla - \mathbf{A}\right)^2 \Psi - \Psi + \Psi^3 = 0, \quad (1)$$

$$[\nabla \times [\nabla \times \mathbf{A}]] = -\frac{i}{2\kappa}(\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - |\Psi|^2 \mathbf{A}, \quad (2)$$

с граничными условиями

$$\mathbf{n} \left(-\frac{i}{\kappa}\nabla - \mathbf{A}\right) \Psi \Big|_{\Gamma} = 0, \quad (3)$$

где $\kappa = 2^{3/2} e H_c \delta^2 / \hbar c$ – параметр Гинзбурга-Ландау, e – заряд электрона, \hbar , c – постоянная Планка и скорость света, $\delta = \sqrt{m c^2 / 8 \pi e^2 \Psi_0^2}$ – глубина проникновения магнитного поля в

сверхпроводник, m – масса электрона, $\Psi_0 = \sqrt{\alpha|\tau|/b}$ – значение параметра порядка $\Psi(r)$ в отсутствие магнитного поля, $\tau = (T - T_c)/T_c$, T – температура сверхпроводника, T_c – критическая температура, $\alpha|\tau|$ и b – коэффициенты, входящие в разложение свободной энергии сверхпроводника по параметру порядка $\Psi(r)$, $H_c = 2\alpha\tau\sqrt{\pi/b}$ – критическое значение напряженности магнитного поля, при котором сверхпроводящее состояние исчезает, $A(r)$ – вектор-потенциал электромагнитного поля, n – вектор внешней нормали к границе Γ сверхпроводящего образца. В уравнениях (1)-(2) и условии (3) параметр порядка отнесен к величине Ψ_0 , вектор-потенциал отнесен к величине $\sqrt{2}H_c\delta$, и радиус-вектор r отнесен к глубине проникновения δ .

Для численного решения системы уравнений (1)-(2), записанных в цилиндрических координатах (r, φ, z) с помощью метода конечных элементов использовалась программа FlexPDE. Численный анализ указанной системы позволил установить, что для тонких колец допустимо использовать следующее приближение

$$\psi(r, \varphi) = f(r) \exp[i\theta(\varphi)], \quad (4)$$

где $\theta(\varphi) = n\varphi$ и n – целое число. Тогда систему уравнений ГЛМ можно записать в виде

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\kappa^2 r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{df}{dr} \right) + f(p_\varphi^2 - 1) + f^3 &= 0, \\ \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dA_\varphi}{dr} \right) - \frac{A_\varphi}{r^2} &= -f^2 p_\varphi, \end{aligned} \quad (5)$$

где p_φ – φ -компонента обобщенного импульса $p = \kappa^{-1} \nabla \theta - A$.

Численное исследование системы (5) было проведено для разных значений квантового числа n , среднего радиуса кольца $R = (R_1 + R_2)/2$, где R_1 и R_2 – внутренний и наружный диаметр кольца, ширины кольца $w = R_2 - R_1$ при $\kappa = 0.026$.

Результаты расчета радиального распределения квадрата амплитуды параметра порядка f^2 , и компоненты A_φ вектор-

потенциала магнитного поля при среднем радиусе $R=10$, ширине $w=3$, приведены на рис.1.

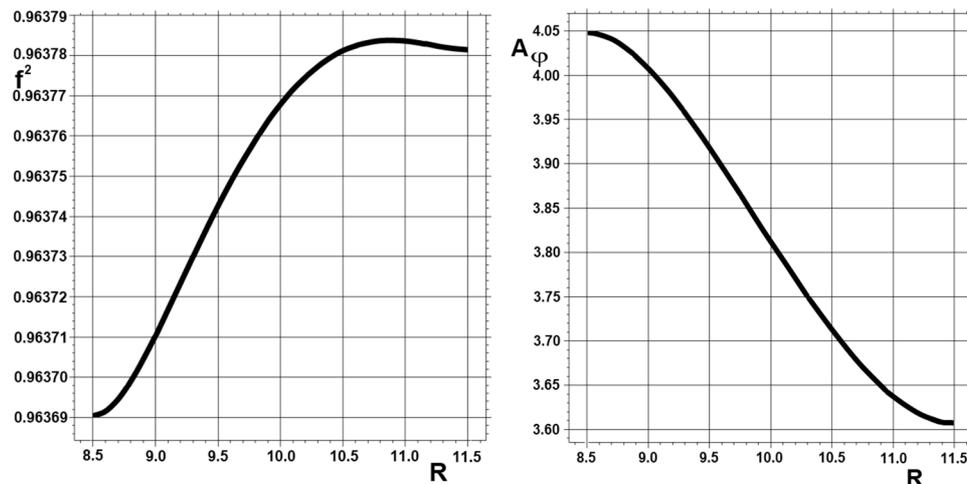


Рис.1 - Радиальное распределение квадрата амплитуды бозе-конденсата куперовских пар (слева) и вектор-потенциала магнитного поля (справа)

На рис.2 приведены радиальное распределение плотности тока j_φ и компоненты индукции магнитного поля B_z . Радиальное распределение тока обладает характерной особенностью: на внутренней и на внешней сторонах кольца ток течёт в разных направлениях. Таким образом, в сверхпроводящем кольце существует определённый контур, на котором ток равен нулю (контур нулевого тока).

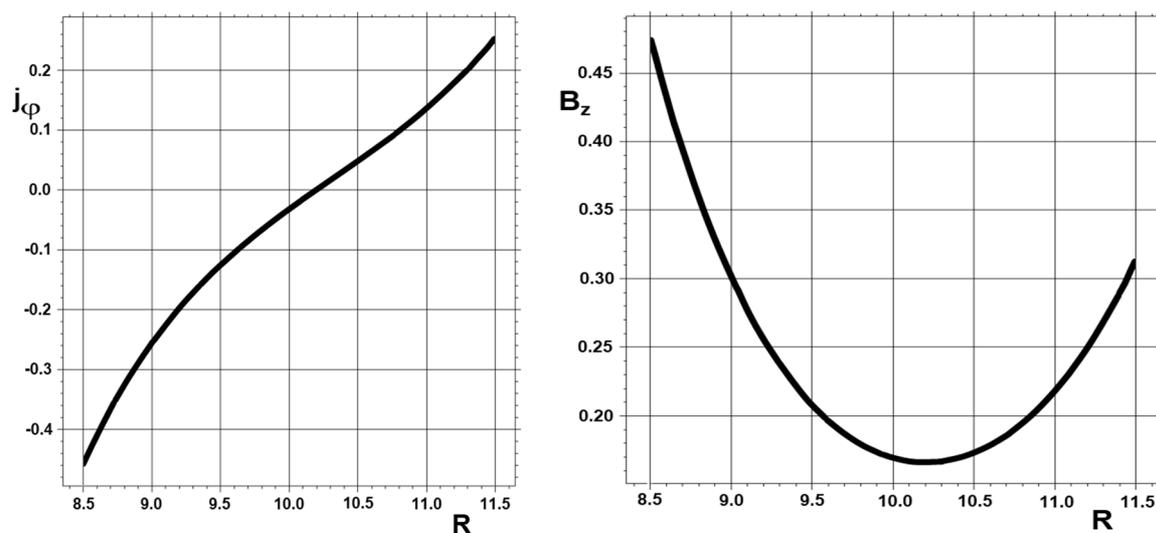


Рис. 2 - Радиальное распределение плотности тока (слева) и продольной компоненты магнитного поля (справа)

Одной из общих зависимостей, заслуживающих внимания, является зависимость среднего значения квадрата амплитуды параметра порядка от квантового числа n для колец разной ширины (рис. 3). Для колец малой ширины зависимость хорошо согласуется с результатами аналитического исследования токовых состояний одномерного тонкого кольца [5]: существуют два токовых состояния, одно из которых устойчиво, и существует максимальное значение квантового числа n_{\max} .

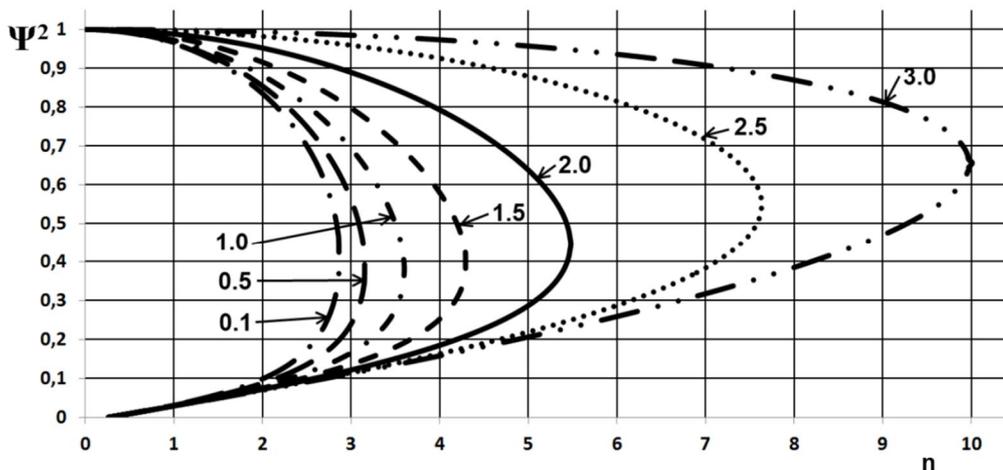


Рис. 3 - Зависимость среднего значения квадрата амплитуды параметра порядка от квантового числа n , рассматриваемого как непрерывная переменная, для различной ширины кольца при среднем радиусе $R = 10$

Представляет интерес зависимость радиуса, на котором ток минимален, от квантового числа n для колец разной ширины, представленная на рис.4. Каждая кривая состоит из двух частей: верхней, соответствующей неустойчивым решениям, и нижней, соответствующей устойчивым решениям. Хорошо видно, что для устойчивых решений при возрастании квантового числа n увеличивается радиус, на котором ток равен нулю. Окончания кривых отвечают выходу контура с минимальным током на внешнюю границу кольца, в этом случае контура нулевого тока не существует. Итак, для устойчивых решений, ток на внешней и внутренней границах кольца течёт в разных направлениях, а для неустойчивых решений ток течёт в одном направлении.

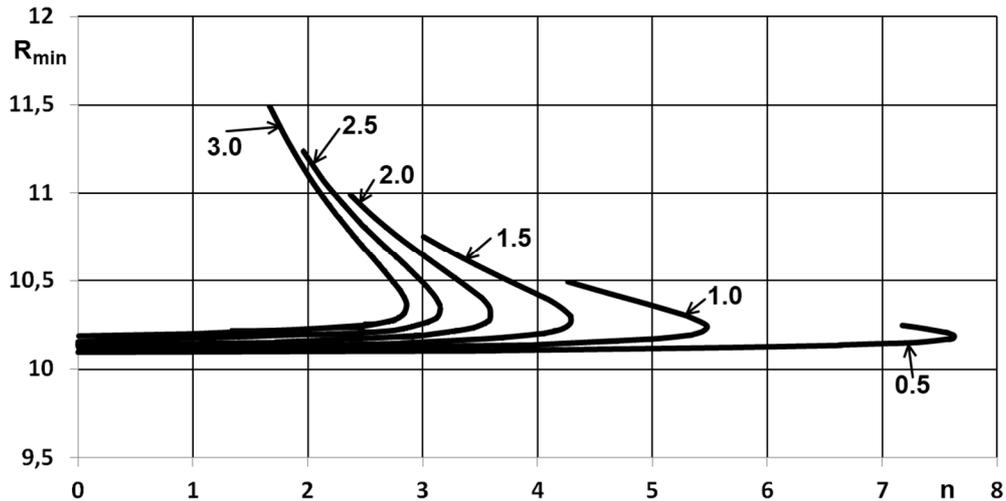


Рис. 4 - Зависимость радиуса с минимальным значением тока от квантового числа n для колец разной ширины (отмечена на графиках) при среднем радиусе $R = 10$

Литература

- [1]. Абрикосов А.А. Основы теории металлов (2-е изд). М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 600 с.
- [2]. Vodolazov D.Y., Baelus B.J., Peeters F.M. Stationary-phase slip state in quasi-one-dimensional rings // Physical Review B. 2002. 66. 054531. P.1-6.
- [3]. Третьяк Д.Н., Тумаев Е.Н. К вопросу об эффекте Литтла-Паркса в мезоскопических сверхпроводящих кольцах // Материалы XVIII Всероссийской конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". – Краснодар, 2012, с. 227-230.
- [4]. Третьяк Д.Н., Тумаев Е.Н. Исследование токовых состояний в одномерном сверхпроводящем кольце // Экологический Вестник научных центров ЧЭС. 2013. №1. С.60-67.

МИГРАЦИОННО – УСКОРЕННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ И ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Глушков Н.А.

*Научный Центр Лазерных материалов и технологий
Института Общей Физики РАН, ул. Вавилова 38, корп. Д, 119991, ГСП-1,
Москва, Россия E-mail: glushkov@lst.gpi.ru*

Тушение донорных возбуждений набором случайно расположенных акцепторов в условиях, когда параллельно с донор – акцепторными прыжками реализуются донор – донорные прыжки (миграционно – ускоренное тушение), является предметом как экспериментального, так и теоретического изучения более полувека.

В данной работе основное внимание сконцентрировано на исследовании процессов переноса энергии в образцах, состоящих из наночастиц. Приводятся результаты исследований для случая возбуждения доноров коротким ($\tau_{\text{импульс}} < \tau_D$) импульсом при диполь – дипольном ($S_A = S_D = 6$) механизме донор – донорной и донор – акцепторной передачи энергии в 3D системах на основе массивного кристалла и сферических наночастиц с простой кубической решеткой.

Для исследований был подобран широкий ряд систем, в которых процесс утечки энергии в акцепторную подсистему доминирует над процессом миграции энергии по донорной подсистеме. Для выбранных систем выполняются граничные условия: $[c_A] > [c_D]$ и $c_A \sqrt{c_{DA}} > c_D \sqrt{c_{DD}}$. Необходимо отметить, что в список рассмотренных систем попали как системы с сильным донор-акцепторным взаимодействием ($C_{DA}/C_{DD} \gg 1$), так и системы с сильным донор – донорным взаимодействием ($C_{DA}/C_{DD} \ll 1$). Для последних выполнение граничного условия $c_A \sqrt{c_{DA}} > c_D \sqrt{c_{DD}}$ достигается путем подбора малых концентраций доноров – влияние фактора ($C_{DD} \gg C_{DA}$) нивелируется разупорядоченностью донорной подсистемы ($c_D \ll 1$).

Кинетика миграционно-ускоренного тушения таких систем имеет многостадийный характер. Начальный участок кинетики характеризует тушение доноров, имеющих хорошее акцепторное окружение. Значение скоростей переноса энергии в акцепторную подсистему у таких доноров превышают значения скоростей переноса энергии в донорную подсистему. В концентрированных акцепторных системах начальный участок описывается упорядоченной стадией [1], в то время как в разбавленных акцепторных системах начальный участок имеет двухстадийный характер – вслед за упорядоченной стадией следует неупорядоченная стадия статического тушения [1, 2, 3, 4].

Вслед за начальным участком на кинетике систем на основе массивного кристалла наблюдается участок нестационарного миграционно-ускоренного тушения [5,6]:

$$P(t) = B \exp(-(\gamma_A + \gamma_D)\sqrt{t}); \quad \gamma_D = \frac{4}{3} \pi \sqrt{\pi} \cdot n_C \cdot c_D \cdot \sqrt{C_{DD}} \quad (1)$$

Он характеризует тушение доноров, у которых скорости переноса в донорную подсистему являются сопоставимыми со скоростями переноса в акцепторную подсистему. Необходимо учитывать, что к наступлению момента времени, когда скорости переноса в донорную и акцепторную подсистемы становятся сопоставимыми, происходит выгорание подавляющего количества доноров с более благоприятным акцепторным окружением и прыжок в донорную подсистему приведет к гибели возбуждения, и, как следствие, в рассматриваемых системах наблюдается вырождение стационарного механизма миграционно-ускоренного тушения.

Как показали результаты проведенного исследования, в телах с ограниченной геометрией (сферических наночастицах) влияние геометрических ограничений приводит к изменению скорости тушения отдельных доноров, но не к изменению механизма нестационарного переноса возбуждений. Как следствие, стадия нестационарного миграционно-ускоренного тушения в образце, состоящем из трехмерных наночастиц сферической формы, может быть описана феноменологическим выражением:

$$I(t) = B \frac{3}{R^3} \int_0^R I(t, r_D) r_D^2 dr \quad (2)$$

$$I(t, r_D) = I_A^{NP}(t, r_D) \cdot I_D^{NP}(t, r_D) \quad (3)$$

$$I_A^{NP}(t, r_D) = \exp \left[\begin{aligned} &4\pi n_C c_A \int_0^{R-R_D} \left[\exp \left(-\frac{C_{DA}t}{r^S} \right) - 1 \right] r^2 dr + \\ &+ 2\pi n_C c_A \int_{R-R_D}^{R+R_D} \left[\exp \left(-\frac{C_{DA}t}{r^S} \right) - 1 \right] \left(\frac{R^2 r - r_D^2 r}{2r_D} - \frac{r^3}{2r_D} - r^2 \right) dr \end{aligned} \right] \quad (4)$$

$$I_D^{NP}(t, r_D) = \exp \left[\begin{aligned} &4\pi n_C c_D \int_0^{R-R_D} \left[\exp \left(-\frac{C_{DD}t}{r^S} \right) - 1 \right] r^2 dr + \\ &+ 2\pi n_C c_D \int_{R-R_D}^{R+R_D} \left[\exp \left(-\frac{C_{DD}t}{r^S} \right) - 1 \right] \left(\frac{R^2 r - r_D^2 r}{2r_D} - \frac{r^3}{2r_D} - r^2 \right) dr \end{aligned} \right] \quad (5)$$

На примере, смоделированной методом Монте-Карло, кинетики миграционно-ускоренного тушения в образце, состоящем из сферических нанокристаллов, показана адекватность данного подхода (рис.1) по отношению к исследуемым системам.

Как видно из рис.1 выражение (2) адекватно описывает кинетику на глубину около 3 порядков с точностью свыше 95%. Значение предэкспоненциального множителя $B=1.1$ определялось из кинетики тушения системы на основе массивного кристалла и, в дальнейшем, использовалось при расчетах с помощью выражения (2) кинетики систем на основе образца, состоящего из наночастиц.

Необходимо отметить, что скорости тушения на упорядоченном участке кинетики в системах на основе массивного кристалла и образца, состоящего из сферических наночастиц, отличаются всего лишь в пределах нескольких процентов [1].

Работа поддержана:

- РФФИ (грант № 12-02-31447 мол_а) ,
- Программой Президиума РАН №24П “Фундаментальные основы технологий, наноструктур и наноматериалов” ,
- РФФИ (грант № 11-02-00248 а)

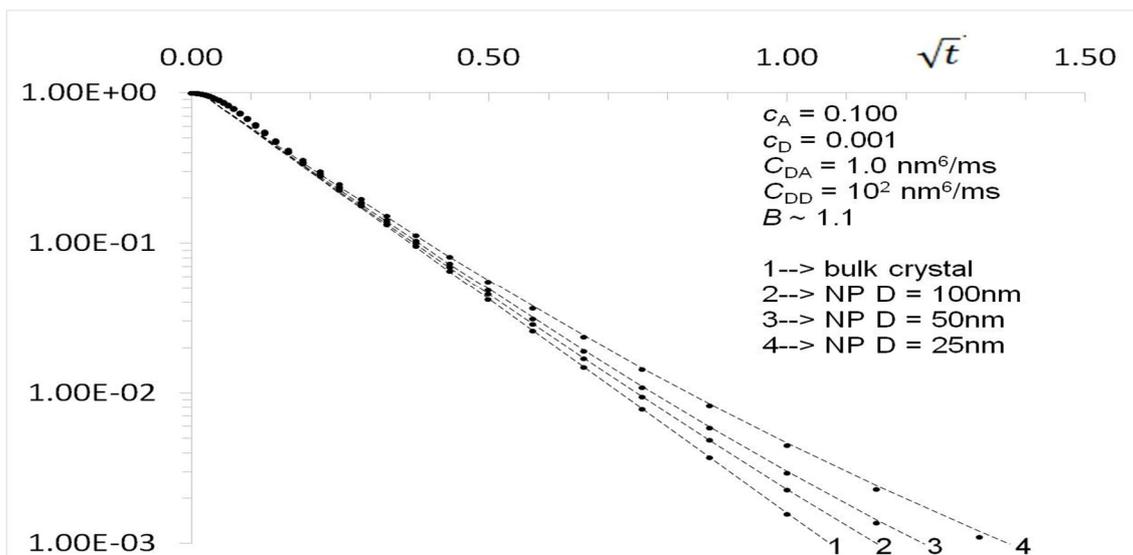


Рис.1. Кинетика переноса энергии в концентрированных акцепторных системах на основе массивного кристалла и образца, состоящего из сферических наночастиц, с сильным донор-донорным взаимодействием ($C_{DA}/C_{DD} \ll 1$); точки – кинетика миграционно-ускоренного тушения, полученная с помощью численного моделирования методом Монте-Карло; пунктир – кривая, рассчитанная с помощью выражения (2); 1 – система на основе массивного кристалла; 2, 3, 4 – системы на основе образца, состоящего из наночастиц диаметром 100 нм, 50 нм, 25 нм соответственно;

Литература

1. N. A. Glushkov, T. T. Basiev, Yu. V. Orlovskii; “Kinetics of the Direct Energy Transfer of Optical Excitation in Crystalline Nanoparticles: Theory and Monte Carlo Computer Simulation”, Russian nanotechnologies 4, № 9-10, 152 (2009)
2. T. T. Basiev, N. A. Glushkov, “Förster-like nonexponential energy transfer kinetics in doped nanoparticles”, Optical Materials. v32, 12 (2010), p.1642-1643
3. T. T. Basiev, I. T. Basieva, N. A. Glushkov, “Theoretical analysis of the static quenching of optical excitations in luminescent nanoparticles”, JETPH Lettr. 91, 5 (2010), 254
4. T.T. Basiev, I.T. Basieva, N.A. Glushkov, “Two- and three-dimensional restricted geometry case of luminescence quenching”, Journal of Luminescence, 130 (2010) 2305–2308
5. Сакун В.П., “Кинетика прыжкового механизма тушения люминесценции”, ФТТ, 1979, т.21, №3, 662-668
6. S. G. Fedorenko, A. I. Burshtein, A. A. Kipriyanov, “Fluctuation asymptotics of hopping quenching in disordered systems”, Phys.Rev.B 48, 7020 (1993).

СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ РЗ ИОНОВ КАК КВАНТОВЫЕ ДЕТЕКТОРЫ НАНОАНТЕНН

Пухов К.К.¹⁾, Секацкий С.К.²⁾

¹⁾*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова д. 38, корп. 4,
тел.: (499)5038273, факс: (499)1350267, e-mail: pukhov@lst.gpi.ru*

²⁾*Laboratoire de Physique de la Matière Vivante, IPSB, BSP, Ecole
Polytechnique Fédérale de Lausanne, CH 1015, Lausanne, Switzerland*

Известно, что ряд трехвалентных редкоземельных (РЗ) ионов имеют выделенные электронные переходы, сверхчувствительные к полю лигандов, окружающих ионы [1-6]. Сильная зависимость характеристик таких сверхчувствительных (СЧ) переходов от свойств окружения делает эти РЗ ионы привлекательным инструментом исследования свойств окружения, предоставляя как раз ту информацию, которая в настоящее время приобретает все большее значение в биофизических и биофизических исследованиях. Свойства СЧ переходов РЗ ионов делают их привлекательными и для использования их в качестве источников и детекторов сильно локализованных полей, создаваемых наноантеннами и зондами микроскопов ближнего поля. В частности, плазмонные наноантенны, как известно [7], дают возможность для контроля и управления оптическими полями в наномасштабах, открывая перспективы создания новых эффективных фотодетекторов, источников света, сенсоров и др. оптических устройств.

В настоящей работе мы анализируем усиление сверхчувствительных переходов, обусловленное оптическим ближним полем наночастиц. В работе [5] Джадд произвел анализ двух ранее предложенных механизмов СЧ переходов - механизма неоднородного диэлектрика [2] и механизма динамической связи [4]. Джадд показал [5] полную эквивалентность указанных механизмов и дал ясную физическую интерпретацию природы сверхчувствительности.

Согласно механизму динамической связи, индуцированные электромагнитным полем \mathbf{E} дипольные моменты лигандов создают в месте расположения 4f-электронов потенциал [5-6]

$$V^{DC} = -\sum_{s,a} \alpha_s \mathbf{E} \rho_{sa} / \rho_{sa}^3, \quad (1)$$

где α_s - поляризуемость s -того лиганда, $\rho_{as} = \mathbf{r}_s - \xi_a$, ξ_a - мгновенный радиус-вектор a -того 4f-электрона относительно ядра РЗ иона, \mathbf{r}_s - мгновенный радиус-вектор ядра s -того лиганда относительно ядра РЗ иона. Как было отмечено в работе [6] введение потенциала (1) эквивалентно утверждению, что электрический дипольный момент РЗ иона увеличивается на величину

$$\Delta \mathbf{D} = e \sum_{s,a} \alpha_s \rho_{sa} / \rho_{sa}^3. \quad (2)$$

Рассмотрим сферическую наночастицу радиуса R_{sph} , находящуюся в поле внешней электромагнитной волны \mathbf{E} . В электростатическом приближении электрическое поле вне частицы является суперпозицией внешнего поля \mathbf{E} и поля идеального диполя с моментом [8]

$$\mathbf{d} = \gamma \mathbf{E}, \quad (3)$$

где

$$\gamma = R_{sph}^3 \frac{\epsilon_{NP} - \epsilon_{med}}{\epsilon_{NP} + 2\epsilon_{med}} \quad (4)$$

- поляризуемость наночастицы. Этот дипольный момент создает в месте расположения 4f-электронов потенциал

$$V = \gamma \sum_a (\mathbf{R} - \xi_a) \mathbf{E} / |\mathbf{R} - \xi_a|^3, \quad (5)$$

где \mathbf{R} есть радиус-вектор центра наносферы относительно ядра РЗ иона ($R \geq R_{sph}$). Очевидна полная аналогия воздействия на 4f-электроны поля наночастицы с воздействием поля поляризованных лигандов, рассмотренного в [2, 5-6]. В соответствии с выводами Джадда [6] и выражением (5), заключаем, что учет ближнего поля наночастицы эквивалентен увеличению электрического дипольного момента РЗ иона на величину $\Delta \mathbf{D}$, равную

$$\Delta \mathbf{D} = e\gamma \sum_a (\mathbf{R} - \xi_a) / |\mathbf{R} - \xi_a|^3. \quad (6)$$

Разложение (6) в ряд по сферическим гармоникам $Y_{km}(\xi_a)$ содержит как четные, так и нечетные гармоники. В рамках первого порядка теории возмущений по взаимодействию с э.-м. полем внутриконфигурационные переходы, вызываемые нечетными гармониками, запрещены и в матричный элемент перехода $(J, m | \Delta \mathbf{D} | J', m')$ вносят вклад только четные гармоники $Y_{km}(\mathbf{r}_a)$. Как известно, вероятность межмультиплетного электродипольного $J \rightarrow J'$ перехода пропорциональна силе линии перехода $S(J, J')$. В теории Джадда-Офельта [1, 9] сила линии задается выражением $S(J, J') = \Omega_2(\gamma J \| U^{(2)} \| \gamma' J')^2 + \Omega_4(\gamma J \| U^{(4)} \| \gamma' J')^2 + \Omega_6(\gamma J \| U^{(6)} \| \gamma' J')^2$ с приведенными электронными матричными элементами 4f конфигурации $(\gamma J \| U^{(k)} \| \gamma' J')$.

Проведенные нами расчеты показывают, что в присутствии наночастицы параметр интенсивности получает добавочное значение Ω_2 , равное

$$\Omega_2 = \frac{28}{15} \left| \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_{med}} \right|^2 \frac{\overline{\xi^2}}{\xi^2} \left[\frac{R_{sph}}{R} \right]^6. \quad (7)$$

Здесь ε_{NP} и ε_{med} диэлектрические проницаемости наночастицы и среды соответственно; $\overline{\xi^k}$ - средняя величина k -той степени радиуса r 4f-электрона. Как известно, отличительной особенностью СЧ переходов являются правила отбора, характерные для квадрупольных переходов, и относительно большие значения приведенного матричного элемента $(\gamma J \| U^{(2)} \| \gamma' J')$. Добавочные значения параметров Ω_4 и Ω_6 имеют порядок малости $(\overline{\xi^4}/R^4)^2$ и $(\overline{\xi^6}/R^6)^2$ соответственно и намного меньше добавочного значения Ω_2 . Т.о., в рамках механизма динамической связи наиболее эффективной оказывается квадрупольная составляющая ближнего поля наночастицы. Соответственно воздействие ближнего поля

наночастицы наиболее сильно будет сказываться на СЧ переходах. Для РЗ ионов на поверхности наночастицы ($R = R_{sph}$) формула (7) приобретает особенно простой вид

$$\Omega_2 = \frac{28}{15} \left| \frac{\varepsilon_{NP} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_{med}} \right|^2 \langle \xi^2 \rangle \frac{\langle \xi^2 \rangle}{R_{sph}^2}. \quad (8)$$

Формулы (7)-(8) позволяют рассчитать усиление СЧ переходов ближним полем наночастицы, играющей роль наноантенны. Особенно значительного усиления следует ожидать в ближнем поле металлических наночастиц в условиях плазмонного резонанса, когда реальная часть $\varepsilon_{NP} + 2\varepsilon_{med}$ становится минимальной. Возможен также косвенный механизм усиления СЧ переходов. В ближнем поле s -тый лиганд приобретает дипольный момент $\mu_s = \alpha_s \gamma [3(\mathbf{E} \mathbf{n}_s) \mathbf{n}_s - \mathbf{E}_s] / r_s^3$, где \mathbf{r}_s - радиус-вектор, проведенный из наносферы к s -тому лиганду, а $\mathbf{n}_s = \mathbf{r}_s / r_s$. Дальнейшие выкладки проводятся также как и в механизме динамической связи. Наконец, еще один механизм усиления СЧ переходов обусловлен нечетными гармониками Y_{1m} ближнего поля при смешивании (нечетными гармониками Y_{1m} кристаллического поля) $4f$ волновых функций с волновыми функциями d - и g -конфигураций («вынужденные» СЧ переходы, см. [3, 5]).

Работа поддержана Программой Президиума РАН №24П “Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов”.

Литература

- [1] B. Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962).
- [2] C. K. Jørgensen, B.R. Judd, Mol. Phys. 8, 281 (1964).
- [3] B. R. Judd, J. Chem. Phys. 44, 839 (1966).
- [4] S.F. Mason, R.D. Peacock, B. Stewart, Chem. Phys. Lett. 29, 149 (1974).
- [5] B. R. Judd, J. Chem. Phys. 70, 4830 (1979).
- [6] B.R. Judd, Physica Scripta 21, 543 (1980).
- [7] А.Е. Краснок, И.С. Максимов, А.И. Денисюк, П.А. Белов, А.Е. Мирошниченко, К.Р. Симовский, Ю.С. Кившарь, УФН 183, 561 (2013).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. – М: Наука, 1982. - 620 с.
- [9] G.S. Ofelt, J. Chem. Phys. 37, 511 (1962).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОННОЙ НАНОЛИНЗЫ

Векшин М.М., Селина Н.В., Яковенко Н.А.

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149 e-mail: vek-shin@mail.ru*

Достижения одной из наиболее интенсивно развивающихся областей оптоэлектроники – наноплазмоники - находят применение во многих областях науки и техники. В частности, создание такого оптического элемента, как нанолинза, позволяет превзойти дифракционный предел локализации электромагнитного поля [1].

Целью настоящей работы является теоретическое исследование оптической нанолинзы с плоской поверхностью, использующей свойства поверхностных плазмонов.

Схема плазмонной нанолинзы показана на рисунке 1. Используется эффект локализации оптического излучения в форме плазмонных волн в наноразмерных щелях, сформированных в тонком слое металла. Тип металла должен удовлетворять условию, необходимому для поддержки плазмонных волн (серебро, золото, платина). Наноразмерные щели в пленке должны быть расположены на определенном расстоянии друг от друга. Возбуждая поверхностные плазмоны в щелях с противоположной стороны металлической пленки путем ее освещения плоской ТМ-волной, мы получаем набор излучающих сегментов. Выход щелей можно рассматривать как точечные источники оптического излучения. В настоящей работе построена модель нанолинзы, состоящая из 5 щелей одинаковой ширины, как показано на данном рисунке.

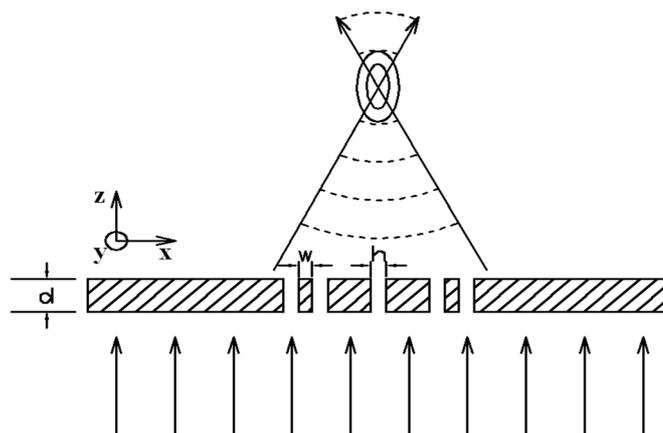


Рис.1. Схематический вид плазмонной нанолинзы.

d – толщина металлической пленки, w – расстояние между щелями, h – ширина щели

Выберем рабочую длину волны $\lambda=650$ нм и серебро как материал пленки. Оптимальным будет ширина щели в металле 50-100 нм. Было выбрано значение ширины щели 80 нм. Толщина пленки - 200 нм. Щели, согласно расчету фазовых сдвигов между волнами, должны располагаться на расстоянии 150 и 300 нм друг от друга. Геометрические размеры нанолинзы показаны на рисунке 2. Апертура линзы составляет 1300 нм.

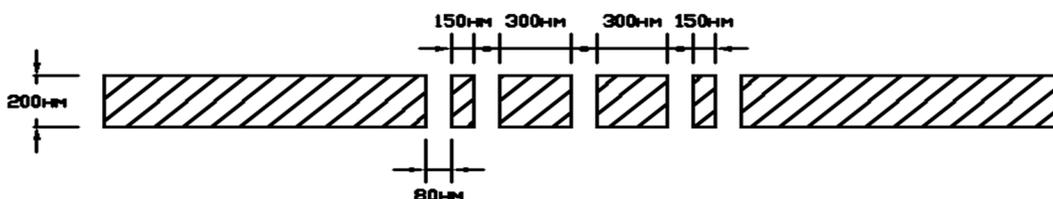


Рис. 2. Схема линзы с расчетными геометрическими параметрами

Расчет распространения ТМ-излучения в нанолинзе проведен строгим методом связанных волн - RCWA. Согласно расчету, фокус оптического излучения находится на расстоянии 0.5 мкм от края металлической пленки. При большем расстоянии излучение имеет форму расходящегося пучка.

Рассмотрим подробнее форму излучения в фокусе. На рисунке 3 показано форма магнитного поля в поперечном направлении (по оси “X”) на расстоянии 0.5 мкм от края пленки, которое соответствует максимальной локализации светового пучка в свободном пространстве после прохождения линзы.

Эффективный размер фокального пятна, измеренный путем аппроксимации центральной части распределения квадрата напряженности магнитного поля с помощью гауссовой кривой, составляет 250 нм. Данная величина является шириной гауссовой кривой. Как известно, внутри этой части общего поля оптического излучения находится 70% энергии электромагнитного поля. Следует отметить, что длина волны излучения равна 650 нм, следовательно, размер фокального пятна меньше длины волны в 2.6 раза.

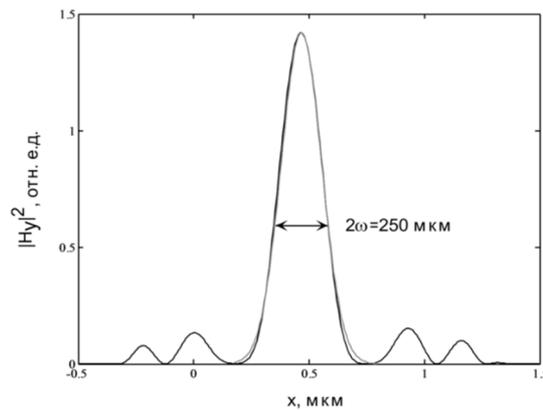


Рис. 3. Распределении напряженности магнитного поля в фокусе нанолинзы

Таким образом, RCWA-расчет подтверждает расчетные параметры нанолинзы и принцип её действия. Оптическое излучение, проходящее посредством возбуждения поверхностных плазмонов через набор наноразмерных щелей, фокусируется в пространстве, и размеры фокального пятна оказываются малыми по сравнению с длиной световой волны. Нанолинза по своим свойствам оказывается аналогом классической линзы, однако интенсивность световой волны в её фокусе в 25 раз больше, чем в фокусе оптической линзы с тем же фокусным расстоянием. Размер фокального пятна нанолинзы меньше длины световой волны, что является недостижимым для классической оптики, где действует критерий Рэлея.

Литература

1. Haofei Shi, Changtao Wang, Chynlei Du, Xiangang Luo, Ieochun Dang, Hongtao Gao. Beam manipulating by metallic nano-slits with variant widths // Optics express, 2005, vol. 13, № 18, P.6815-6820.

СТАТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА И СПЛАВАХ ВИСМУТ-СУРЬМА

Мальцев А.С., Грабов В.М.

НИИ физики ЮФУ, Ростов-На-Дону, e-mail: asmaltsevua@yandex.ru
РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург,
e-mail:vmgrabov@yandex.ru

Исследование спектров в области края плазменного отражения (КПО) представляет существенный интерес не только в силу его высокой информативности о свойствах веществ, но и с точки зрения изучения общих проблем формирования отраженного сигнала. В частности, показано, что спектры отражения КПО позволяют определять феноменологическое оптическое время релаксации τ_{opt} электронной системы, участвующей в плазменных колебаниях. Однако, сопоставление его значений с соответствующими величинами τ_{st} , полученными по данным статической электропроводности, выявило их различие как для классических полупроводников и полупроводниковых соединений, так и для полуметалла Вi и его сплавов с Sb. В литературе ведется обсуждение механизмов, приводящих к различию τ_{opt} и τ_{st} . Теория, удовлетворяющая экспериментальным результатам оптических исследований в области КПО для широкого круга полупроводников и полуметаллов, в настоящее время отсутствует.

Мы в своей работе исходим из экспериментальных фактов, свидетельствующих о том, что $\tau_{opt} / \tau_{st} < 1$, а численные значения определяются исследуемым материалом и условиями проведения эксперимента. Указанное соотношение между τ_{opt} и τ_{st} можно объяснить тем, что возмущение системы фотонами приводит к дополнительным механизмам взаимодействия. Если предположить, что на частотах $\omega \approx \omega_p$ имеют место акты рассеяния, характерные для $\omega=0$, и допустить независимость действия всех механизмов релаксации, то оптическое время

релаксации можно рассматривать как эффективное время (соотношение Маттисена):

$$(\tau_{opt})^{-1} = (\tau_{st})^{-1} + (\tau_p)^{-1}, \quad 1/\tau_p = \sum (1/\tau_{pi}),$$

где τ_{pi} - время релаксации каждого из n возможных, дополнительно действующих механизмов рассеяния. Их изучение представляет собой актуальную задачу.

Для нахождения (τ_{opt}) из формы спектров отражения в области плазменной частоты использовался метод наименьших квадратов, в соответствии с которым минимизировался функционал:

$$\Delta(\omega, \omega_p, \tau_{opt}, \epsilon_\infty) = \left(\frac{\sum_i^M [(R_i^{TEOP} - R_i^{ЭКС})]^2}{M} \right)^{\frac{1}{2}},$$

а (τ_{st}) находилось из соотношения: $\frac{1}{\rho} = \sigma = \epsilon_\infty * \omega_p^2 * \tau_{st}$.

Удельные электропроводности $\rho_\perp = \rho_{11}$ и $\rho_\parallel = \rho_{33}$ определялись из электрических измерений на тех же образцах, что использовались для оптических измерений.

В ходе анализа экспериментальных данных было обнаружено существенное различие между оптическими (τ_{opt}) и статическими (τ_{st}) временами релаксации во всей области легирования для кристаллов полуметаллов Bi (Рис.1), $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$ (Рис.2) и полупроводниковых соединений $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$ (Рис.3). Это различие достигает максимума в чистых и слабо легированных оловом кристаллах и уменьшается при увеличении содержания легирующей примеси, как теллура, так и олова. Как и для висмута, в сплавах висмут-сурьма наибольшее различие τ_{opt} и τ_{st} наблюдается в кристаллах с малым содержанием примеси олова, т.е. области, в которой уровень химического потенциала лежит в зазоре E_{gL} или в зонах вблизи зазора. В этой же области составов наблюдается существенное возрастание значений коэффициента отражения в плазменном минимуме (Рис.4 - 6), что, как следует из модельных расчетов, обусловлено уменьшением параметра ω_p . τ_{opt} при практически не зависящем от содержания примесей ϵ_∞ . Удельное сопротивление исследуемых кристаллов в этой области концентраций также проходит через максимум, однако он связан с минимумом концентрации носителей заряда при больших

значениях τ_{st} , а τ_{opt} в этой области имеет хорошо выраженный минимум.

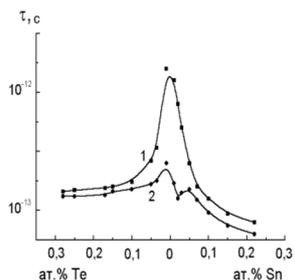


Рис.1

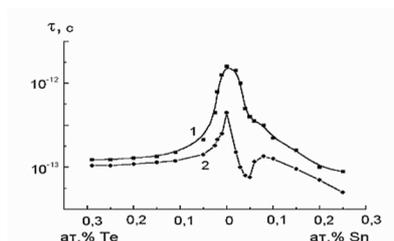


Рис.2

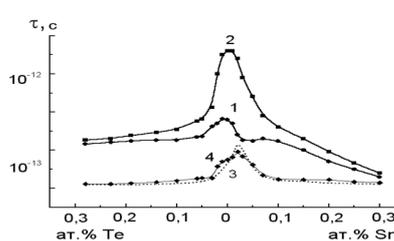


Рис.3

Рис. 1-3. Величина статического τ_{st} – 1 и оптического τ_{opt} – 2 времени релаксации в монокристаллах Вi (Рис.1), $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$ (Рис.2), $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$ (Рис.3) в зависимости от концентрации и типа легирующей примеси при $T = 80$ К.

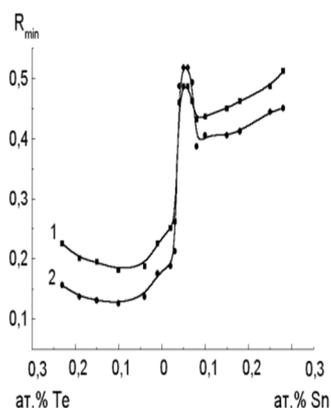


Рис.4

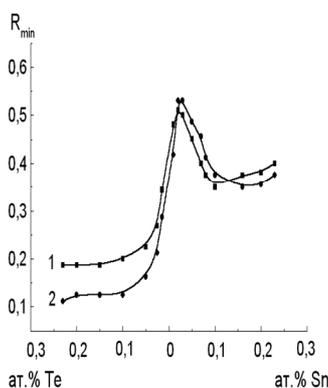


Рис.5

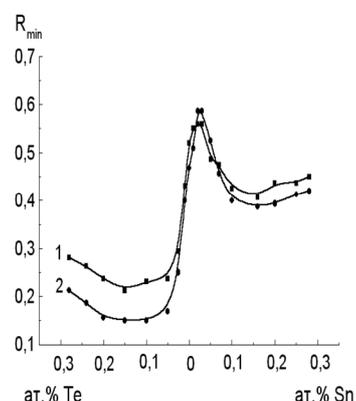


Рис.6

Рис.4-6. Величина минимума коэффициента отражения монокристаллов Вi (Рис.4), $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$ (Рис.5), $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$ (Рис.6) в зависимости от концентрации и типа легирующей примеси. 1- $\vec{E} \perp C_3$, 2- $\vec{E} \parallel C_3$. $T = 80$ К.

В общем случае, вследствие сложности зонной структуры кристаллов типа висмута, τ_{opt} и τ_{st} представляют собой определенным образом усредненные параметры. Однако, численные исследования, выполненные для кристаллов легированного оловом висмута, на основе полученных из данных по явлениям переноса значений концентраций и подвижностей носителей заряда L-экстремумов зоны проводимости, а также L- и T-экстремумов валентной зоны, показали, что даже в самом неблагоприятном случае определенное процедурой усреднения различие τ_{opt} и τ_{st} не превышает 10–15 %. Полученные же из эксперимента значения τ_{opt} и τ_{st} отличаются примерно на

порядок. Заметное различие τ_{opt} и τ_{st} имеет место и для одной группы носителей заряда в легированных теллуриом кристаллах типа висмута в условиях сильного вырождения, когда $\tau = \tau(E_F)$ и процедура усреднения несущественна. Кроме того, в кристаллах, содержащих малые концентрации олова, различной оказывается зависимость τ_{opt} и τ_{st} от содержания легирующих примесей. Эти факты указывают на глубокую физическую природу наблюдаемого различия τ_{opt} и τ_{st} .

Проанализируем более детально имеющиеся экспериментальные данные в области этого минимума τ_{opt} на примере полупроводниковых кристаллов на основе $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$. Сопоставим зависимости величин τ_{opt} , τ_{st} (рис.3), минимумов коэффициента отражения R_{min} (рис. 6), а также частот,

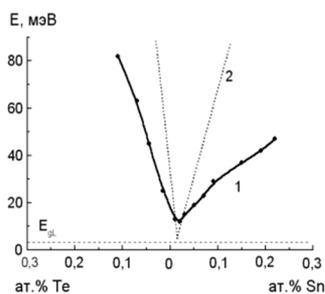


Рис.7

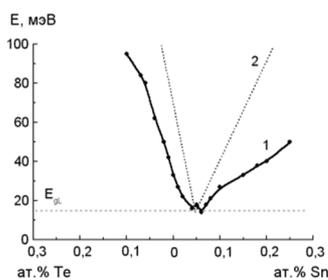


Рис.8

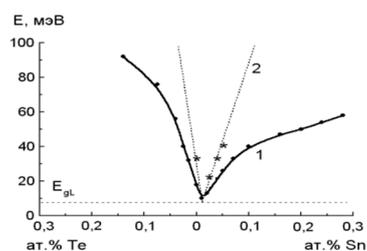


Рис.9

Рис. 7-9. Диаграмма значений энергии плазменных колебаний в монокристаллах Bi ($\vec{k} \perp C_3, \vec{E} \parallel C_3$) – 1 и энергии межзонных переходов (рассчитанной в рамках двухзонной модели) – 2, в зависимости от концентрации и типа легирующей примеси в монокристаллах: висмута (Рис.7), $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$ (Рис.8), $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$ (Рис.9). Величина энергии запрещенной зоны показана горизонтальной пунктирной линией. $T=80K$.

плазменной и межзонных переходов (Рис.9) от содержания легирующих примесей в кристаллах висмута и сплавов висмут-сурьма и сравним с картиной структуры зон (рис.10). Минимум τ_{opt} наблюдается в кристалле, содержащем около 0.01 ат. % олова, для которого уровень химического потенциала при $T = 80 K$ расположен в энергетическом зазоре E_{gL} (Рис.11), а энергии плазмонов и межзонных переходов практически совпадают: $\hbar\omega_p \approx E_{gL} \approx 14$ мэВ.

Для висмута и других сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ минимум τ_{opt} также соответствует условию $\hbar\omega_p \approx E_{gL}$. Для висмута это условие достигается при содержании олова 0.04 ат.%, и соответствует по

данным магнитной восприимчивости положению уровня химического потенциала примерно в середине зазора E_{gL} . Таким образом, максимальное различие статических и оптических времен релаксации наблюдается в кристаллах с близкими значениями энергий в

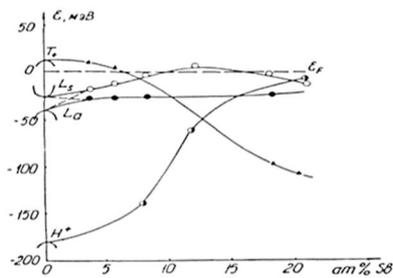


Рис. 10

Рис. 10. Схема перестройки энергетического спектра сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ относительно уровня Ферми при $T=80$ К в интервале концентраций Sb от 0 до 24 атомных процента.

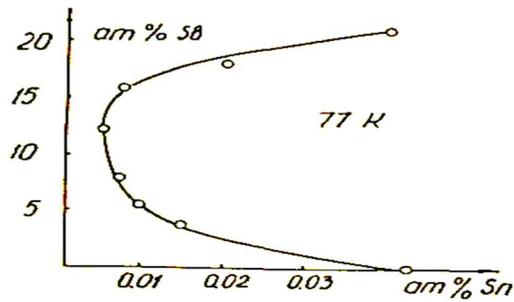


Рис. 11

Рис. 11. Концентрация Sn, при которой достигается положение уровня химического потенциала посередине запрещенной зоны в точке L зоны Бриллюэна.

электронном и плазмонном спектрах.

При моделировании спектров оптических функций в аддитивном приближении учитывающем внутрizonные и межзонные переходы, наилучшее согласие с экспериментом было достигнуто для спектров с близкими частотами, плазменной ω_p и межзонных переходов ω_{Ib} , но отличающимися друг от друга не менее чем на $30-50 \text{ см}^{-1}$. Для кристаллов $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$ при этих условиях $\tau_{st} \approx 3 \cdot 10^{-13} \text{ с}$, а обусловленный межзонными переходами параметр затухания $\gamma \approx 50 \text{ см}^{-1}$ или $\tau_{Ib} \approx 6 \cdot 10^{-13} \text{ с}$. Полученное значение удовлетворяет соотношению $\tau_{opt} < \tau_{Ib} < \tau_{st}$, а время релаксации, статическое и межзонное, в аддитивном приближении подчиняются соотношению Маттисена, из которого получим $\tau \approx 2 \cdot 10^{-13} \text{ с}$, что близко к экспериментальным значениям для τ_{opt} . Таким образом, приведенная численная оценка указывает на существенную роль межзонных переходов в процессах релаксации носителей заряда, даже если плазменная частота и частота межзонных переходов отличаются на величину, превышающую полуширину соответствующих линий энергетических потерь, и вклад этих возбуждений в

диэлектрическую проницаемость можно считать аддитивным [1]. В случае разности частот, меньшей полуширины линий энергетических потерь, время релаксации τ_{opt} , как видно из рисунков, приобретает «резонансный» характер. Предположение об аддитивности диэлектрических функций не обеспечивает резонансного поведения оптического времени релаксации, хотя и приводит к увеличению значений коэффициента отражения в плазменных минимумах.

Рассматривая межзонные переходы как один из видов колебаний, авторы работы [2], основываясь на идее о возможности электрон-плазмонного взаимодействия в полупроводниках и полуметаллах с узкой запрещенной зоной в ситуациях, когда $\omega_p \approx E_g$, рассчитали время релаксации носителей τ_{opt} в области КПО и получили значение, близкое к экспериментальному не только для висмута и его сплавов с сурьмой, но и для некоторых других кристаллов. При этом в процессе моделирования спектров отражения использовалась диэлектрическая функция Друде для свободного электронного газа с рассчитанным значением τ_{opt} . В дальнейшем, в работе [3] была предложена неаддитивная диэлектрическая функция, учитывающая взаимодействие плазмонов с другими элементарными возбуждениями как ИК- активными, так и с ИК- неактивными, которая не только обеспечила близость расчетного эффективного времени релаксации с экспериментальным, но и обеспечивает его резонансное поведение. Время релаксации связывающее колебание плазмы свободных внутрizonных носителей заряда и межзонных переходов в этой модели диэлектрической функции является постоянным параметром, но по физическому смыслу является аналогом времени межзонной плазмонной рекомбинации в процессе электрон - плазмонного взаимодействия, полученной в работе [4] и зависящего от нескольких параметров:

$$\tau = \left(\frac{1}{n_0} + \frac{1}{p_0} \right)^{-1} \cdot \frac{\varepsilon_\infty \pi^2 \alpha^2 \hbar (1+\mu)^{3/2}}{e^2 |I_{c,v}|^2 (\hbar\omega)^{3/2} \sqrt{\hbar\omega - E_{gL}}} \cdot \gamma \cdot \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_{0c} - E_F}{kT} + \frac{E_{gL} + \mu\hbar\omega}{(1+\mu)kT}\right) \right];$$

$$\gamma = 1, \text{ если } \frac{\hbar\omega}{E_{gL}} \geq 1 + \mu; \quad \gamma = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{E_{gL}}{\hbar\omega}\right)\left(1 + \frac{1}{\mu}\right)}}, \text{ если}$$

$$\frac{\hbar\omega}{E_{gL}} < 1 + \mu,$$

где n_0 и p_0 – концентрация электронов и дырок соответственно, $\alpha = \frac{\hbar^2}{2m_c^*}$, $\mu = m_c^*/m_v^*$ – отношение эффективных масс зоны проводимости и валентной зоны, ϵ_∞ – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, $|I_{c,v}|$ – матричный элемент перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости, $E_{0,c}$ – энергия дна зоны проводимости, E_F – энергия электронов на уровне Ферми.

В случае межзонной плазмонной рекомбинации энергия плазменных колебаний должна быть больше или равна ширине запрещенной зоны. Это учтено в выражении сомножителем γ , описывающем функцию отсечки ситуации, когда $\hbar\omega_P \ll E_{gL}$. Для описания плазмонной рекомбинации в легированном висмуте необходимо учесть еще и сдвиг Бурштейна – Мосса, специфичный именно для узкозонных материалов, и рассматривать условие возникновения плазмонной рекомбинации в виде $\hbar\omega_P \geq E_{gL} + 2E_F$. В соответствии с рис. (7,8,9) указанное условие выполняется только в узкой области концентраций легирующей примеси Sn, где уровень химического потенциала попадает в окрестность энергетического зазора в L точке зоны Бриллюэна. Именно в этом случае роль плазмонной рекомбинации максимальна, что хорошо согласуется с результатами эксперимента, представленными на рис. 5 (кривые 1 и 2). На этом рисунке также приведены отношение статического и оптического времен релаксации (кривая 4) и расчет времени релаксации, учитывающий плазмонную рекомбинацию (кривая 3). Как видно из рисунка, удастся добиться удовлетворительного описания резонансного увеличения соотношения статических и оптических времен релаксации в рамках предположения о существовании плазмонного механизма рекомбинации в кристаллах, для которых выполняется условие $\hbar\omega_P \geq E_{gL} + 2E_F$. В этой ситуации

электрон-плазмонное взаимодействие может оказывать непосредственное влияние на процессы релаксации носителей заряда при взаимодействии электромагнитного излучения с кристаллами висмута и сплавов висмут-сурьма.

Все вышеизложенное относилось к кристаллам, не имеющим дефектов кристаллической структуры. Если таковые имеются, то необходимо, как показано в работе [5], при анализе спектров отражения в области плазменных частот учитывать и взаимодействие плазмонов с дефектами, которое тоже дает резонансное поведение эффективного оптического времени релаксации.

Таким образом, анализ спектров отражения кристаллов полуметалла висмута и ряда полуметаллических и полупроводниковых его твердых растворов с сурьмой, легированных донорными и акцепторными примесями, проведенный нами в серии работ, позволяет сделать вывод, что важными механизмами рассеяния носителей заряда в области края плазменного отражения могут быть: а) прямые межзонные переходы в точке L зоны Бриллюэна, а) взаимодействие плазмонов с ИК-активными и ИК-неактивными колебаниями кристаллической решетки, б) прямые межзонные переходы в точке L , в) непрямые межзонные переходы между точками L и T с участием фононов, г) взаимодействие плазмонов с дефектами кристаллической решетки, д) процесс прямой межзонной плазмонной рекомбинации.

Литература

1. В.М. Грабов, Н.П. Степанов, Б.Е. Вольф, А.С. Мальцев. Оптика и спектроскопия, 1990, Т. 69, вып.1, С. 134-138.
2. А.С. Мальцев, В.М. Грабов.- В кн.: Физика твердого тела. Барнаул, 1990, с.9-10.
3. А.С. Мальцев, В.М. Грабов. Материалы XI Международной конференции. Санкт-Петербург, 2008, С.44-46.
4. P. Tussing , W. Rosental, A.Hang. Phys. Stat. Sol. (b).- 1972. V. 52, № 2. P. 451–456.
5. А.С. Мальцев, В.А. Петровский, С.А. Трошев, А.Е. Сухарев. Доклады Академии наук (ДАН).-2002, Т.387, №3, С.321-325.

ЗАКОН МОССА И ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ШИРИНОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ

Мальцев А.С.

НИИ физики ЮФУ, Ростов-На-Дону, e-mail: asmaltsevua@yandex.ru

Для отражения взаимосвязи параметров физических характеристик полупроводников предложен ряд эмпирических формул, которые и в настоящее время используются как для объяснения известных свойств, так и для предсказания до сих пор неизвестных свойств. Такие формулы предлагаются, главным образом, для ширины запрещенной зоны.

В 1950 г. Т. Мосс [1], основываясь на фундаментальных диэлектрических свойствах веществ и на свойствах атомов, предложил формулу, отражающую связь между высокочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_{∞}^2 или n^4 и шириной запрещенной зоны полупроводников: $E_g n^4 = 95$ (1). В 1952 г. Мосс [2], применительно к полупроводникам IV группы элементов, предлагает такое соотношение: $E_g n^4 = 173$ (2). В 1975 г. Панков [3], анализируя более широкий ряд полупроводников IV группы элементов, предлагает вместо (1) следующее соотношение: $E_g n^4 = 77$ (3). В 1979 г. Равиндра [4], учитывая не только свойства атомов, образующих кристаллическую структуру, но и структуру энергетических зон классических полупроводников, предлагает линейное соотношение: $n = 4.084 - 0.62E_g$ (4), и указывает, что уравнение (4) лучше согласуется с известными экспериментальными данными, чем формула Мосса (1). Автор работы [5] Вемпл предлагает другой, почти линейный вариант взаимосвязи n и E_g : $n = 4.16 - 0.85E_g + 0.28E_g^2 - 0.1E_g^3$ (5). Основываясь на методологии Вемпла и диэлектрической модели полупроводников, Равиндра [6] дает еще один вариант: $n = 4.16 - 1.12E_g + 0.31E_g^2 - 0.08E_g^3$ (6).

Проведенный нами анализ работ [3-6] показал, что соотношения (4-6) получены на основе диэлектрической модели прямозонных полупроводников Филлипса [7] и использовании при этом ряда условий и предположений, приводящих в конечном счете к линейным или квазилинейным уравнениям.

В соответствии с [7], высокочастотная диэлектрическая константа прямозонного полупроводника имеет вид:

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_p} \right)^2 \cdot A, \quad (7)$$

где ω_p - плазменная частота валентных электронов, E_p - запрещенная зона модели Пенна [8], которая возникает в окрестности импульса Ферми на границе зоны Джонса, $A = 1 - B + B^2/3$, $B = E_p/4E_F$, E_F - энергия Ферми. Учитывая, что $\varepsilon_{\infty} = n^2$, из (7) получим:

$$n = \frac{\sqrt{E_p^2 + (\hbar\omega_p)^2 \cdot A}}{E_p} \quad (8)$$

Поскольку $E_p > E_g$, то E_p можно записать в виде $E_p = E_g + K$. Тогда

$$n = \frac{\sqrt{E_p^2 + (\hbar\omega_p)^2 \cdot A}}{K} \left\{ 1 + \frac{E_g}{K} \right\}^{-1} \quad (9)$$

Для $E_g < K$ из (9) можно получить линейное уравнение (6), находящееся в противоречии с соотношениями Мосса.

Для того, чтобы определить вид функциональной зависимости $n(E_g)$ мы при расчетах исходили непосредственно из уравнений (2,4,5,6,8,9). В качестве исходных данных использовались литературные данные по E_g и n для 54 широкозонных и узкозонных полупроводников.

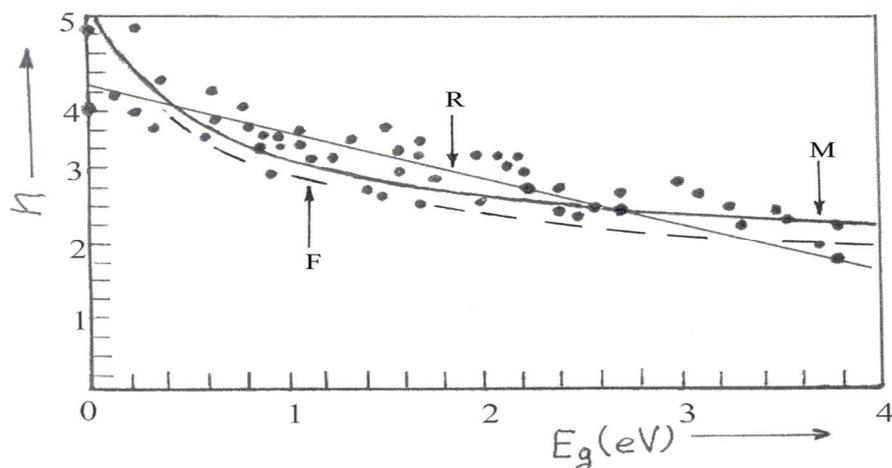


Рис.1. Зависимость показателя преломления n от величины энергетического зазора E_g полупроводников. R- расчеты по соотношению (4); M- расчеты по соотношению Мосса (2); F- расчеты по Филлипсу (9)

Для одиннадцати из этих полупроводников из работы [9] взяты значения энергетической щели E_p и энергии плазмонов $\hbar\omega_p$ (таб.1). Результаты анализа представлены на рис.1.

Таблица 1.

	si	Ge	Sn	GaAs	GaSb	InP	InSb	ZnS	ZnSe	ZnTe	CdTe
E_p (eV)	4.8	4.3	3.1	5.2	4.1	5.2	3.7	7.8	7.1	5.8	5.4
$\hbar\omega_p$ (eV)	16.6	15.6	12.7	15.6	13.88	14.52	12.7	16.7	15.6	14.4	13.1
E_g (eV)	1.1	0.67	0.0	1.35	0.81	1.27	0.18	3.54	2.58	2.26	1.44

Как видно из рисунка, теоретическая зависимость показателя преломления n от ширины запрещенной зоны полупроводников E_g , рассчитанная по уравнению (4), удовлетворительно описывает экспериментальные данные только для полупроводников с шириной запрещенной зоны не меньше, чем 0,5 эВ и не удовлетворяет данным для полупроводников с узкой запрещенной зоной. Аналогичный ход зависимости $n(E_g)$ дают и уравнения (5) и (6). При этом соотношение Мосса (2), предполагающее ход зависимости $n(E_g) \sim 1/\sqrt{E_g}$, хорошо описывает ход $n(E_g)$ для широкозонных полупроводников, и качественно соответствует данным для узкозонных полупроводников.

Оценить точность представления экспериментальной зависимости $n(E_g)$ при E_g существенно меньших, чем 200 мэВ,

с помощью соотношения Мосса, варьируя численное значение константы, практически невозможно в силу отсутствия достаточного количества экспериментальных данных. Расчет $n(E_g)$ для модели Филлипса (7) по данным из таб.2, при $A=1$ и $A=0.62$ также дает рост n с уменьшением E_g , но более быстрый, чем это предполагает соотношение Мосса. Интересно, что если в (7) подставить характерные значения для висмута $\hbar\omega_p = 11\text{эВ}$ и $E_p = 1\text{эВ}$, взятые из работы [14], то получим для $\varepsilon_\infty=125$, что близко к истинному значению $\varepsilon_\infty^\perp=100$.

Для установления функциональной зависимости $n(E_g)$ необходимо провести эксперимент, используя узкозонные полупроводники с различными значениями энергетической щели.

Удобными объектами для этой цели являются висмут и его бинарные твердые растворы с сурьмой, у которых, в соответствии с теоретическим анализом и экспериментальными данными, зазор в точке L зоны Бриллюэна зависит от содержания сурьмы [10-13].

В настоящей работе проведены измерения спектров отражения ИК электромагнитного излучения таких кристаллов при $\vec{E} \perp C_3$ и $\vec{E} \parallel C_3$ (где C_3 – оптическая ось кристалла), $T=80\text{К}$. По результатам измерений были получены величины $\varepsilon_\infty^\parallel$ и ε_∞^\perp и их зависимости от содержания Sb, которые представлены на рис. 2. Анализ показал, что для всех исследованных сплавов BiTe и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ значения ε_∞ для обеих поляризаций падающей волны относительно оптической оси кристалла практически не зависят от концентрации свободных носителей с точностью до 10%, с которой определяется ε_∞ .

Для Bi , легированного донорными и акцепторными примесями, значения $\varepsilon_\infty^\perp \approx 100$, $\varepsilon_\infty^\parallel \approx 75$. Вместе с тем, как видно из рис.2, наблюдается изменение ε_∞^\perp и $\varepsilon_\infty^\parallel$ с увеличением содержания сурьмы в сплавах. В области концентраций Sb от 0 до 4 ат.% ε_∞^\perp и $\varepsilon_\infty^\parallel$ возрастают, а при дальнейшем росте содержания сурьмы от 4 до 12 ат.% ε_∞^\perp и $\varepsilon_\infty^\parallel$ уменьшаются.

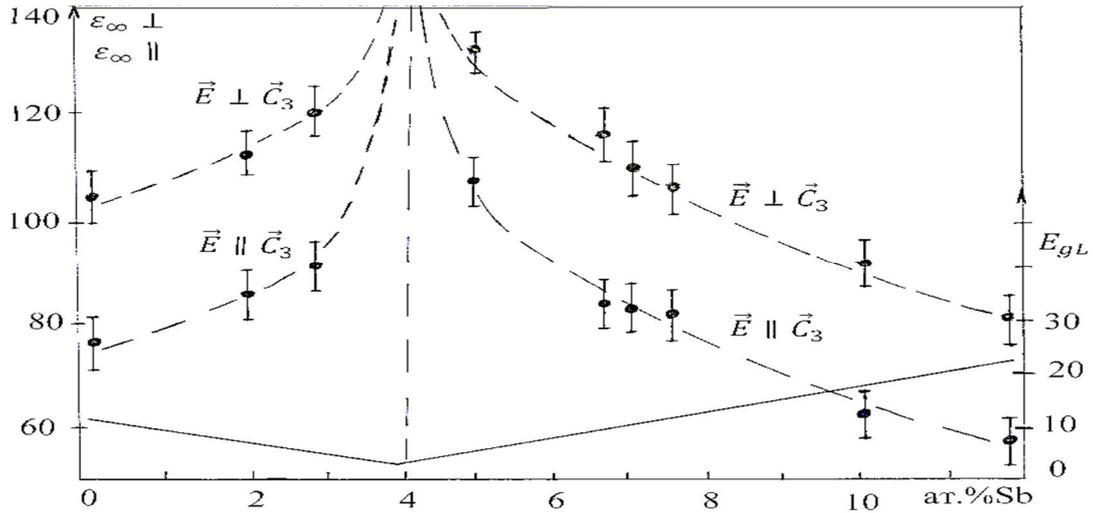


Рис.2. Зависимость высокочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\infty}^{\perp}$ и $\varepsilon_{\infty}^{\parallel}$ ширины запрещенной зоны E_{gL} сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ от x при $T=80\text{ K}$

В работе [10] показано, что в кристаллах с содержанием $\text{Sb} \approx 4$ ат. % энергетический зазор в L- точке зоны Бриллюэна имеет минимальное значение. Таким образом, наблюдается корреляция в поведении ширины запрещенной зоны E_{gL} и значений ε_{∞} , причем $\varepsilon_{\infty}^{\perp}, \varepsilon_{\infty}^{\parallel} \sim 1/E_{gL}^n$. Обратная пропорциональная зависимость между ε_{∞} и E_{gL}^n соответствует теоретическому анализу работы [11], в которой в рамках двухзонной модели Лэкса для L-носителей и квадратичной для T-носителей показано, что значения $\varepsilon_{\infty}^{\perp}, \varepsilon_{\infty}^{\parallel} \sim 1/\sqrt{E_{gL}}$. При этом авторы исходят из выражений для $\varepsilon_{\infty}^{\perp}$ и $\varepsilon_{\infty}^{\parallel}$ в соответствии с зонной структурой висмута: $\varepsilon_{\infty}^{\perp} = \frac{3}{2}(\varepsilon_1^e + \varepsilon_2^e) + \varepsilon_1^h$, $\varepsilon_{\infty}^{\parallel} = 3\varepsilon_3^e + \varepsilon_3^h$. Здесь $\varepsilon_1^e, \varepsilon_2^e, \varepsilon_3^e$ - вклад в диэлектрическую проницаемость L-носителей; ε_1^h и ε_3^h - вклад T-носителей заряда. В связи с тем, что использование закона дисперсии Лэкса для L-носителей позволяет достичь хорошего совпадения экспериментальных и расчетных значений диэлектрической проницаемости, для анализа результатов эксперимента мы использовали теоретические формулы работы [11], из которой следует, что

$$\varepsilon_{\infty}^{\perp} \approx 1 + \frac{e^2 2\sqrt{2}}{\varepsilon_0 h \pi} \sqrt{\frac{(m_{11L}^* m_{22L}^* m_{33L}^*)}{m_{11L}^*}} * \frac{1}{\sqrt{E_{gL}}} * D1 + D2 * \sqrt{\frac{m_{22T}^* m_{33T}^*}{m_{11T}^*}} * \frac{1}{\sqrt{E_{gT}}}, \quad (10a)$$

$$\varepsilon_{\infty}^{\parallel} \approx 1 + \frac{e^2 2\sqrt{2}}{\varepsilon_0 h \pi} \sqrt{\frac{(m_{11L}^* m_{22L}^* m_{33L}^*)}{m_{33L}^*}} * \frac{1}{\sqrt{E_{gL}}} D3 + D4 * \sqrt{\frac{m_{11T}^* m_{22T}^*}{m_{33T}^*}} * \frac{1}{\sqrt{E_{gT}}},$$

(10б)

где D1, D2, D3, D4 – постоянные величины; m_{iiL}^* – эффективные массы L – электронов; m_{iiT}^* – эффективные массы T- дырок.

Используя данные для эффективных масс [11], в соответствии с выражениями (10а, 10б) можно утверждать, что сильная анизотропия $\varepsilon_{\infty}^{\perp}$ и $\varepsilon_{\infty}^{\parallel}$ обусловлена анизотропией эффективных масс L- и T- носителей заряда.

Слабое изменение анизотропии ε_{∞} при увеличении содержания донорной примеси в сплавах связано с незначительным изменением анизотропии эффективных масс в L- и T- экстремумах при смещении уровня Ферми [13]. Расчет $\varepsilon_{\infty}^{\perp}$ и $\varepsilon_{\infty}^{\parallel}$ в соответствии с (10) приводит к хорошему согласию экспериментальных результатов (точки на рис.2) с теоретическим анализом (пунктир на рис.2), что подтверждает вытекающую из (10) зависимость $\varepsilon_{\infty} \sim E_{gL}^{-1/2}$.

Таким образом, 1) эмпирическое соотношение Мосса $E_g \cdot n^4 \approx const$ оказывается справедливым для широкого класса полупроводников, в том числе и для узкозонных полупроводников и полуметаллов. 2) между соотношением Мосса и диэлектрической моделью полупроводников существует взаимосвязь, анализ которой требует специального изучения.

Литература

1. T.S. Moss. Proc. Phys.Soc. 1950. В. 63. P.167.
2. Т. Мосс. Оптические свойства полупроводников. М., Мир, 1961, 304С.
3. J.I. Pankove. Optical Pr.in Sem. Englewood Cliffs(N.J). 1971.
4. N.M. Ravindra, Sushil Auluck, V.K.Srivastava. Phys.St.Sol. 1979. (b) 93. K155.
5. S.H. Wemple. J.Chem.Phys. 1977.V. 67. P.2151.
6. N.M. Ravindra, V.K. Srivastava. Infrared Phys.1979. V.19, P.603.
7. J.C. Phillips. Phys. Rev. Let. 1968, V.20, P.550-553.

8. D.R. Penn. Phys.Rev. 1962. V.128, P.2093.
9. R. W. Shaw. Phys. Rev. Let. 1970, V.25, P.818-823.
10. Миронова Г.А., Судакова М.В., Пономарев Я.Г. ФТТ. 1980. Т.22. Вып.12. С.3628.
11. Alstrom P., Nielsen H. J.Phys.C.: Sol.Stat. Phys. 1981, V.14, P.1153.
12. Грабов В.М., Мальцев А.С. Полупроводники и полуметаллы. Львов, 1983. С.231.
13. Бакулин Е.А., Константинов О.В. Материалы VI Зимней Школы по физике полупроводников. Ленинград.1976. С.51-84.

МАГНЕТОПЛАЗМЕННОЕ ОТРАЖЕНИЕ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ПОЛУМЕТАЛЛА ВИСМУТА

Мальцев А.С.

НИИ физики ЮФУ, Ростов-На-Дону, e-mail: asmaltsevua@yandex.ru

Влияние магнитного поля на оптические свойства полупроводников связано как с квантованием Ландау, так и с чисто классическими эффектами.

Малые эффективные массы и высокие подвижности носителей заряда в полуметаллах делают легко достижимыми предел классически сильных магнитных полей ($B < 0.1$ Тл) и ультраквантовый предел ($B \sim 3$ Тл). Поэтому магнитные поля оказываются весьма эффективными при исследовании электронных свойств полуметаллов. Именно на висмуте были открыты многие гальванотермомагнитные эффекты, резонансные и осцилляционные эффекты [1]. Целью данной работы является установление возможности исследования магнетоплазменных эффектов в монокристаллах висмута при азотных и более высоких температурах.

Магнетоплазменными называют оптические эффекты, обусловленные влиянием неквантующих магнитных полей на поведение свободных носителей заряда. Это влияние проявляется через комплексную электропроводность. В магнитном поле электропроводность становится тензором, компоненты которого зависят от магнитной индукции \vec{B} . Даже в случае изотропной среды этот тензор имеет недиагональные компоненты, кроме того, у него не все диагональные компоненты совпадают между собой. Особенно интересен случай, когда проводятся исследования спектров отражения в области края плазменного отражения. В этих условиях коэффициент отражения $R(\omega)$ выражается через эффективные массы носителей заряда, что и позволяет использовать соответствующие экспериментальные данные для определения компонент тензора эффективных масс [2,3]. При этом различают

две наиболее важных конфигурации эксперимента: а) конфигурация Фарадея, при которой волновой вектор электромагнитной волны и вектор индукции магнитного поля совпадают по направлению; б) конфигурация Фойгта, при которой волновой вектор электромагнитной волны перпендикулярен вектору магнитного поля. При этом возможны две ситуации. В первой вектор напряженности электрического поля падающей волны параллелен вектору \vec{B} , во второй – перпендикулярен \vec{B} .

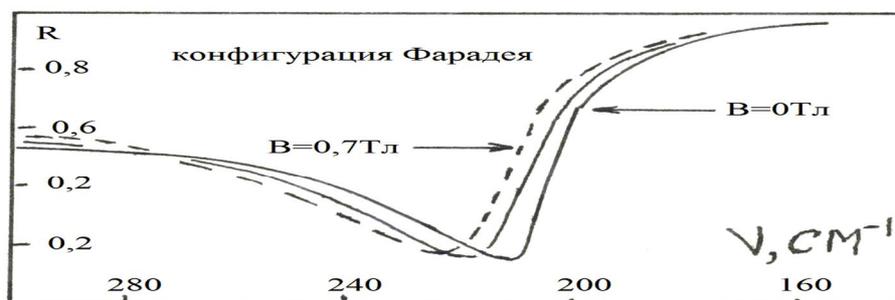
Проведение экспериментов с магнетоотражением в области плазменного минимума монокристаллов висмута вызвано несколькими обстоятельствами:

1. В литературе отсутствует информация о таких экспериментах при азотных температурах. Известен только один эксперимент такого плана, проведенный при $T = 2\text{K}$ на монокристаллах особо чистого висмута [4].

2. Сильная анизотропия монокристаллов висмута, определяющая сложность тензора проводимости и зависимость его структуры от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей.

3. Близость характерных энергий плазмонного, фононного и межзонного спектра.

На рисунке приведены спектры плазменного отражения монокристалла чистого висмута в конфигурации Фарадея, когда магнитное поле направлено вдоль бинарной оси кристалла C_2 при нескольких значениях индукции поля. Вектор $\vec{E} \parallel C_3$.



Анализ спектров показывает, что при изменении магнитного поля от 0Тл до 0,7Тл смещение плазменного минимума

составляет около 10см^{-1} , что говорит о принципиальной возможности изучения магнетоплазменных явлений в висмуте и кристаллах на его основе при $T=80\text{К}$, но при этом необходимо иметь спектрометры с высокой разрешающей способностью.

Литература

- 1.Эдельман В.С. Свойства электронов в висмуте. УФН, 1977, т.123,в.2,с.258-287.
- 2.О.Маделунг. Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп. Москва, "Мир". 1967. 477с.
- 3.О.Маделунг. Теория твердого тела. Москва. "Наука". 1980. 416с.
4. Boyle W.S., Brailsford A.D. Phys. Rev., 1960, V.120,N.6, P.1943-1949.

ПЛАЗМОН-ФОНОННЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИ ИК ИЗЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В КРИСТАЛЛАХ СПЛАВОВ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

Мальцев А.С.

НИИ физики ЮФУ, Ростов-На-Дону. e-mail: asmaltsevua@yandex.ru

Спектры отражения кристаллов висмута и его соединений с сурьмой электромагнитного излучения в средней ИК области определяются в основном плазмой свободных носителей заряда и межзонными переходами [1].

При исследовании спектров отражения тех же кристаллов сплавов висмут-сурьма в дальней инфракрасной области спектра нами были обнаружены особенности, указывающие на необходимость учета и фононного механизма формирования отраженного сигнала, особенно заметного в случае сближения энергии плазменных колебаний и энергии фононов (Рис.1,2).

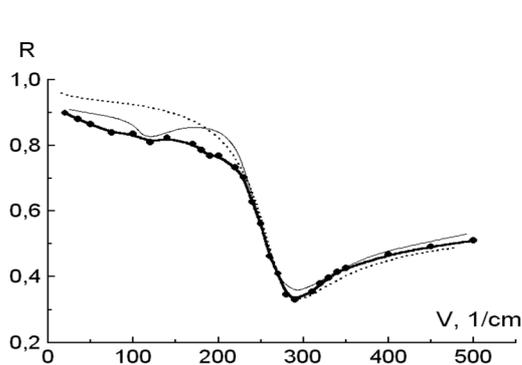


Рис.1

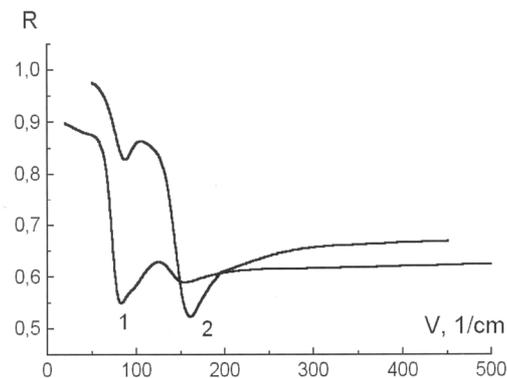


Рис.2

Рис. 1. Спектр отражения образца $\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}$ <Sn0.1 ат. %>, в геометрии $\vec{E} \perp C_3$, $\vec{k} \perp C_3$, $T = 80\text{K}$; – широкая линия, расчет по модели Друде – пунктирная линия; расчет с учетом вклада фононов – тонкая сплошная линия. Рис.2. Спектры отражения образца кристалла $\text{Bi}_{0,97}\text{Sb}_{0,03}$ <Sn0,02 ат. %>. 1- $\vec{E} \perp C_3$, 2- $\vec{E} \perp C_3$, $\vec{E} \parallel C_3$, $\vec{k} \perp C_3$, $T = 80\text{K}$.

Вывод о том, что наблюдаемые особенности связаны с колебаниями кристаллической решетки, следует, прежде всего, из факта независимости их спектрального расположения от степени легирования, а, следовательно, и от положения уровня химического потенциала в зонах. Кроме того, спектральное расположение наблюдаемой нами особенности совпадает с

данными работы [2], где приведены результаты исследования спектров пропускания кристаллов висмут-сурьма. Таким образом, наблюдаемые особенности в спектрах отражения и активность оптических фононов требуют объяснения.

В общем подходе можно допустить, что в дальней инфракрасной области в принципе могут существовать резонансы полярных оптических фононов исследуемых кристаллов. Во-первых, оценки, основанные на соотношении атомных масс и масс валентных электронов, показывают, что для решеточных резонансов можно ожидать частоты от 10 до 150 см⁻¹, т.е. как раз в той области, где расположены плазменные частоты свободных носителей заряда в кристаллах висмута и сплавах висмут сурьма. Во-вторых, в сплавах висмут-сурьма происходит деформация решетки висмута при изменении концентрации сурьмы, и это должно найти отражение на его оптических свойствах. Но с другой стороны, элементарная ячейка сплава висмут-сурьма содержит два атома, и следовательно, в спектрах отражения в ИК области фононы не должны быть активными по соображениям симметрии [3]. Кроме того, известно, что в спектрах отражения полупроводников фононные особенности появляются если исследуемые кристаллы являются ионными, или частично ионными и имеют два значения диэлектрической проницаемости [3]: а) ϵ_{st} -характеризует свойства при низких частотах, например, в области СВЧ частот; б) ϵ_{∞} – характеризует отклик вещества в области оптических частот, на пример, в ИК диапазоне. Если $\epsilon_{st} = \epsilon_{\infty}$, что характерно для всех безпримесных ковалентных полупроводниковых кристаллов (германий, кремний, алмаз и др.), то никаких особенностей в спектрах отражения ИК излучения в области фононных частот не наблюдается [3]. Таким образом, наличие особенностей в полученных спектрах говорит, что монокристаллы висмут-сурьма, в отличие от монокристаллов висмута и сурьмы не являются полностью ковалентными, а связи висмут-сурьма являются частично ионными.

Действительно, если исходить из теории диэлектрической модели полупроводников [4], химическая связь в бинарных

полупроводниках обладает некоторой ионностью. В соответствии с этой теорией энергию на границе зоны Джонса E_D [5] можно разделить на две части: ионную (гетерополярную) запрещенную зону (C) и гомеополярную или ковалентную, запрещенную зону (E_h), причем $|E_D|^2 = E_h^2 + C^2$. Величина C , называемая также разностью электроотрицательностей, связана с экранированной кулоновской энергией взаимодействия ближайших соседей и имеет вид

$$C = b \left(\frac{Z_\alpha}{r_\alpha} - \frac{Z_\beta}{r_\beta} \right) \exp \left[-\frac{1}{2} (r_\alpha + r_\beta) k_s \right],$$

где b - безразмерная эмпирическая константа порядка единицы; k_s - параметр экранирования Томаса- Ферми для свободных электронов; Z_α, Z_β число валентных электронов для атомов; r_α, r_β - радиусы атомов. Поскольку атомы Sb и Bi принадлежат одной группе периодической таблицы Менделеева, то величина C не равна 0 и определяется разностью атомных радиусов и валентностью Z . Для висмута $r_{Bi} = 0,182 \text{ нм}$, для сурьмы $r_{Sb} = 0,161 \text{ нм}$, $Z=5$. Тогда для C получим 0.04.

На основе разделения, сделанного в уравнениях, вводится мера ионности

$$f_i = \frac{C^2}{E_h^2 + C^2}.$$

Ионность, определенная этой формулой, представляет безразмерное неотрицательное число, лежащее между нулем и единицей. Для чисто ковалентных кристаллов (таких, как Si, Ge и серое олово) величина f_i равна нулю, а для чисто ионных кристаллов, таких, как NaCl, она равна единице. Существует критическая ионность $f_c = 0,785$, которая служит границей между двумя классами кристаллов: более ковалентные кристаллы имеют ионность $f_i < f_c$, в то время как более ионные кристаллы имеют ионность $f_i > f_c$. Используя значения E_D для висмута и сурьмы [6], получим $f_i = 0.05$. Из теории ковалентной связи известно, что в пределах главных подгрупп электроны при образовании такой связи смещаются от нижестоящего элемента к вышестоящему [7]. Следовательно, исходя из диэлектрической теории кристаллы висмут-сурьма обладают преимущественно

ковалентным типом химической связи, но с некоторой долей ионности, должны характеризоваться величиной ε_{st} , не равной ε_{∞} , что и определяет ИК активность оптических ионов.

Энергетический спектр фононов был исследован методом неупругого рассеяния нейтронов в монокристаллах висмута [8,9] и сплава $\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ [10]. По данным работы [10], фононный спектр в монокристаллах $\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}$ отличается от фононного спектра висмута не более чем на 3%. Фононные спектры заметно не изменяются с температурой в интервале 77-300К [10].

В кристаллах типа висмута оптические (О) и акустические (А) моды в общем случае нельзя отнести ни к чисто поперечным, ни к чисто продольным, хотя они приближаются к таковым для симметричных направлений, в которых их можно считать квазипродольными (LA,LO) или квазипоперечными (TA, TO). В тригональном направлении, где условия симметрии более просты, существуют чисто продольная (λ^1 - представление) и две чисто поперечные моды, соответствующие λ^3 - представлению. Кроме того, частоты продольных оптических фононов ω_L в тригональном направлении оказываются больше поперечных ω_T . В соответствии с соотношением Лиддена–Сакса–Теллера

$$\frac{\varepsilon_{st}}{\varepsilon_{\infty}} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2},$$

что свидетельствует о поляризации валентных электронов, вызывающей смягчение поперечной и увеличении жесткости продольной моды колебаний кристаллической решетки. Чем больше поляризация валентных электронов, тем больше различия ω_L и ω_T . Так как в нашем случае $\omega_L/\omega_T > 1$, то возможно наблюдение в спектрах отражения ИК-излучения эффектов, связанных с оптическими фононами. Таким образом, диэлектрическую функцию кристалла с учетом вклада свободных носителей заряда в аддитивном приближении на частотах ниже края фундаментального поглощения можно представить в следующем виде [3]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} - \frac{\omega_p^2 \varepsilon_{\infty}}{\omega(\omega + i/\tau)} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega).$$

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})(\omega_T^2 - \omega^2)\omega_T^2}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} - \frac{\varepsilon_{\infty}\omega_p^2\tau^2}{1 + \omega^2\tau^2}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega_T^2\omega\gamma}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma^2} + \frac{\varepsilon_\infty}{\omega} \frac{\omega_p^2\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)}$$

В этих выражениях учтено затухание как плазменных колебаний свободных носителей с частотой ω_p , так и фононных колебаний путем введения в дисперсионное соотношение феноменологических времен жизни для плазмонов τ и для фононов γ^{-1} .

Используя диэлектрическую функцию $\varepsilon(\omega)$ можно рассчитать коэффициент отражения :

$$R = \frac{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} - \left[2\varepsilon_1 + 2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right]^{1/2} + 1}{(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} + \left[2\varepsilon_1 + 2(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2} \right]^{1/2} + 1} .$$

На рис. 1 приведены результаты расчета спектров отражения в соответствии с полученными выражениями. Как видно из рис.1, наблюдается хорошее соответствие между экспериментом и теорией. Это позволило определить для всех исследуемых кристаллов параметры, входящие в диэлектрическую функцию и рассчитать ионный заряд Сигети [3], также характеризующий ионность кристалла:

$$e_s^* = \frac{3\omega_t}{\varepsilon_s + 2} \left[\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)M_*}{4\pi N} \right]^{1/2},$$

где N - концентрация ионных пар, а M_* - их приведенная масса, т.е. $M_* = \frac{M_+M_-}{M_+ + M_-}$. Его величина оказалась равной 0,03, что также подтверждает “полярность” ковалентной связи исследуемых кристаллов.

Литература

1. Н.П. Степанов, В.М. Грабов, Б.Е. Вольф, А.С. Мальцев. Оптика и спектро скопия. 1990, Т.69, В.1, С. 134-138.
2. Т.М. Лифшиц и др. ЖЭТФ. 1977. Т.72. №6. С.1130-1139.
3. Ю.И. Уханов. Оптические свойства полупроводников. М. Наука.1977.
4. Phillips J.C., J.A.Van Vechten. Phys.Rev.(B), 1970, V.2,N.6, P.2147-2160.

5. Н.Ашкрофт, Н.Мермин. Физика твердого тела. Том 1. М. Мир. 1979.
6. П.Гроссе. Свободные электроны в твердых телах. М.Мир. 1982.
7. Н.Л. Глинка. Общая химия. М. Госхимиздат. 1956.
8. Macfarlane F.E. J. Phys. Chem. Sol.,1971. V.32. P.989.
9. Yarnell I.L., I.L.Warren, Wenzel R.G., Koenig S.H. IBM J.Res.Dev. 1964, V.8. P.234.
10. Sosnowski J., Bednarski S., Bühner W., Czachor A., Maliszewski E. Phys. St. Sol.(B), 1981, V.104, P.97-102.

ПОВЫШЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ФОТОПРИЁМНЫХ УСТРОЙСТВ, ПОСТРОЕННЫХ НА БАЗЕ ЛФД И ФЭУ, В РЕЖИМЕ ВРЕМЕННОГО СТРОБИРОВАНИЯ

Петрухин Г.Д.

в.ч. 33965 г. Москва

В случае необходимости фиксации импульсных оптических сигналов, время появления которых с определенной точностью известно, имеет смысл использовать фотоприёмное устройство (ФПУ) в режиме временного стробирования, т.е. в режиме при котором приём сигнала возможен только в определённый интервал времени (длительности строба).

Будем считать, что ФПУ работает в режиме прямого фотодетектирования и стробирование обеспечивается путём подачи соответствующих электрических сигналов непосредственно на фотодетектор (ЛФД или ФЭУ).

В [1] показано, что пороговая мощность сигнала для ФПУ, построенного на базе ЛФД определяется соотношением:

$$P_{\text{пор}} = \frac{h\nu\Pi_{\text{ш}}}{\eta} M^x B \left(1 + \sqrt{\frac{A}{BM^{2x}e^2\Pi_{\text{ш}}}} \right), \quad (1)$$

$$\text{где: } A = 2e \left[(I_{\text{фон}} + I_{\text{T}})M^x + \frac{N}{20R_{\text{H}}M^2} \right]$$

B – соотношение с/ш по мощности

M – коэффициент лавинного размножения

M^x – коэффициент, определяющий избыточный шум процесса лавинного размножения

η - квантовая эффективность

h - постоянная Планка

ν - частота оптического сигнала

$\Pi_{\text{ш}}$ - шумовая полоса ФПУ

e - заряд электрона

$I_{\text{фон}}$ - ток, обусловленный фоновой засветкой

I_{T} – темновой ток

R_{H} - сопротивление нагрузочного резистора

N – коэффициент шума последующего за фотодетектором усилителя

В случае ЛФД режим стробирования обычно реализуется следующим образом. В исходном (ждущем) режиме на ЛФД обеспечивается напряжение смещения ($U_{см}$), при котором лавинные свойства прибора не проявляются. Относительно $U_{см}$ подаётся импульсное напряжение $U_{стр}$, длительность и амплитуду которого можно изменять.

Амплитуда $U_{стр}$ в любом случае должна быть такой величины, чтобы в ЛФД начинал развиваться лавинный процесс, а длительность больше длительности ожидаемого сигнала.

На первый взгляд, если обратиться к выражению (1), режим временного стробирования не даёт повышения чувствительности. Но, если учесть, что количество темновых электронов и электронов, появление которых обусловлено фоновой засветкой, во время строба оказывается малым, то можно ожидать повышение надёжности (вероятности) фиксации сигнальных фотонов. Кроме того, при достаточно большой скважности сигнальных, а следовательно и стробирующих импульсов практически удаётся полностью предотвратить воздействие на схему обработки (в простейшем случае пороговое устройство) «шумовых последствий» лавинного процесса, обусловленного приёмом сигнальной пачки фотонов.

В [2] представлены экспериментальные результаты, полученные при работе с ФПУ, построенном на базе ЛФД (InGaAs/InP). ЛФД охлаждался примерно до 220 К. Длительность строба можно было менять в пределах 2,5-100 нсек. Амплитуда строба, судя по всему, подбиралась экспериментально по минимуму числа темновых импульсов, т.е. устанавливалось оптимальное значение M .

Вероятность появления несигнального импульса не превышала значения $5 \times 10^{-5} \frac{1}{\text{нсек}}$. Авторы [2] утверждают, что им удалось уверенно фиксировать световые импульсы на длине волны 1,55 мкм, содержавшие от 4 до 10 фотонов.

Оценим возможность повышения чувствительности ФПУ, построенного на базе ФЭУ. Не приводя выражения для расчёта

пороговой чувствительности фотоприёмного устройства с ФЭУ, отметим, что, как и в случае ЛФД, его чувствительность напрямую зависит от квантовой эффективности фотокатода (ФК), которую для некоторых типов ФК можно повысить, если ФЭУ снабдить внешним по отношению к его колбе электродом (ВЭ) и стробирующие импульсы подавать между этим электродом и выводом ФК.

Явления, которые происходят в том случае в катодной камере и приборе в целом, достаточно сложны. Они подробно описаны в [3].

Покажем, каким образом удастся повысить реальную квантовую эффективность ФК. Для этого сформируем эквивалентную схему системы ВЭ-ФК, имея ввиду, что:

- фотокатод представляет собой тонкую плёнку, обладающую продольным и поперечным сопротивлениями;
- между ВЭ и ФК существует ёмкость;
- между ФК и манжетой (проводящей плёнкой, покрывающей часть внутренней поверхности колбы прибора, прилегающей к ФК) тоже существует определённая ёмкость.
- ВЭ и манжету можно считать идеально проводящим электрический ток элементами.

Если строго подходить к построению эквивалентной схемы, то её RC параметры должны рассматриваться как распределённые, что резко усложнит анализ. Однако, не допуская большой ошибки, эквивалентную схему системы ВЭ-ФК можно представить комбинацией сосредоточенных R и C элементов (рис.1).

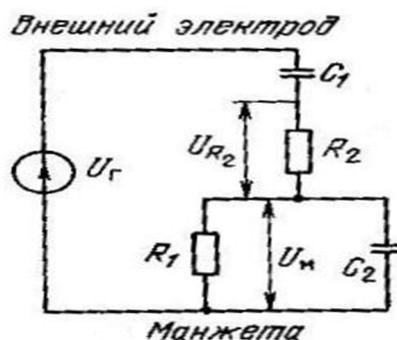


Рис.1

где: R_1 – интегральное значение продольного сопротивления ФК;

R_2 – интегральное значение поперечного сопротивления ФК;

C_1 – интегральное значение ёмкости ВЭ-ФК;

C_2 – интегральное значение ёмкости ФК-манжета.

Из курса физики известно: если у поверхности фотокатода или в его толще создать электрическое поле, помогающее выйти фотовозбуждённым электронам, то квантовая эффективность возрастает (эффект Шотки). Приращение фототока (ΔI) в этом случае равно $\Delta I = I e^{K\sqrt{E}}$.

Здесь I – исходное значение фототока, K – постоянный коэффициент, E – напряжённость ускоряющего электрического поля.

В нашем случае необходимо обеспечить такое (ускоряющее) напряжение на сопротивлении R_2 .

Положим, что стробирующее напряжение изменяется по закону $U_0 e^{t/T}$.

Нетрудно показать, что напряжение на сопротивлении R_2 будет изменяться во времени следующим образом:

$$U_{R_2} = U_0 \frac{R_2}{R_1 + R_2} \exp \left\{ \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{(R_1 + R_2)C_1} \right] t \right\}. \quad (2)$$

Здесь U_0 – значение напряжения в момент начала стробирующего импульса, а T – его длительность.

Из (2) следует, что если $(R_1 + R_2)C_1 = T$, то ΔI за время стробирующего импульса остаётся постоянной величиной равной:

$$\Delta I = I \exp \left[K \sqrt{\frac{U_0 R_2}{H(R_1 + R_2)}} \right] \quad (3)$$

В (3): H – толщина ФК.

Эксперименты были проведены на ФЭУ с мультищелочным (С-11), сурмято-цезиевым (С-4) и серябрянно-кислородо-цезиевым (С-1) ФК. Наилучшие результаты получаются, если ФЭУ снабжен ФК С-11, и спектр оптического сигнала лежит в

области красной границы фотоэффекта. Чувствительность за время строба удавалось увеличить в два и более раз.

У ФЭУ с катодом С-1 увеличение квантового выхода наблюдать не удалось. Повидимому, это объясняется очень малым его поперечным сопротивлением.

Не всегда проявляется рост квантовой эффективности и у ФЭУ с ФК типа С-4, что, скорее всего, связано с особенностями его структуры.

Поскольку стробирующее напряжение нарушает электрическое поле катодной камеры, а значит и его фокусирующие свойства. При эксперименте в области катодной камеры ФЭУ помещался постоянный магнит, который позволял устранить последствия дефокусировки.

Литература

1. Арсеньев В.В., Давыдов Ю.Т. Приёмные устройства оптического диапазона. М.: Издательство МАИ, 1992 г., с.157.
2. Near Infrared Single Photon Detection With Word Record 254. Efficiency SPDM Application Note V 4.5, July 2004 id Quantique.
3. Г.Д.Петрухин. Фотоэлектронные умножители в режиме радиогетеродинамирования. – М.: Радио и связь, 1983. – 88с., ил.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРА «ОСЦИГЕН» ДЛЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Игнатьев Б.В.

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

Сетевой комбинированный прибор «ОСЦИГЕН» [1,2] представляет собой конструкцию на основе программируемой логической интегральной схемы (ПЛИС), и при использовании стандартной конфигурации которой обеспечивает функционирование двухканального осциллографа и двухканального функционального генератора с интерфейсом Ethernet 10/100 и USB (480 или 12 Мбит/с). Имеет пять разъемов на лицевой панели А,В – входы осциллографа; С,Д – выходы генератора; Е – вход синхронизации. ПЛИС прибора легко перепрограммируется, что дает возможность использовать его и для других видов измерений. Так в [3] показана возможность использования «ОСЦИГЕНА» в качестве универсального регистратора сигналов фотоэлектронного умножителя как в режиме счета одноэлектронных импульсов, так и в токовом режиме.

Используя другую конфигурацию ПЛИС, возможно использование прибора «ОСЦИГЕН» для целей радиоспектроскопии (спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР), рис. 1). В этом случае в ПЛИС создается управляемый в реальном времени блок 2 (PLL) и блок 3 (DDS), комбинация которых позволяет осуществлять оптимальный синтез гармонических сигналов с минимальными фазовыми шумами, а блок 4 амплитудно-фазового модулятора формировать необходимые последовательности радиочастотных импульсов. Для детектирования сигналов используется квадратурный демодулятор, который из модулированного гармонического сигнала $S(t)$, полученного с помощью аналого-цифрового преобразователя 7, формирует сигналы действительной и мнимой

оглибающей с использованием цифровых умножителей (8, 9) и фильтров низких частот (10, 11).

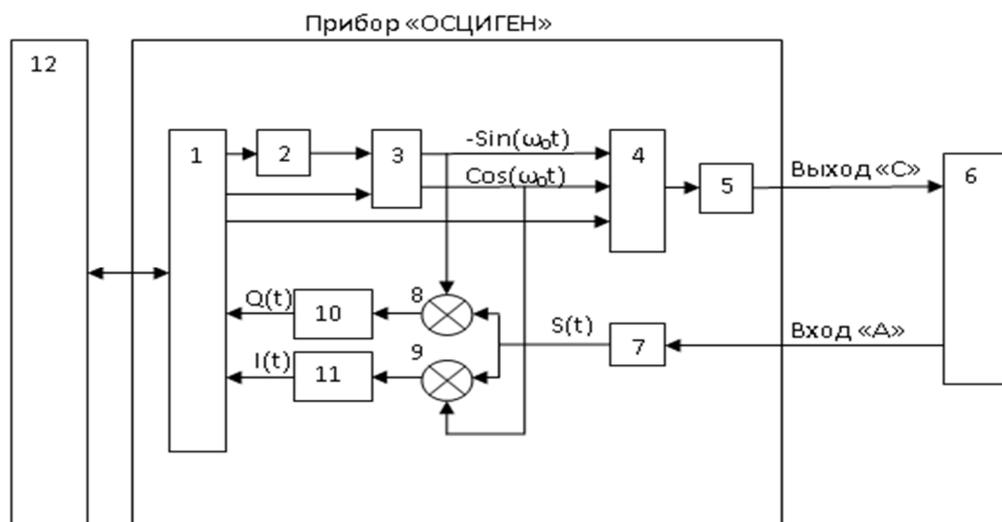


Рис.1. 1 – интерфейс; 2 - блок фазовой автоподстройки частоты (Phase Lock Loop – PLL); 3 - блок прямого цифрового синтеза (Direct Digital Synthesis – DDS); 4 – амплитудно-фазовый модулятор; 5 – цифро-аналоговый преобразователь, 6 – усилители мощности и сигнала, объект исследования, датчики сигнала, магнит; 7 – аналого-цифровой преобразователь; 8,9 – цифровые умножители; 10,11 – цифровые фильтры низких частот; 12 – компьютер

Подобная схема легко реализуется на последних модификациях прибора «ОСЦИГЕН» на базе ПЛИС Cyclone III фирмы Altera, где есть встроенные цифровые умножители и реконфигурируемые в реальном времени блоки PLL. Она может быть использована для ЯМР и ЯКР спектроскопии кристаллов на частотах до 50 МГц.

Литература

1. Заборовский В.С., Игнатъев Б.В., Гук М.Ю., патент на полезную модель № 33237, Многофункциональный цифровой вычислительный прибор для измерения и генерации сигналов «ОСЦИГЕН». Приоритет полезной модели 20 июня 2003 г.
2. <http://www.npro-rtc.ru/product/oscigen/>.
3. Игнатъев Б.В. // Универсальный регистратор сигнала фотоэлектронного умножителя. // Материалы XVIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 16-22 сентября 2012 г. с. 190-191.

ОПТИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ИАГ И Al_2O_3 : НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Копылов Ю. Л., Кравченко В. Б.

*Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института радиотехники и электроники
им. В.А.Котельникова РАН; Россия, 141190, г. Фрязино, пл. Введенского,
д. 1; тел 8(496)5652649, факс 8(496)565-24-07,
e-mail: vbk219@ire216.msk.su*

После пионерских работ по лазерной генерации на прозрачной керамике иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ) с неодимом, полученной методом твердофазного синтеза из оксидов иттрия, алюминия и неодима [1] и методом неактивного спекания предварительно синтезированных нанопорошков ИАГ [2] были опубликованы сотни работ по получению и исследованию высокопрозрачных оксидных лазерных керамик, преимущественно, на основе соединений со структурой граната и трехвалентных оксидов Sc, Y и редкоземельных элементов. В качестве активных ионов были использованы Nd, Yb, Er, Ho, Tm. За последние годы появился целый ряд обзоров по оксидным лазерным керамкам и твердотельным лазерам с использованием керамических элементов (например, [3-14]). Отметим, что керамические активные элементы (АЭ) были использованы недавно в наиболее мощных (свыше 100 кВт в непрерывном режиме) твердотельных лазерах с полупроводниковой накачкой. Важнейшим фактором успешных результатов в этой области явилось развитие технологии получения высокопрозрачных оксидных керамик, связанное как с использованием исходных материалов, так и с деталями процесса получения, спекания и отжига керамических заготовок. Параллельно шло совершенствование технологии получения других оптических керамик, в первую очередь, на основе Al_2O_3 и шпинели $MgAl_2O_4$ (например, [14-18]), при этом в ряде случаев технологические приемы для получения лазерных и оптических керамик были подобными или взаимно дополняли друг друга. В данной работе на основе литературных данных и

собственных экспериментов мы рассмотрим некоторые технологические проблемы получения керамик ИАГ и Al_2O_3 с максимальным оптическим пропусканием.

В первых работах по твердофазному синтезу керамики ИАГ с неодимом лазерного качества (например, [1]) использовались нанопорошки оксидов Al, Y и Nd, полученные в лабораторных условиях осаждением алкоксида для Al_2O_3 , пиролизом $Y_2(OH)Cl_5$ для Y_2O_3 , разложением осадка, полученного осаждением щавелевой кислотой, для Nd_2O_3 . Размер наночастиц для Y_2O_3 , Al_2O_3 и Nd_2O_3 в [1] был 60 нм, 400 и 500 нм соответственно. Степень агломерации – объединения частиц в более крупные агрегаты – в [1] не указывалась. С использованием распылительной сушки суспензии взятых в стехиометрическом соотношении порошков после помола их смеси был получен пресс-порошок с диаметром сферических гранул около 150 микрон. Холодное изостатическое прессование (ХИП) этого порошка при давлении 140 МПа и последующий вакуумный отжиг компактов диаметром 16 мм и толщиной несколько мм позволили получить образцы ИАГ с пропусканием в области 1 микрона свыше 80% и лазерную генерацию на этих образцах. С тех пор появилось много работ по получению нанопорошков Y_2O_3 , преимущественно, методом химического осаждения из водных растворов (например, [19-24] и ссылки в этих работах). Были изучены растворы различных исходных солей Y, различные осадители и условия осаждения, разные режимы термического разложения полученных осадков – прекурсоров. При этом получаемые нанопорошки практически всегда имели довольно высокую степень агломерации, как и коммерческие порошки Y_2O_3 , что не позволяло получать с их помощью лазерные керамики ИАГ с пропусканием свыше 80% в области 1 микрона [22, 25]. При этом на рынке имеются практически неагломерированные нанопорошки Al_2O_3 с разным размером наночастиц [26], так что важна проблема получения именно Y_2O_3 . Существенный прорыв здесь был получен при использовании метода гомогенного осаждения из водного раствора мочевины неагломерированных сферических нанопорошков Y_2O_3 ([22, 25,

26]). При определенных условиях (главным образом, низкая концентрация добавленных в раствор мочевины солей иттрия и

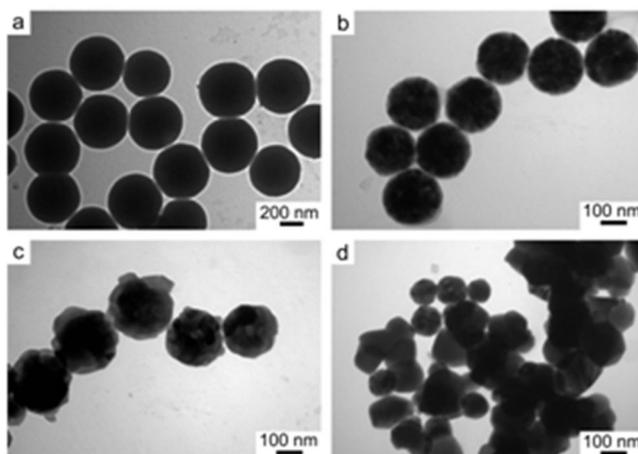


Рис. 1. ПЭМ-изображения прекурсора (а) и сферок $Y_2O_3:Nd^{3+}$ (1 ат. %), прокаленных при 800 °C (б), 1000 °C (в) и 1200 °C (г) [22]

пониженная температура термообработки прекурсора) частицы имеют квазисферическую форму и практически не агломерированы (рис. 1 [22]).

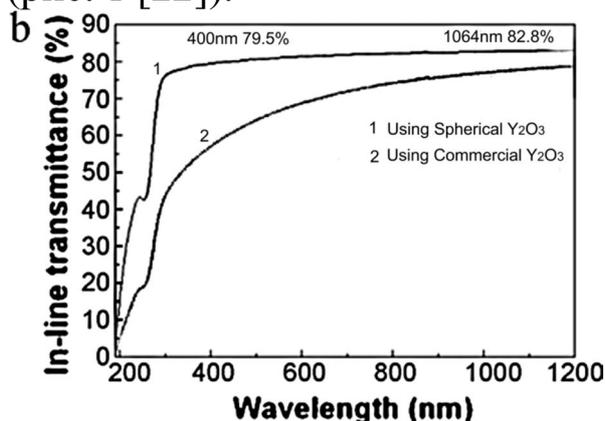


Рис.2. Пропускание лазерной керамики ИАГ: Nd^{3+} на основе коммерческого нанопорошка Al_2O_3 и сферических частиц Y_2O_3 (верхняя кривая) и коммерческого нанопорошка Y_2O_3 (нижняя кривая) [26]

Полученные с использованием таких нанопорошков керамики ИАГ имеют минимальную концентрацию пор, о чем говорит резкий подъем пропускания в коротковолновой области, и значительно большее пропускание в области генерации вблизи 1 микрона (рис. 2). Рис. 2 показывает большую важность агломерированности исходных нанопорошков для получения высокопрозрачной керамики ИАГ методом твердофазного синтеза из оксидов.

Еще нагляднее это видно при использовании метода неактивного спекания нанопорошков ИАГ. Многочисленные попытки получить высокопрозрачную керамику ИАГ с использованием синтезированных путем химического соосаждения нанопорошков ИАГ, последовавшие после первых

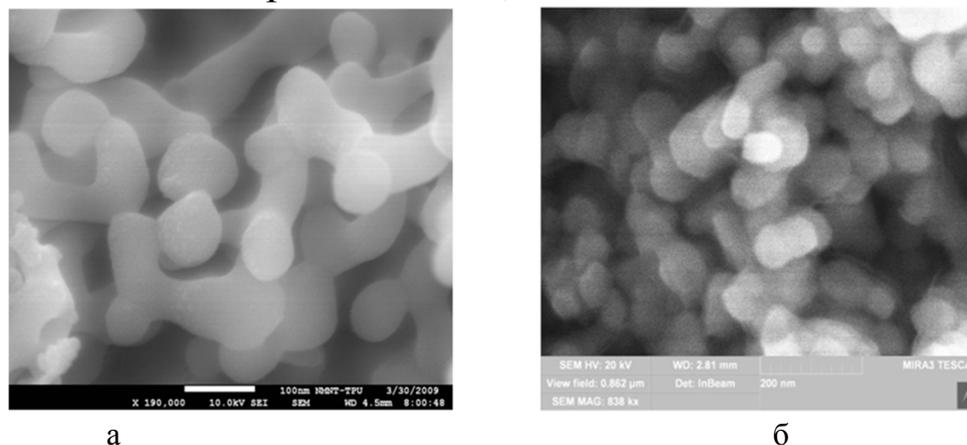


Рис. 3. Нанопорошки ИАГ, полученные из нитратных (а) и хлоридных (б) растворов при осаждении NH_4HCO_3 [22]

сообщений об успешном применении этого метода японской фирмой Konoshima Co. ([2], ссылки в обзорах [3, 5-14], не дали образцов с пропусканием более 80% в области 1 микрона при стандартной процедуре приготовления (с использованием ХИП при давлении 200-250 МПа) и вакуумного спекания компактов [27-31]. Нанопорошки ИАГ при химическом соосаждении всегда агломерированы (например, рис. 3[22]). Максимальная агломерация с образованием жестких агрегатов из трех и более частиц отмечена в нитратных растворах (рис. 3а), для хлоридных растворов она меньше (рис. 3б). При тех же условиях компактирования и спекания для керамики из «хлоридных» нанопорошков ИАГ концентрация пор, по крайней мере, на порядок меньше. Добавка в растворы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ как дисперсанта несколько уменьшает степень агломерации и позволяет получить из хлоридных растворов нанопорошок ИАГ с частицами размером около 200 нм, состоящими из 2-3 кристаллитов с размером около 80 нм [32]. Недавно появились сообщения о получении квазисферических наночастиц ИАГ методом гомогенного соосаждения в растворах мочевины [33] и из растворов в расплавах солей [34], однако, сведений о получении

высокопрозрачных керамик ИАГ с использованием этих нанопорошков пока нет. Таким образом, с точки зрения получения максимально прозрачных керамик ИАГ целесообразно использовать нанопорошки с минимальной степенью агломерации, что пока наиболее успешно и воспроизводимо реализуется при использовании неагломерированных нанопорошков оксидов алюминия и иттрия (а также активаторов) в процессе твердофазного синтеза керамики ИАГ.

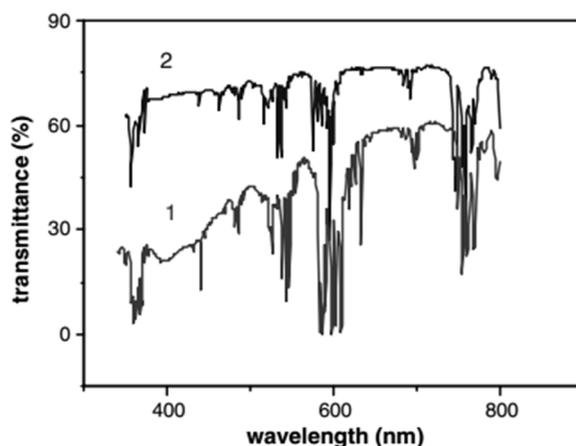


Рис. 4. Оптическое пропускание керамики ИАГ:Nd (толщина 1 мм) при концентрации остаточных пор около 0.2 об. % (1) и около 0.02 об. % [30]

Другая важная стадия получения керамики ИАГ – приготовление заготовок для спекания – компактов. Поскольку основной причиной оптических потерь в керамиках из особо чистых материалов являются поры (например, рис. 4 [30]), важно для спекания получить компакты с однородным распределением пор наименьшего размера. При наличии крупных пор в компакте наряду с малыми получить беспористую керамику нельзя [30]: поры малого размера схлопываются при спекании, тогда как размер крупных пор возрастает. Использование неагломерированных исходных порошков важно для получения однородных компактов с достаточно высокой плотностью упаковки частиц (обычно не менее 50% от теоретической плотности кристалла), при этом тщательный многочасовой помол смеси перед компактированием является обязательной процедурой, однако, он не может разрушить жесткие агломераты в исходных порошках. При помолу в смесь вводятся также добавки, улучшающие спекание керамики ИАГ – это SiO_2 , MgO и

др. [9,35]. Молотая смесь после сушки прессуется сначала под небольшим давлением 10-20 МПа в заготовки, из которых отжигом удаляется органика, и заготовки уплотняются ХИП при давлении 200-250 МПа.

Следующая стадия-спекание компактов, которое проводится в вакуумных печах при температурах 1600-1780 °С. Размер зерен керамики возрастает с единиц микрон при 1600 °С до 20-25 микрон при 1780 °С. Использование сферических нанопорошков Y_2O_3 , полученных осаднением, гомогенным позволяет получать

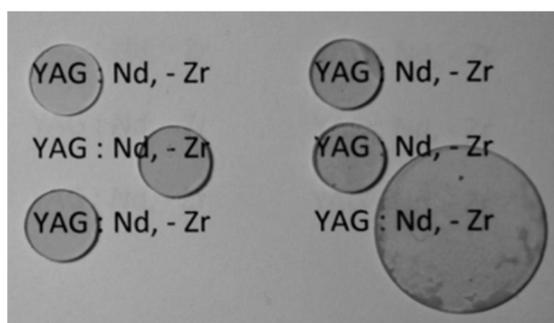
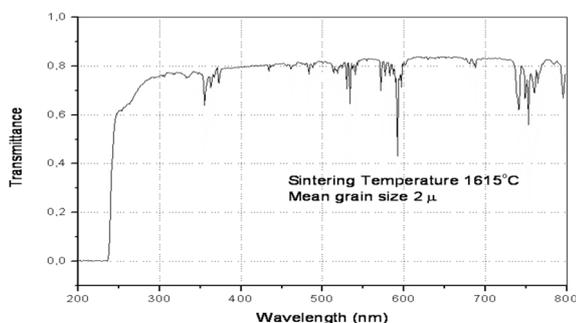


Рис. 5. Внешний вид образцов керамики ИАГ:Nd.
Рис. 6. Оптическое пропускание ИАГ:Nd. Диаметр маленьких образцов 10 мм [22]. Помол шарами ZrO_2 . использованием смеси наносфер Y_2O_3 и нанопорошка Al_2O_3 фирмы Baikowski, Франция [22]

прозрачные образцы ИАГ при минимальных температурах. Так, на рис. 5 и 6 показан внешний вид и оптическое пропускание керамики ИАГ:Nd, полученной нами таким путем при температуре спекания 1615 °С и имеющей размер зерен порядка 2 микрон [22]. Пропускание такой керамики вблизи 1 микрона достигало 83,8% при толщине 1 мм (Френелевские потери в этой области для ИАГ около 16% [35]). Рассмотренная методика получения лазерных керамик ИАГ с разными активаторами сейчас освоена в целом ряде лабораторий и позволяет получать прозрачные диски диаметром до 140 мм (например, [5, 6, 9]. Следует отметить, что здесь практически не используется технологически сложная методика горячего изостатического прессования (ГИП), хотя она и была изучена для ИАГ. В то же время ее использование существенно при получении высокопрозрачных керамик анизотропных кристаллов типа Al_2O_3

[5, 6, 15-18], где пропускание порядка 70% может быть достигнуто только при малых размерах зерен керамики, порядка 0,2-0,3 микрона, для чего используется двухстадийное спекание с ГИП, при температурах порядка 1200 °С и на первой стадии (вакуум), и на заключительной стадии (ГИП). Альтернативным вариантом, правда, пока не дающим коммерческих образцов, является спекание строго неагломерированных порошков Al_2O_3 с зернами около 80 нм, получаемых в виде коммерческих суспензий, с использованием синтеза в плазменном разряде [15], что дало керамики Al_2O_3 с пропусканием 71% в видимой области.

В целом эта область материаловедения быстро развивается и дает очень интересные результаты.

Работа поддержана Программой Президиума РАН “Экстремальные световые поля и их приложения”.

Литература

1. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78(4), 1995, p. 1033–1040.
2. J. Lu, M. Prabhu, J. Xu, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 77, 2000, p. 3707-3709.
3. A. Ikesue, Y. L. Aung, T. Taira, et al. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 36(1), 2006, p. 397–429.
4. A. Ikesue, Y.L.Aung. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 89 (6), 2006, p. 1936- 1944.
5. J. Guo, J. Li, H. Kou. In: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Chapter 19. Elsevier, 2011, p. 429-454.
6. S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, et al. In : *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, 41, p. 20-54.
7. С.Г.Гаранин, А.В. Дмитрюк, А.А. Жилин и др. . 1. *Оптический журнал*. 2010. Т. 77(9), с. 52–68. 2. 2011, т. 78 (6), с. 60-70.
8. *Handbook of Solid-State Lasers. Materials, systems and applications*. Ed. B. Denker, E. Shklovsky. Woodhead Publ. Ltd, Oxford, 2013.
9. Kravchenko V.B., Kopylov Yu.L. In: *Handbook of Solid-State Lasers. Materials, systems and applications*. Ed. B. Denker, E. Shklovsky. Woodhead Publ. Ltd, Oxford, 2013, p. 54-81.
10. T. Taira. *Optical Materials Express*, 1 (5), 2011, p. 1040-1050.

11. J. Sanghera, B. Shaw, W. Kim et al. Proc. of SPIE, 7912, 2011, p. 79121Q-1-15
12. J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos et al. Proc. SPIE, 8039, 2011, p. 803903-1-8.
13. J. Sanghera, Sh. Bayya, G. Villalobos, et al. Optical Materials, 33, 2011, p. 511–518.
14. M. Richardson, R. Gaume. Amer. Ceram. Soc. Bull., 91 (4), 2012, p. 30-33.
15. N. Roussel, L. Lallemant, J.-Y. Chane-Ching, et al. J. Am. Ceram. Soc., 96 (4), 2013, p. 1039–1042.
16. Sh. Chen, Y. Wu. Amer. Ceram. Soc. Bull., 92 (2), 2013, p. 32-37.
17. A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke. Ber. Dt. Keram. Ges. I: 84(4)2007, p. E 41-50; II: 84(6), 2007, p. E 50-56.
18. A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler. J. Europ. Ceram. Soc., 29, 2009, p. 275-281.
19. А. А. Каминский, А. А. Комаров, Ю. Л. Копылов, и др. Тезисы докл. XIII Всеросс. Конф. «Оптика и спектроскопия конденсир. сред», 30.09 – 6.10. 2007 г. Краснодар, КубГУ, 2007, с. 48-49.
20. Ю. Л. Копылов, В. Б. Кравченко, А. А. Комаров, В. В. Шемет. Нанотехника № 3(7), 2006. с. 62-69,
21. Yu. L. Kopylov, V. B. Kravchenko, A. A. Komarov, Z. M. Lebedeva, V. V. Shemet. Optical Materials, 29, 2007, p. 1236-1239.
22. С. Н. Багаев, А. А. Каминский, Ю. Л. Копылов, и др. Квантовая электроника, 43 (3), 2013, с. 271-275.
23. Y. Liu, X. Qin, H. Xin, Ch. Song.. J. Europ. Ceram. Soc., 33 (14), 2013, p. 2625-2631.
24. J. Mouzon, P. Nordell, A. Thomas, et al. J. Eur. Ceram. Soc., 27, 2007, p. 1991–1998.
25. D. Luo, J. Zhang, Ch. Xu, et al. Optical Materials, 34, 2012, p. 936–939.
26. X. Qin, H. Yang, G. Zhou, et al. Mater. Res. Bull., 46, 2011, p. 170–174.
27. Ю. Л. Копылов, В. Б. Кравченко. Мощные лазеры и исследования физики высоких плотностей энергии. Труды Межд. конф. «X Харитоновские тематические

- научные чтения» , Саров , 11-14 марта. 2008. Г. Саров, РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2008, стр. 74-78.
28. A. A. Kaminskii, V. B. Kravchenko, Yu. L. Kopylov, et al.. Phys. Stat. Sol. (a), 204 (7), 2007, p. 2411-2415.
29. Yu.L. Kopylov , V.B. Kravchenko , S.N. Bagayev, et al. Optical Materials, 31(5), 2009, p. 707-710.
30. S.N. Bagayev, A.A. Kaminskii, Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko. Optical Materials, 33, 2011, p. 702–705.
31. M. Suáreza, A. Fernández, J.L. Menéndez, R. Torrecillas. J. Alloys Compounds, 493, 2010, p. 391–395.
32. A. J. Stevenson, X. Li, M. A. Martinez, et al. J. Amer. Ceram. Soc., 94 [5], 2011, p. 1380–1387.
33. X. Xu, X. Sun, H. Liu, et al. J. Amer. Ceram. Soc., 95 (12), 2012, p. 3821-3826.
34. E. Mendoza-Mendoza, S. M. Montemayor, M. Maczka, et al. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.05.057>.
35. R. Boulesteix, A. Maitre, L. Chretien et al. J. Amer. Ceram. Soc., 96 (6), 2013, p. 1724–1731.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОБЛЕМ СОЗДАНИЯ ГЕНЕРАТОРОВ КОГЕРЕНТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Колеров А.Н.

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

Интересные результаты и новые возможности можно реализовать при использовании оптических методов, к которым относится зондовая сканирующая микроскопия ближнего поля (СМБП) [1,3]. В ее основе лежат механизмы резонансного переноса энергии электромагнитного поля от широкополосного лазерного источника (донор) к изучаемому объекту (акцептор) за счет диполь-дипольного (Ферстеровского) преобразования [2] энергии излучения. Исследование и применение наноразмерных объектов требует локализации потока светового источника (лазер) - ближнее поле которого, размер изучаемых объектов и область их взаимодействия – соизмеримы. Сканирование излучения ближнего поля, относительно изучаемого объекта, позволяет регистрировать локальные характеристиками светового поля и оптимизирует область локализации поля в зоне взаимодействия «донор-акцептор» (Ферстеровская область взаимодействия), (рис.1) при изучении характеристик нанобъекта: 2D или 3D структуры изучаемой среды.

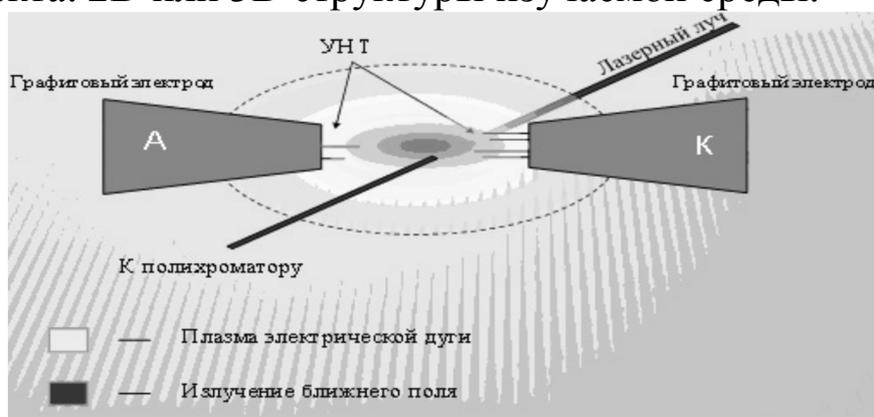


Рис.1. Блок-схема проведения эксперимента микроскопа с УНТ

Основным элементом в СМБП служит «нанозонд», на острие которого осуществляется механизм Ферстеровского преобразования поля излучения внешнего источника (лазер) и передача энергии возбуждения изучаемому объекту [1]. На острие зонда формируется локальный источник флуоресцентного света [2-4], который позволяет осуществлять процедуру освещения (среды) исследуемого объекта диполь-дипольным излучением, позволяющий получать оптическую информацию о структурах нанообъекта с помощью систем регистрации светового потока. Здесь же необходимо иметь механизм подведения «нанозонда» на малые расстояния к области Ферстеровского взаимодействия зонда с изучаемым объектом (средой). Улучшением для этой ситуации может оказаться использование комбинационного рассеяния падающего света на острие нанозонда, вблизи которого происходит аномальное усиление потока излучения за счет эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [2-3]. Для проведения исследований использовалась установка (рис.1) содержащая: внутрирезонаторный лазерный спектроанализатор на базе перестраиваемых лазеров ($\lambda \sim 600-1300\text{nm}$) и полихроматор с характеристиками: дисперсия $0,01-1\text{nm/mm}$ и разрешение $R \leq 10^6$. Для регистрации получаемых оптических сигналов использовались: малоинерционные фотоприемники, ИК-фотопленка (И-810) и многоканальные ПЗС-системы, подключенные к ПК и спектрофотометру, позволяющие регистрировать получаемую оптическую информацию. Полученные результаты исследований приведены на рисунках.

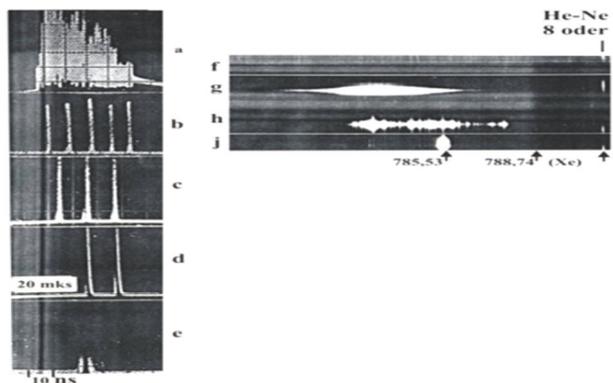


Рис.2. Динамика сигналов при осинтезе УНТ в плазме

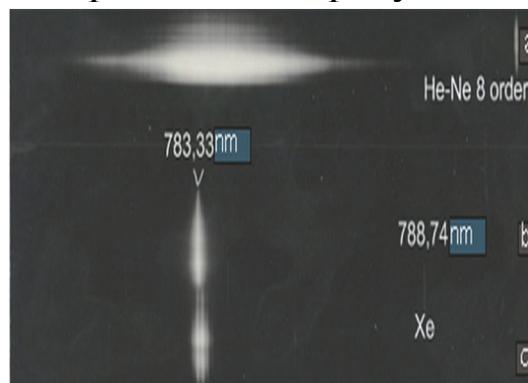


Рис.3. 2D изображение торцов УНТ

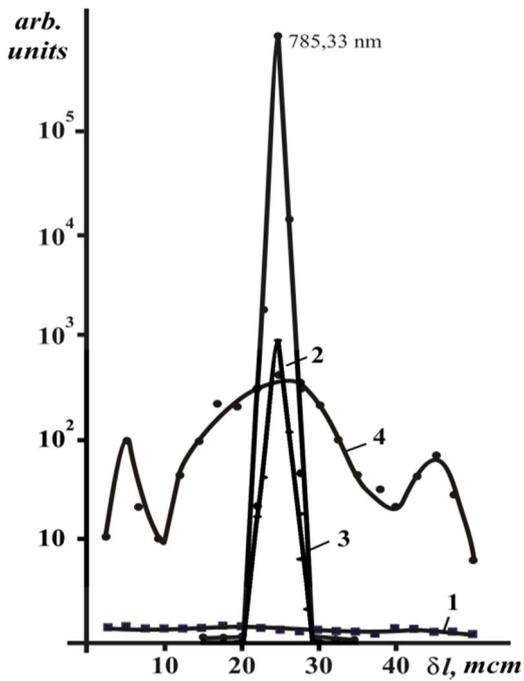


Рис.4. Сигналы флуоресценции из Ферстеровской зоны

A

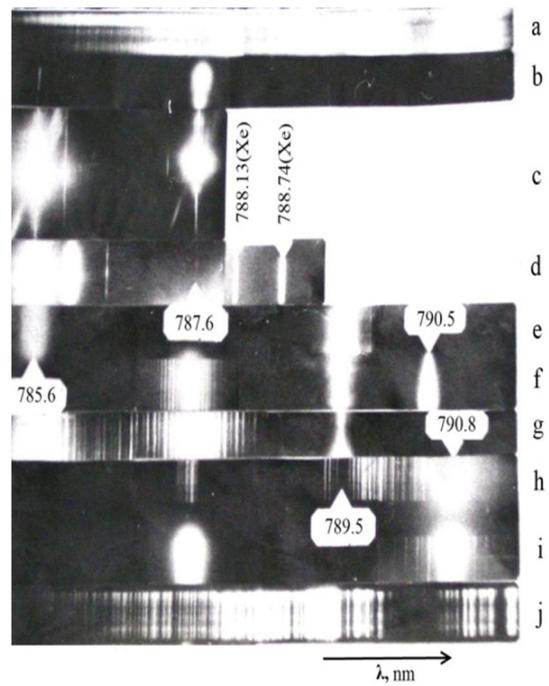
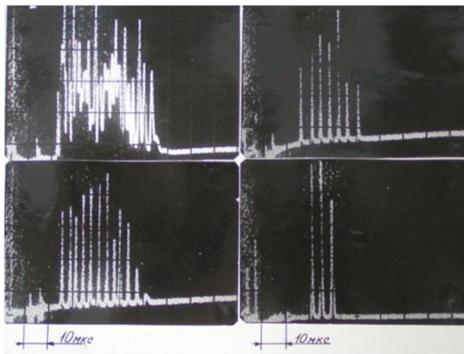


Рис.5. Спектры генерации от УНТ

B



C

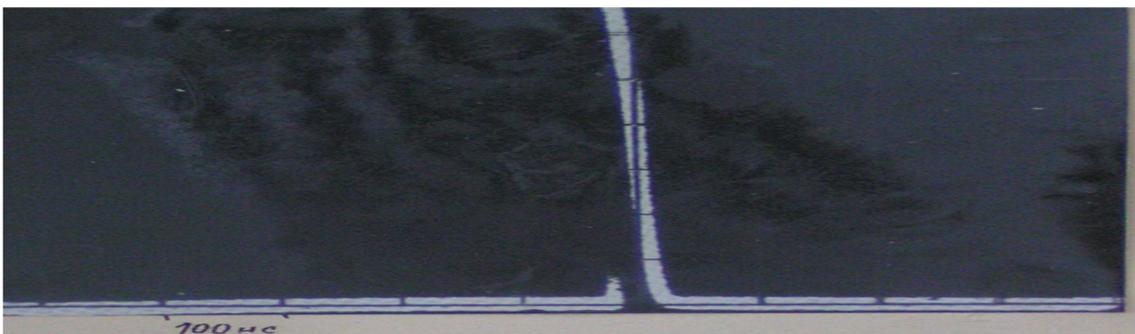
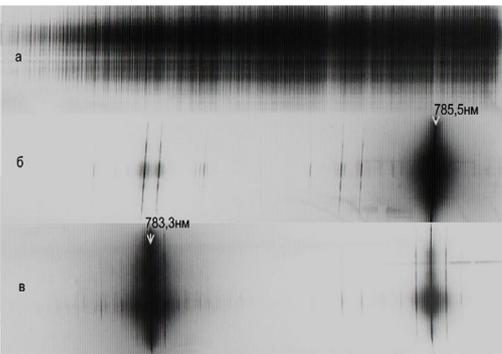


Рис.6. Динамика лазерного импульса: (A) - от режима свободной генерации до осцилляторного, (B) генерационные спектры: а-свободный режим, б, в-режимы когерентной генерации сверхизлучения, при взаимодействии лазерного света с гетерогенной плазмой содержащей УНТ.) – (C) режим моносверхизлучения когерентного излучения

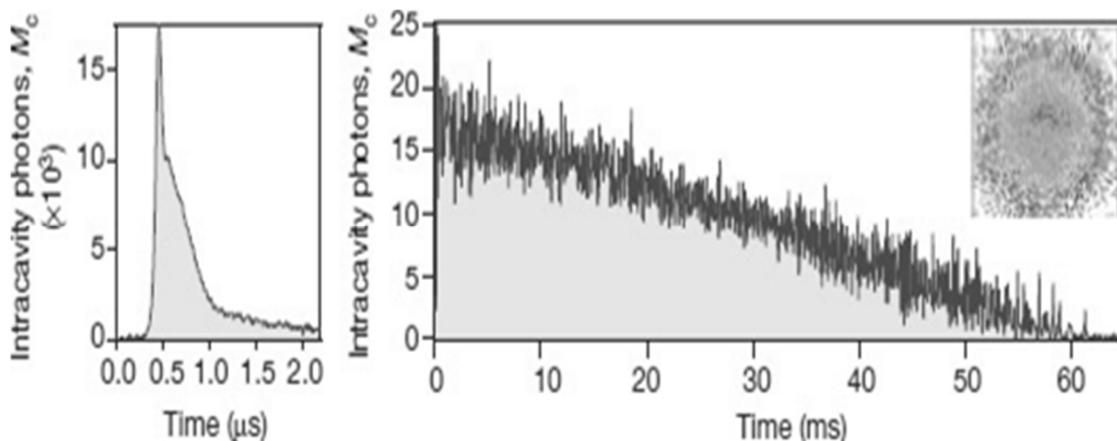


Рис.7. Форма и динамика импульса КСИ (на вставке изображен фрагмент сечения поля излучения снятый ПЗС-матрицей на выходе из резонатора лазера) взято из работы [9] (для сравнение с полученными результатами)

В данной работе изучались спектры поглощения (и эмиссии) синтезируемых в гетерогенной плазме углеродных наноматериалов (легированных атомами церия) и изменение динамики импульсов излучения перестраиваемых лазеров взаимодействующих с гетерогенной плазмой и возникающей лазерной когерентной генерации от углеродных наноматериалов (нанотрубки - УНТ). Обработка измерений позволила оценить расстояния между линиями ГКР (т.е. расстояния между торцами стенок нанотрубок) в диапазоне 0.09-0.29 нм (2D-структура для разных опытов) и определить максимально достигнутое пространственное разрешение для созданного СМБП (~0,1нм) [4].

С помощью созданного СМБП проведены первые экспериментальные исследования, связанные с созданием источника когерентного лазерного излучения оптического диапазона при участии сфазированных поверхностных и локализованных плазмонов с УНТ (рис.5). Это достигалось при облучении светом перестраиваемых лазеров ферстеровской области взаимодействия «острие зонда – углеродная мишень» высокоразрешающего СМБП, в котором в качестве зонда служила одностенная УНТ легированная атомами церия [1] (и другими металлами), образующаяся в результате термического синтеза в плазме угольной дуги (или светоэрозионном лазерном факеле). Для облучения зоны «УНТ-мишень» использовались

перестраиваемые источники излучения на лазерных кристаллах ГСГГ: Cr^{+3} , $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^3$, $\text{KZnF}_3:\text{Cr}^{3+}$, LiF:F^+ и др. с однородно уширенным контуром усиления, генерация на которых наблюдалась в интервале $\sim 650 - 1300\text{nm}$.

Для наблюдения когерентного излучения возникающего в Ферстеровской области (зона взаимодействия УНТ-мишень), использовались сфазированные поверхностные (и локализованные) плазмоны, образующиеся в гетерогенной плазме на поверхности (или в стенках) УНТ и облучаемые (возбуждаемые) светом перестраиваемого лазера с однородно уширенным контуром усиления. Характер процесса генерации (как и сам механизм) отличается, поэтому при их взаимодействии с изучаемыми объектами, как и полученные генерационные спектры имели различия (см. рис.5). Возникающее когерентное излучение из Ферстеровской области транспортировалось на расстояние 6-15м (до входной щели полихроматора) в виде квазипараллельного пучка света, характеристики которого исследовались и давали объективную информацию о проводимых экспериментах. Изучались энергетические, спектральные и динамические характеристики потоков излучения (на выходе после высокоразрешающего полихроматора) фиксируемые измерителем лазерной энергии, ПЗС-линейкой или ИК-фотопленкой (И-810) (генерационные спектры) и малоинерционным скоростным фотоприемником, (динамика импульсов) подключенных к запоминающему осциллографу или ПК. Потоки регистрируемого излучения обладали характеристиками, присущие вынужденному излучению: они обладали монохроматичностью, когерентностью, направленностью и спектральной интенсивностью (яркость). Кстати, измеренная интенсивность потоков излучения достигала больших значений, что свидетельствовало о возникновении нелинейного характера процесса генерации когерентного излучения.

Во время проведения этих исследований наблюдалось и регистрировалось возникновение явления когерентного сверхизлучения Дике [5,9], которое может фиксироваться, только если осуществляются условия возникновения когерентной

лазерной генерации, которая наблюдалась в присутствии в гетерогенной плазме углеродных наноматериалов, характеризующих изменение интенсивности и динамику когерентного излучения для перестраиваемых лазерных источников света. Дальнейшие исследования позволят получить информацию о новых нелинейных процессах с участием гетерогенной плазмы, углеродных наноматериалов и плазмонов. Полученные экспериментальные данные позволяют резюмировать итоги проведенных исследований.

Выводы: 1. Впервые, в практике сканирующей лазерной микроскопии, в качестве игольчатого зонда использована одностенная углеродная нанотрубка (УНТ) и создан высокоразрешающий СМБП (с учетом эффекта ГКР), разрешение которого превышает разрешение известных оптических ближнепольных микроскопов. Использование такого прибора позволило впервые получить оптическое 2D-изображение торцов УНТ [1,4]. 2. Впервые наблюдалось и зарегистрировано когерентное излучение из области «УНТ – мишень» (ферстеровская зона взаимодействия зонда с мишенью) при ее облучении светом перестраиваемых лазеров, для расстояний в единицы нанометров для Ферстеровской области (УНТ-мишень), проанализированы условия возникновения когерентного излучения, которые оказались для проведенных экспериментов пока оптимальными [4, 10-11]. 3. Впервые проведены экспериментальные исследования, связанные с получением когерентной лазерной генерации. Это осуществлялось при участии углеродных наноматериалов (углеродные нанотрубки - УНТ) термически синтезируемые в гетерогенной плазме и плазмонов [4,10-11]. 4. При проведении этих исследований впервые наблюдалось явление когерентного «сверхизлучения» (КСИ) Дике [5-12] с участием УНТ синтезируемых в гетерогенной плазме. Эти исследования интересны для широкого круга задач, связанных с проявлением лазерных кооперативных явлений (в гетерогенной плазме с синтезируемыми в ней углеродными наноматериалами, легированные металлами), которые позволят расширить практические и теоретические представления об этом явлении.

Применение явления сверхизлучения Дике для прикладных задач было продемонстрировано и описано в работах [9,12]. Группа американских ученых под руководством Д. Томпсона из Университета штата Колорадо в городе Боулдер (США) собрали экспериментальный прототип «бесфотонного» лазера, реализовав принцип, так называемого, когерентного «сверхизлучения» Дике. Существование этого эффекта было теоретически предсказано американским физиком Робертом Дике [5] в 1954 году, а экспериментально зарегистрировано только в 1973 году. Как отмечают Д.Томпсон и его коллеги [9], ученые предпринимали множество попыток создать «бесфотонный» лазер, однако они всегда сталкивались с рядом проблем: подбор исходного рабочего вещества, реализация условий эксперимента и «накачка» нужного числа атомов без преждевременного испускания фотонов отдельными «атомами».

Исследователи решили эту проблему при помощи двух нестандартных решений. В качестве рабочей среды они использовали пары щелочного металла - рубидия. Атомы этого вещества подвергались охлаждению до сверхнизких температур и помещались в изолированную термостатированную ловушку. С другой стороны, у этой среды был серьезный недостаток - структура его электронной оболочки препятствует созданию лазера с узким спектром излучения. Д. Томсон и его коллеги решили эту проблему, периодически возбуждая атомы рубидия при помощи обычного лазера, работающего в частотном режиме. Благодаря облучению атомов рубидия появлялся «виртуальный» высоко-энергетический уровень, необходимый для возникновения спонтанного перехода электронов в состояние покоя, в результате чего возникал режим сверхизлучения, хотя и с несколько «смазанным» спектром по сравнению с тем, который был бы необходим. Тем не менее, экспериментальный излучатель Д.Томсона и его коллег позволил, примерно, в тысячу раз увеличить чувствительнее самых стабильных лазеров используемых для таких исследований. Благодаря этому исследованию «бесфотонные» излучатели, а также синхронизированные с ними обычные лазеры, можно было использовать для создания сверхточных атомных часов, а также

для других целей - астрономических наблюдений, улучшения работы спутниковых GPS-систем и других устройств оптической связи и навигационных систем.

В конце изложения экспериментальных материалов прокомментируем практическую пользу, от зарегистрированного в этой работе когерентного сверхизлучия (КСИ) Дике. Тестировался в режиме реального времени процесс термического синтеза самих УНТ в гетерогенной плазме. Он сопровождался ростом УНТ, а при их взаимодействии с потоком перестраиваемого лазерного излучения с однородно уширенным контуром усиления было получено и зарегистрировано лазерное когерентное излучение от УНТ и связанное с ним явление КСИ. Оно может использоваться для практических задач (например, создание основ для новых когерентных источников излучения на базе использования металлуглеродных сред с лазерной накачкой). Использованные в работе наноуглеродные материала легированные металлами для получения потоков когерентного вынужденного лазерного излучения проще, чем использованные ранее среды и методы для получения когерентного излучения. Они могут стать основой для создания нового поколения лазерных источников вынужденного излучения (например – атомный лазер).

Литература

1. Колеров А.Н. // ПЖТФ, 2011, т.32, вып.6, стр.33
2. Ченг Ч, Фуртак Т. // Гигантское комбинационное рассеяние. 1984. М. Мир. 407с.;
3. Стефан А. Майер //Плазмоника. Теория и приложения. Москва-Ижевск, 2011, 277с.
4. Колеров А.Н., // Гетерогенная плазма. Применение гетерогенной плазмы для нанотехнологий, LAP Lambert Academic Publishing (2012-10-18), 152с.
5. Dicke R.H. // Phys.Rev., 1954, v.93, p.99
6. Андреев А.В. // УФН, 1990, т.160, вып.12, с.1;
7. Андреев А.В. // УФН, 1980, т.131, вып.4, с.653; Трифионов Е.Д., Соросовский журнал, 1966, №12, с.75
8. Железняков В.В. и др.//УФН, 1989, т.159, вып.10, с.193

9. Thomson J. K. et. al. // Nature, 2012, v.484, 5April, p.7;
10. Колеров А.Н. // Наноинженерия 2012, №12, с.53
11. Колеров А.Н.// Труды 18 Всес. конф. «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» 2012, Краснодар, с.53
12. Физики создали первый бесфотонный лазер, 05.04.2012
Наука и технологии, Газета.Ru, 2012.

РАСЧЕТЫ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ КВАЗИДВУМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПЛАЗМЫ

Васильченко А.А., Ермохин Д.А., Тумаев Е.Н.

*Кубанский государственный технологический университет
350040, Россия, г.Краснодар, ул. Московская, 2, тел. 8(909)451-06-78,
e-mail a_vas2002@mail.ru*

В настоящее время экспериментально установлен факт образования квазидвумерной электронно-дырочной плазмы в области двумерного слоя пространственного заряда (2МЭДП) в полупроводниковых структурах. В настоящей работе приведены результаты вычислений полной энергии электронно-дырочной системы методом функционала плотности.

Полная энергия системы электронов e и дырок h равна [1]

$$E_t[n_e, n_h] = T_e[n_e] + T_h[n_h] + E_c[n_e, n_h] + E_{xc}[n_e, n_h], \quad (1)$$

где T_e , T_h – кинетическая энергия носителей, E_c – электростатическая энергия, E_{xc} – обменно-корреляционная энергия. Вариация выражения (1) дает два уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\mu}{m_i} \frac{d^2}{dz^2} + V_{eff,i}(z) \right) \psi_{n,i}(z) = E_{n,i} \psi_{n,i}(z), \quad (2)$$

где $i = e, h$, использована экситонная система единиц, в которой энергия измеряется в единицах $Ry_{ex} = e^2 / 2ka_{ex}$, а длина в единицах $a_{ex} = k\hbar^2 / \mu e^2$, где μ – оптическая масса, и эффективные потенциалы $V_{eff,e}(z) = V_c(z) + V_{xc,e}(z)$ и $V_{eff,h}(z) = V_c(z) + V_{xc,h}(z)$, складываются из обменно-корреляционных потенциалов $V_{xc,i}$, и электростатического потенциала V_c , который находится из уравнения Пуассона:

$$\frac{d^2 V_c}{dz^2} = 8\pi(n_e(z) - n_h(z)), \quad (3)$$

с граничными условиями:

$$\frac{dV_c}{dz} \Big|_0 = 8\pi N_t, \quad \frac{dV_c}{dz} \Big|_\infty = 0, \quad (4)$$

где $N_t = N_e - N_h$, N_e , N_h – двумерные плотности электронов и дырок, соответственно.

Считаем, далее, что заполнен только нижний уровень размерного квантования. Тогда плотности носителей задаются выражениями

$$n_e(z) = N_e \psi_{0,e}^2(z), \quad n_h(z) = N_h \psi_{0,h}^2(z) \quad (5)$$

Для обменно-корреляционной энергии используем приближение локальной плотности

$$E_{xc}[n_e, n_h] = \int dz e_{xc}(n_e, n_h) \quad (6)$$

где $e_{xc}(n_e, n_h)$ – обменно-корреляционная энергия электронов и дырок на единицу объема, которая выбрана нами в следующем виде

$$e_{xc}(n_e, n_h) = [\varepsilon_{xc}(n_e)n_e + \varepsilon_{xc}(n_h)n_h]f(y) + [1-f(y)][\varepsilon_{xc}^L(n_e)n_e + \varepsilon_{xc}^L(n_h)n_h] \quad (7)$$

где $y = \frac{n_e - n_h}{n_e + n_h}$, $f(y) = 1/2(2^{1/3} - 1)^{-1} \{ (1+y)^{4/3} + (1-y)^{4/3} - 2 \}$, $\varepsilon_{xc}(n)$ и $\varepsilon_{xc}^L(n)$

– обменно-корреляционные энергии на частицу для однокомпонентной нейтральной и заряженной плазмы, которые задаются следующими формулами

$$\varepsilon_{xc}(n) = -\left(\frac{24}{\pi g_v}\right)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{3}{4} n^{\frac{1}{3}} + \frac{3}{28} g_v^{\frac{2}{3}} n^{\frac{1}{6}} \right], \quad e_{xc}^L = \frac{1}{2} \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2},$$

где $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}}$, $a = -4.8316$, $b = -5.0879$, $c = 0.0152$, $d = 3.0426$.

Система вышеприведенных уравнений дополняется условием равновесия между поверхностью и объемом

$$8\pi(N_e z_e - N_h z_h) = E_{0,e} + \frac{2\pi\mu}{g_v m_{d,e}} N_e + \mu_e, \quad (8)$$

$$-8\pi(N_e z_e - N_h z_h) = E_{0,h} + \frac{2\pi\mu}{m_{d,h}} N_h + \mu_h, \quad (9)$$

где z_i – среднее удаление электронов (дырок) от поверхности полупроводника, g_v – число эквивалентных долин, μ_e и μ_h – квазиуровни Ферми для электронов и дырок, $m_{d,i} = (m_{x,i} m_{y,i})^{1/2}$.

Для определения условий существования 2МЭДП система уравнений (1)-(9) решалась численно для различных поверхностей кремния. На рис. 1 показаны волновые функции и

эффективные потенциалы для поверхности кремния (100), причем в первом слое находятся дырки, а во втором электроны (h - e слой). Видно, что волновые функции электронов и дырок сильно перекрываются.

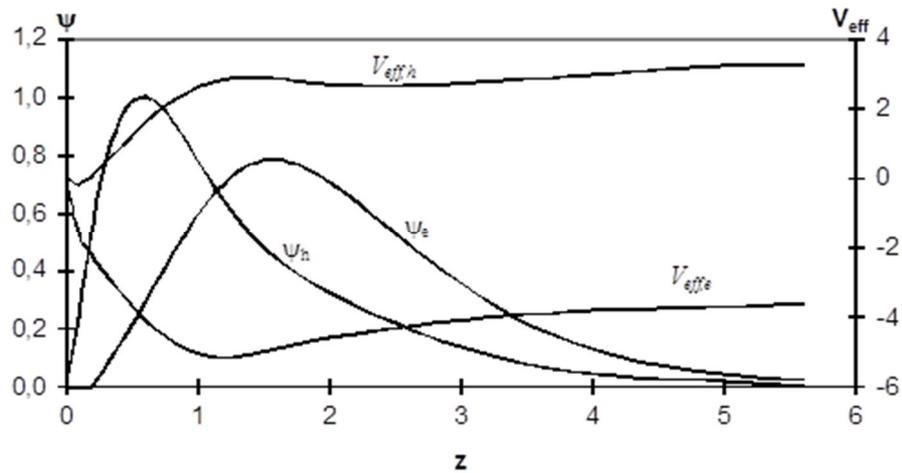


Рис. 1. Самосогласованные потенциалы и волновые функции электронов и дырок для поверхности кремния (100). $N_i = 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $N_e = 4.0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$

На рис. 2 показана зависимость средней энергии от электронной плотности для e - h слоя при различных N_i . Область существования 2МЭДП находится из условия $\Delta < R y_{ex}$. Видно, что существует область плотностей N_h (а значит, и область для квазиуровней Ферми μ_e и μ_h), в которой возможно образование 2МЭДП. Убывание средней энергии связи с возрастанием плотности N_e (или N_i) происходит в основном из-за возрастания кинетической энергии носителей вдоль поверхности полупроводника. Поэтому для поверхностей с большими эффективными продольными массами и (или) большим числом эквивалентных долин 2МЭДП может образовываться для более широкой области плотностей во втором слое. Отметим, что для поверхности (100) существует критическая концентрация $N_i^* \approx 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, выше которой образование 2МЭДП невозможно.

На рисунке 3 приведены результаты для (111) поверхности кремния. Именно для этой поверхности имеется наибольшее число эквивалентных долин и, следовательно, кинетическая энергия носителей дает наименьший вклад в полную энергию.

Сравнение рисунков 2 и 3 показывает, что средняя энергия связи электрона и дырки существенно больше для поверхности кремния (111). Кроме этого видно, что концентрация дырок во втором слое может значительно превышать концентрацию N_i .

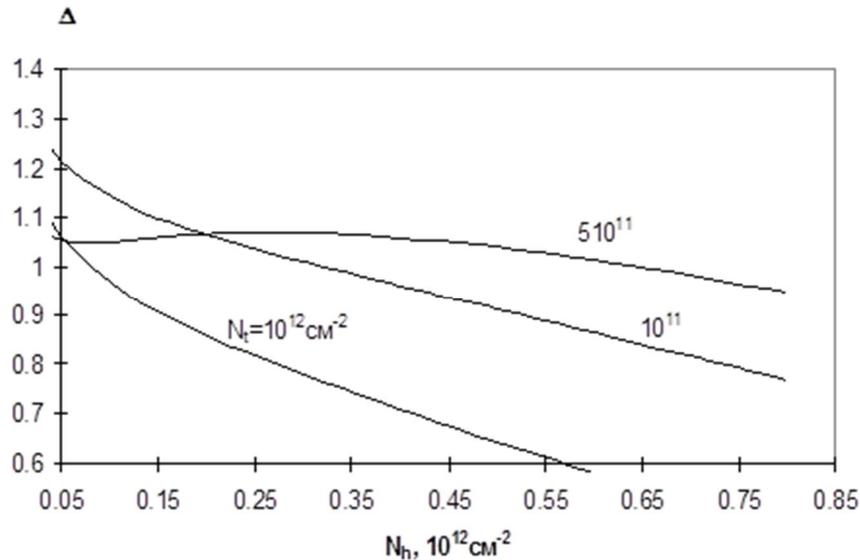


Рис. 2 Зависимость средней энергии связи от плотности носителей во втором слое для поверхности кремния (100)

Интересная особенность возникает в зависимости суммы квазиуровней Ферми электронов и дырок от концентрации носителей во втором слое (рис.4). При концентрациях $N_i < 2.0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ сумма $\mu_e + \mu_h$ увеличивается с возрастанием N_h . Такая зависимость связана с тем, что при низких концентрациях главную роль играет обменно-корреляционное взаимодействие. Монотонное возрастание суммы квазиуровней Ферми с увеличением концентрации во втором слое может привести к пространственной неустойчивости во втором слое носителей.

Из рис. 4 также видно, что 2МЭДП может существовать только при нахождении квазиуровней Ферми электронов и дырок в достаточно узкой полосе.

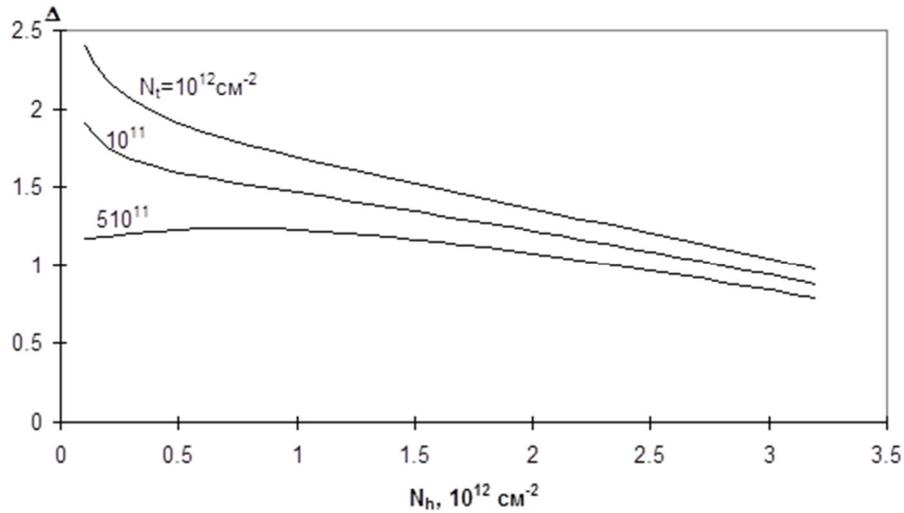


Рис. 3. Зависимость средней энергии связи от плотности носителей во втором слое для поверхности кремния (111)

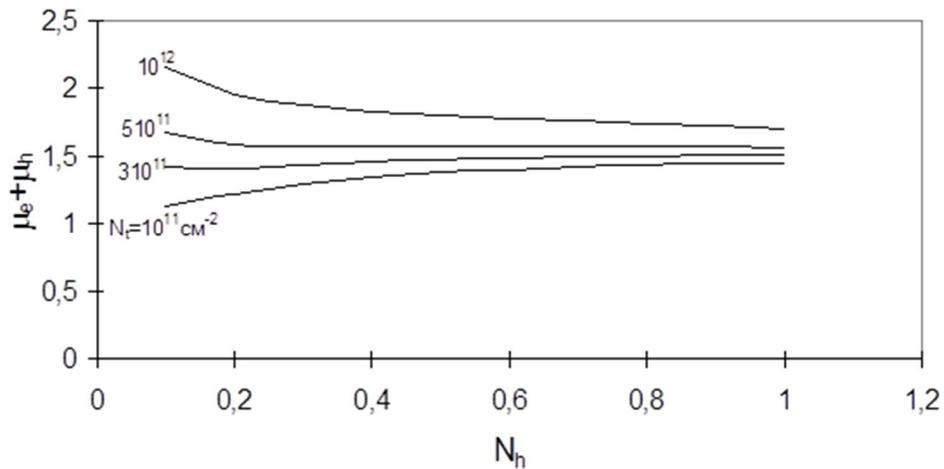


Рис. 4. Зависимость суммы квазиуровней Ферми от концентрации дырок во втором слое для $e-h$ слоя на (111) поверхности кремния

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 13_01_96525 р_юг_а) и Министерства образования и науки РФ.

Литература

- [1]. Алтухов П.Д., Монахов А.М., Рогачев А.А., Харциев В.Е. Стабильность квазидвумерных электронно-дырочных систем // Физика твердого тела. 1985. Т.27. С.576-578.

РОСТ МОНОКРИСТАЛЛОВ, ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ И КОЭФФИЦИЕНТ ЭЛЛИПТИЧНОСТИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ, ПРОШЕДШЕГО ЧЕРЕЗ ОПТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ SrWO_4 И SrMoO_4

Исаев В.А.¹, Лебедев А.В.¹, Плаутский П.Г.¹ Евстигнеев В.Л.²,
Митин К.В.², Быкова М.Б.³, Гореева Ж.А.³, Козлова А.П.³,
Козлова Н.С.³

¹ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

²ОАО НЦЛСК «Астрофизика»

³НИТУ «Московский институт стали и сплавов» Испытательная
лаборатория «Монокристаллы и заготовки на их основе»

Рост монокристаллов проводился в лаборатории роста оптических сред Кубанского государственного университета на промышленной установке для выращивания монокристаллов методом Чохральского «Кристалл 603». Исходные реактивы SrCO_3 , MoO_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и Nd_2O_3 высокой чистоты подвергались предварительной сушке при $350\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов, затем путем навески формировались смеси требуемых соотношений реагентов, которые загружались в шаровую мельницу и перемалывались в течение 24 часов. Далее гомогенизированная смесь синтезировалась в платиновом тигле при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе, в течение 6 часов, в печи сопротивления. Полнота прохождения реакции оценивалась визуально, критерием служило образование однородной спеченной массы, имеющей белый цвет во всем объеме (исходные смеси имели желтую или желто-зеленую окраску, благодаря присутствию оксидов вольфрама или молибдена). Ростовые эксперименты проводились в воздушной атмосфере. Схема и фото ростового узла, используемого в экспериментах, приведены на рисунке 1. Внутри теплоизолирующей оболочки 1, сформированной из керамики на основе оксидов алюминия и циркония, располагался платиновый тигель 2, заполненный расплавом до уровня 2-3 мм от верхнего края, нагреваемый индуктором 3. На расстоянии 1-2 см от верхнего края тигля, в зоне растущего кристалла 4

находился нагреватель сопротивления 5. На начальной стадии экспериментов в качестве нагревательного элемента использовалась платиновая проволока, диаметром 1 мм или лента, размерами 3×0.5 мм и длиной около 3 метров, навитые на корундовую трубу, диаметром 80 мм и высотой 110 мм. Однако такой нагреватель оказался недолговечным – при рабочих температурах ~1500 °С происходило интенсивное испарение платины с поверхности проводника (несколько граммов за 1 ростовой процесс) и его деградация с последующим оплавлением в наиболее истощенных местах. Поэтому, впоследствии был разработан нагреватель оригинальной конструкции, с использованием керамических U-образных нагревательных элементов на основе дисилицида молибдена, устанавливаемых в полость, образованную коаксиальными керамическими трубами. Внешний вид нагревателя представлен на рисунке 1 справа.

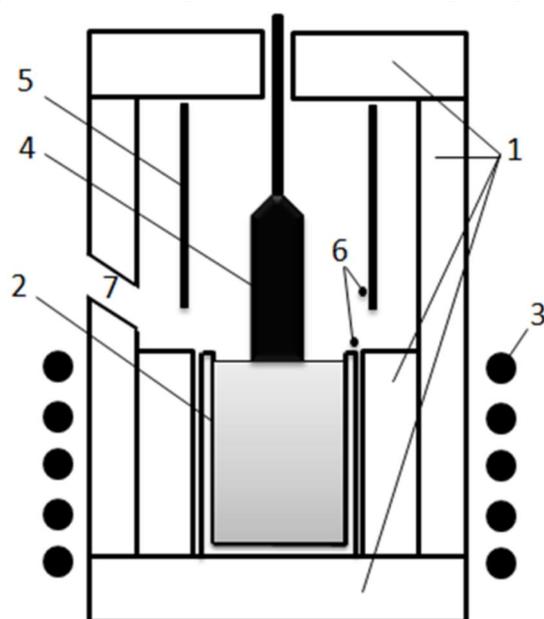


Рис.1 - Конструкция ростового узла, используемого в экспериментах. 1 - теплоизоляция, 2 - тигель, 3 – индуктор, 4 – растущий кристалл, 5 – нагреватель сопротивления, 6 – термопары, 7 – окно наблюдения

Термопары 6 использовались для относительной оценки температурных условий. Окно наблюдения 7, размером 10x10 мм располагалось на уровне верхнего края тигля. Скорость вращения кристалла составляла 10-50 мин⁻¹, скорость вытягивания 2-

3 мм/час. Использовалась система автоматического поддержания диаметра кристалла, осуществляющая регулировку мощности, подводимой к индуктору, на основании показаний тензометрического датчика веса. На цилиндрической части кристалла объемная скорость кристаллизации составляла $\sim 1 \text{ см}^3/\text{час}$. Выращивание производилось на затравки, вырезанные в направлении $[100]$. По окончании процедуры роста, производился отрыв кристалла от расплава, отжиг в течение 2 часов и охлаждение до комнатной температуры со скоростью $150 \text{ }^\circ\text{C}/\text{час}$.

Для оценки параметра H/D фронта кристаллизации использовалась следующая методика. Фиксировалось текущее положение вытягивающего штока. Затем производился быстрый отрыв растущего кристалла от расплава и повторное касание. Момент касания отчетливо наблюдался визуально по возникновению мениска на границе кристалл-расплав. Разность положений штока до и после касания, суммируемая с высотой мениска, бралась за величину H . Точность определения положений штока составляла ± 0.5 мм. Высота мениска определялась в аналогичном эксперименте, по разности положений штока, при условии плоского или вогнутого в сторону кристалла фронта кристаллизации, и бралась в допущении ее независимости от формы фронта кристаллизации. Кроме того, фиксировалась величина изменения веса кристалла, регистрируемого тензометрическим датчиком, до и после отрыва от расплава. Величина изменения веса представляет собой разность выталкивающей силы, действующей на объем кристалла, погруженного в расплав и веса мениска. Данная величина дает качественную оценку формы фронта, поскольку функционально связана с H . В используемой ростовой системе погрешность измерения веса составляла ± 60 мг.

Оптические элементы изготавливались по стандартной методике. В таблице приведены результаты экспериментов по лазерной генерации и ВКР-самопреобразованию лазерного излучения в кристаллах, полученных в настоящей работе. Исследовались активные элементы вольфрамата и молибдата

стронция длиной 65 мм и диаметром 6.3 мм с концентрацией неодима $1.14 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Таблица - Результаты экспериментов по лазерной генерации и ВКР-самопреобразованию лазерного излучения в кристаллах $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ и $\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$.

	$\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$	$\text{SrMoO}_4:\text{Nd}^{3+}$
Стоксов сдвиг, см^{-1}	921	888
Длина волны (основная частота), нм	1057	1058
Длина волны 1-й стоксовой компоненты, нм	1171	1168
Энергия импульса на основной частоте, мДж	7.84	4.60
Энергия импульса на 1-й стоксовой компоненте, мДж	11.56	5.00

Оптические измерения проводились на оптических элементах без просветляющих покрытий из вольфрамата (SrWO_4) и молибдата стронция (SrMoO_4) активированных неодимом длиной 65 мм и диаметром 6,28 мм. Измерение спектров пропускания в диапазоне длин волн 250-2500 нм проводились на спектрофотометре Cary-5000 UV-VIS-NIR с приставкой DRA-2500. Спектр представлен на рисунке 2.

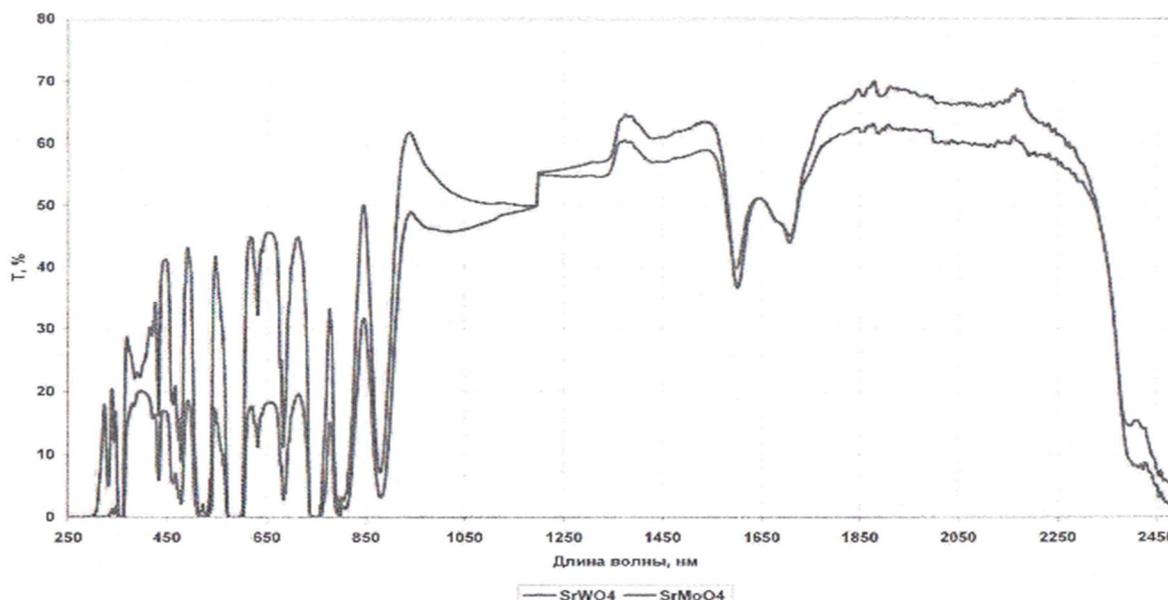


Рис. 2 – Спектры пропускания оптических элементов из монокристаллов вольфрамата и молибдата стронция

На испытательном комплексе ИК% ЭОЭ-1 Испытательной лаборатории «Монокристаллы и заготовки на их основе» НИТУ «Московский институт стали и сплавов» были проведены измерения остаточного светового потока этих же элементов при прохождении лазерного луча с длиной волны 0,63 мкм вдоль элементов.

При определении коэффициента эллиптичности (Р) использовался поляризационно-оптический метод, основанный на измерении величины интенсивности лазерного излучения, прошедшего через систему, состоящую из двух поляризаторов и оптического элемента, помещенного между ними.

Коэффициент эллиптичности определяется по формуле:

$$P = I_{\max}/I_{\min}.$$

где I_{\max} – величина интенсивности лазерного излучения ($\lambda=0,6328$ мкм), прошедшего через образец при параллельных поляризаторах, I_{\min} – величина интенсивности при скрещенных поляризаторах.

Остаточный световой поток является обратной величиной коэффициента эллиптичности. Коэффициент эллиптичности и остаточный световой поток составили 93,5 и 0,011 для SrWO_4 и 32,7 и 0,031 для SrMoO_4 соответственно.

СТЕРЕОАТОМНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ CaWO_4 И CaMoO_4 СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ВЕЛИЧИНЕ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ

Скачедуб А.В., Клименко В.А.

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149, alexanderxxx007@mail.ru*

Применение кристаллохимического подхода, основанного на установлении связи состав-структура-свойство, позволяет сократить путь от соединения к материалу, пригодному для изготовления оптических элементов приборов и устройств. Анализ распределения электронной плотности вокруг атомов показывает, что области пространства, отвечающие в структуре кристаллов отдельным атомам, напоминают многогранники. Приближением, которое позволяет установить форму этих многогранников, является метод полиэдров Вороного-Дирихле.

Исследуемые в настоящей работе вольфраматы и молибдаты кальция, имеют структуру шеелита. Элементарная ячейка - тетрагональная, объемноцентрированная, содержит четыре формульных единицы. Пространственная группа $I4_1/a$. Основу структуры шеелита составляет трехмерный каркас, образованный бесконечными цепочками полиэдров (искаженных додекаэдров), которые соединяются по боковым ребрам в спирали вокруг параллельных $[001]$ четверных винтовых осей (правых 4_1 и левых 4_{-1}) [1]. Пары восьмивершинников с катионами A^{2+} соединяются правильными тетраэдрами $[\text{MeO}_4]^{2-}$, не связанными друг с другом [2]. Наличие этих изолированных комплексов - наиболее важная особенность структуры шеелита. Анион MeO_4^{2-} сохраняется до температуры плавления и даже выше, поэтому тетраэдры можно рассматривать как стойкие квазимолекулярные комплексы.

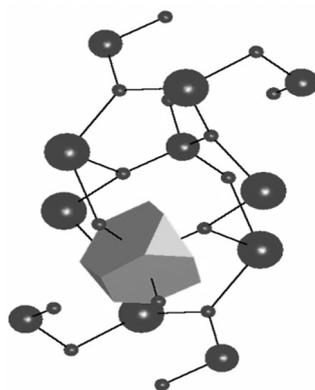


Рис. 1 – Кристаллическая структура шеелита

На рисунке 1 маленькими кружками обозначены атомы кислорода, средними - атомы вольфрама (молибдена), большими - атомы кальция. Химически связанные атомы соединены линиями. Так же представлен полиэдр Вороного-Дирихле одного из атомов кальция.

Используя закон Вегарда и программный комплекс TOPOS, можно производить расчет характеристик полиэдров Вороного-Дирихле для твердых растворов вольфраматов-молибдатов и по известным зависимостям оценивать значения параметров Джадда-Офельта, из которых уже можно рассчитать интересующие величины. И наоборот, зная, какими свойствами должна обладать лазерная среда, можно по данной цепочке зависимостей примерно определить требуемый состав матрицы.

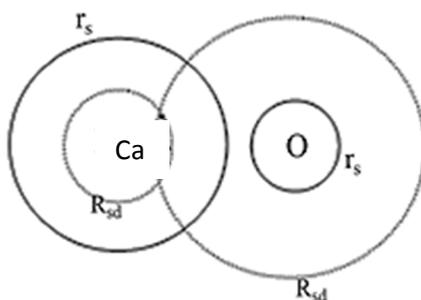


Рис.2 – Общая схема взаимодействия иона кальция и атома кислорода из его ближайшего окружения

На рисунке 2 введены следующие обозначения: R_{sd} – радиус сферического домена, r_s – радиус Слейтера, штрихами показана область объёмного пересечения $R_{sd} - R_{sd}$.

Параметры Джадда-Офельта тесно связаны с особенностями окружения иона редкоземельного металла в кристалле [3],

поэтому представление зависимостей в подобном виде поможет быстрее получить новую информацию о связи спектроскопических свойств редкоземельных ионов (выражаемых параметрами интенсивности) от структурных особенностей кристаллических сред (которые можно в удобной форме выразить через соответствующие характеристики параметров полиэдров Вороного-Дирихле). В свою очередь значения параметров полиэдров (объем, степень сферичности и т.д.) зависят от внешних условий, в которых находятся кристалл. В данной работе исследуются зависимости характеристик полиэдров Вороного-Дирихле, межатомных расстояний от величины внешнего давления, оказываемого на кристалл.

Полиэдр Вороного-Дирихле любого атома в структуре кристалла можно охарактеризовать следующими параметрами [4, 5]: $V_{\text{ПВД}}$ – объем полиэдра; $R_{\text{сд}}$ – радиус сферы, объем которой равен объему полиэдра Вороного-Дирихле; N_f – число граней полиэдра; D_A – смещение ядра атома из геометрического центра тяжести его полиэдра Вороного-Дирихле; G_3 – безразмерная величина второго момента полиэдра Вороного-Дирихле, характеризующая степень его сферичности. Последняя величина вычисляется по формуле:

$$G_3 = \frac{\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z \int_{\Pi(p_i)} r_i^2 dV[\Pi(p_i)]}{\left(\frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z V[\Pi(p_i)]\right)^{\frac{5}{3}}},$$

где Z – число базисных атомов в элементарной ячейке, r_i – расстояние от точки полиэдра Вороного-Дирихле до соответствующего ему атома p_i .

Таблица 1. Результаты стереоатомного анализа кристаллов CaWO_4 при различной величине внешнего давления, оказываемого на образцы

Dist. Ca–O ¹	Dist. Ca–O ²	$r_s - R_{sd}$ Ca–O ¹	$r_s - R_{sd}$ Ca–O ²	P , ГПа	$V_{\text{ПВД}}$, Å ³	G_3
2,436	2,481	1,4004	1,4244	<0,1	12,603	0,081426911
2,438	2,479	1,3966	1,4288	<0,1	12,599	0,081415564
2,449	2,479	1,3765	1,4319	<0,1	12,674	0,081348278
2,441	2,478	1,3898	1,4315	<0,1	12,611	0,081390873
2,370	2,484	1,5183	1,3908	1,0	12,163	0,081801347
2,345	2,470	1,5575	1,4007	2,0	11,885	0,081908554

2,331	2,464	1,5789	1,4015	3,1	11,736	0,081948884
2,339	2,426	1,5338	1,4663	4,1	11,499	0,081707641
2,532	2,677	1,3852	1,0032	-	14,640	0,080439746

Таблица 2. Результаты стереоатомного анализа кристаллов CaMoO_4 при различной величине внешнего давления, оказываемого на образцы

Dist. Ca-O^1	Dist. Ca-O^2	$r_s - R_{sd}$ Ca-O^1	$r_s - R_{sd}$ Ca-O^2	P , ГПа	$V_{\text{ПВД}}$, Å^3	G_3
2,451	2,480	1,3673	1,4316	<0,1	12,688	0,081341147
2,460	2,472	1,3465	1,4488	<0,1	12,692	0,081278287
2,451	2,465	1,3610	1,4569	<0,1	12,576	0,081323706
2,432	2,447	1,3820	1,4781	1,0	12,291	0,081343777
2,428	2,431	1,3794	1,5000	2,5	12,131	0,081294000
2,398	2,421	1,4254	1,5014	3,7	11,863	0,081390142
2,393	2,413	1,4291	1,5113	4,2	11,761	0,081377536
2,386	2,399	1,4363	1,5301	5,1	11,606	0,081382938
2,389	2,397	1,4307	1,5324	5,7	11,608	0,081345968
2,448	2,466	1,3668	1,4551	<0,1	12,559	0,081343830

В таблицах 1 и 2 представлены значения расстояний Ca-O для двух групп атомов кислорода, образующие два разных тетраэдра в кристаллах вольфрамата и молибдата кальция, значения их объёмных пересечений, значения объёмов полиэдров Вороного-Дирихле атомов Ca, степень их сферичности G_3 и величина внешнего давления, оказываемого на кристалл. Все значения имеют соответствующие размерности длины, объёма и давления, выраженные в ангстремах, кубических ангстремах и гигапаскалях, за исключением G_3 , который является безразмерным.

Из вычисленных значений стереоатомных параметров, можно выделить некоторые зависимости одних значений от других. На рисунке 3 представлены графики зависимостей степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле от среднего расстояния атома кальция до атома кислорода в кристаллах вольфрамата и молибдата кальция. На рисунке 4 отображены зависимости значений объёмов пересечений $r_s - R_{sd}$ от среднего расстояния атома кальция до атома кислорода. На рисунке 5 представлены графики зависимостей объёмов полиэдров Вороного-Дирихле от величины оказываемого внешнего давления на кристаллы CaWO_4 и CaMoO_4 .

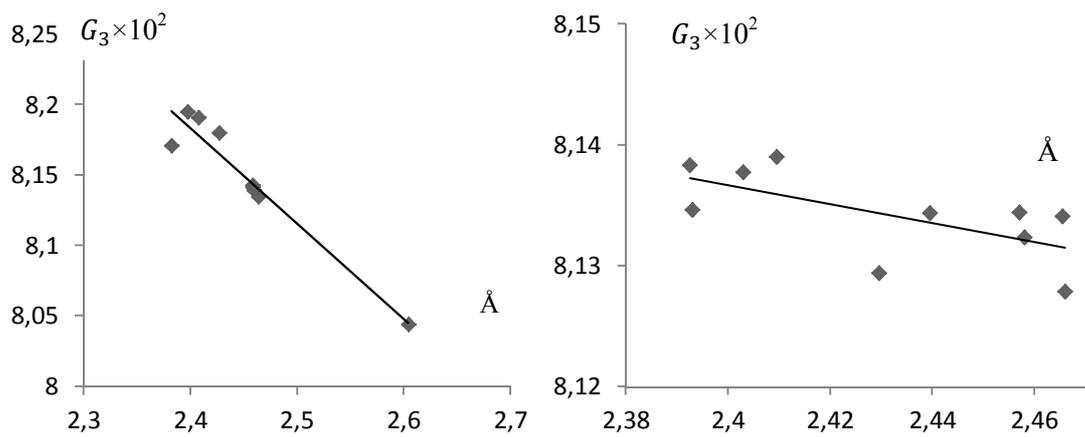


Рис.3. Зависимости степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атомов кальция от среднего расстояния между ними и атомами кислорода в кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 соответственно

В кристалле CaWO_4 наблюдается линейная зависимость G_3 от среднего расстояния Ca-O с небольшими отклонениями от линии тренда (около 2%) с резким падением величины степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атома Ca с ростом расстояния между атомами. Похожая картина наблюдается в кристалле CaMoO_4 . Однако можно отметить плавное изменение G_3 от расстояния между атомами.

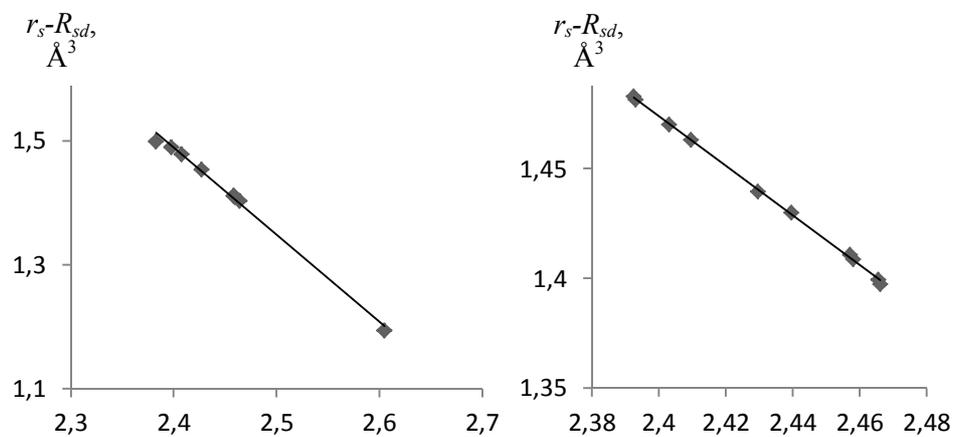


Рис. 4 - Зависимости величин объёмных пересечений между атомами кальция и атомами кислорода от среднего расстояния между ними в кристаллах CaWO_4 и CaMoO_4 соответственно

Как видно из рисунка 4, представленные зависимости величин объёмных пересечений $r_s - R_{sd}$ атомов кальция с атомами кислорода от среднего расстояния между ними являются

линейными, без существенных отклонений от интерполяционной линии тренда.

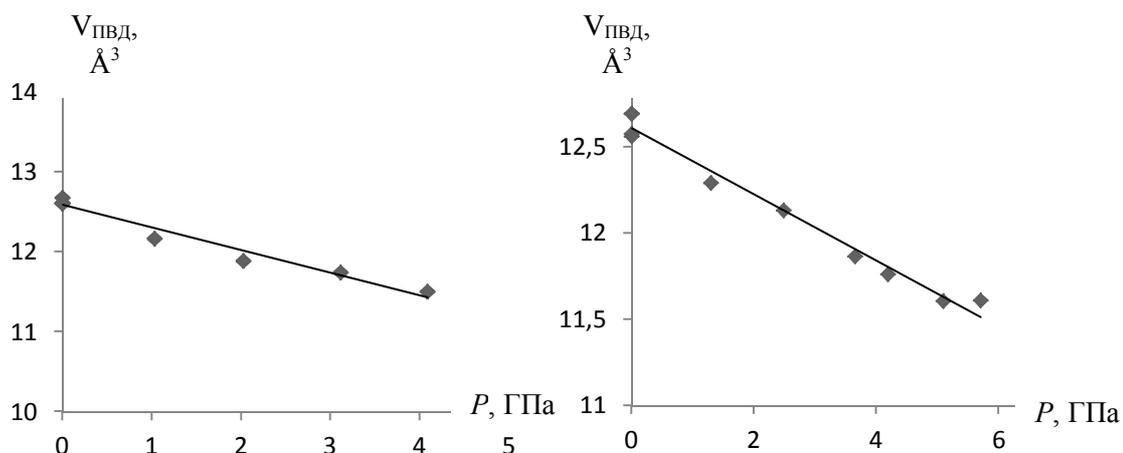


Рис. 5 - Зависимости объёмов полиэдров Вороного-Дирихле от величины внешнего давления, оказываемого на кристаллы CaWO₄ и CaMoO₄ соответственно

Объёмы полиэдров Вороного-Дирихле атомов кальция в кристаллах CaWO₄ и CaMoO₄ обратны пропорциональны величине внешнего всестороннего давления, оказываемого на кристаллы, и находятся в линейной зависимости от величины этого давления. Линейная зависимость наблюдается до величины давления порядка 6 ГПа.

Заключение

Поиск взаимосвязи между оптическими и структурными свойствами кристаллов является довольно трудноразрешимой проблемой, которая поставит много новых задач, которые необходимо решить: - расчет параметров полиэдров Вороного-Дирихле как для активированных кристаллов, так и для твердых растворов, данных по которым до сих пор нет; - совершенствование методов расчета параметров Джадда-Офельта, разработка программы для оценки погрешности расчета получаемых параметров; - поиск зависимостей между стереоатомными параметрами и параметрами Джадда-Офельта связан как с получением более точных значений этих параметров, так и с дальнейшим развитием теории.

Из результатов этой работы можно выделить следующее:

- с помощью программного комплекса TOPOS рассчитаны стереоатомные параметры атомов Ca в кристаллах CaWO₄ и

CaMoO₄ при различной величине внешнего давления, оказываемого на кристалл; - выявлены линейные зависимости степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле атома кальция и объёмных пересечений между ним и атомом кислорода от среднего расстояния Ca-O в кристаллах CaWO₄ и CaMoO₄ при увеличении внешнего давления до 6 ГПа; - объём полиэдров Вороного-Дирихле атомов кальция в матрице CaMoO₄ со структурой шеелита находится в линейной зависимости от внешнего давления, оказываемого на кристалл, и обратно пропорционален величине этого давления.

Литература

1. Optical spectroscopy of SrWO₄:Nd³⁺ single crystals / F. Cornacchia, A. Toncelli, M. Tonelli et al // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – Vol. 16. - № 39. – P. 6867-6876.
2. О кристаллохимии изоморфных замещений в молибдатах и вольфраматах двухвалентных металлов / Л. Н. Демьянец, В. В, Илюхин, А. В. Чичагов и др. // Неорганические материалы. – 1967. – Т. 3. - № 12. – С. 2221-2234.
3. Correlation between ¹⁵¹Eu Mössbauer isomer shift and Judd – Ofelt Ω_6 parameters of Nd³⁺ ions in phosphate and silicate laser glasses / S. Tanabe, T. Hanada, T. Ohyagi etc. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. - № 14. – P. 10591–10594.
4. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. ТОPOS – комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур. //Журн. структ. химии. 1993. Т.34. № 5. с. 183-185.
5. Сережкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. Метод пересекающихся сфер для определения координационного числа атомов в структуре кристаллов. //Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 12. с. 2036-2077.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ПРОФИЛИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Онищук С.А.

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149*

Возможным направлением снижения стоимости солнечных батарей является использование в фотоэнергетике поликристаллического кремния [1, 2]. Одной из наиболее производительных является технология выращивания многогранных поликристаллических труб по способу Степанова [3]. Однако высокая плотность рекомбинационно активных дефектов в таком материале приводит к снижению эффективности солнечных элементов (СЭ) относительно СЭ на основе монокристаллического кремния, полученного методом Чохральского [4].

В настоящее время наиболее распространено профилирование кремния для СЭ в виде лент и полых многогранных труб [10]. Выращивание труб является более устойчивым процессом, так как в нем отсутствует низкая устойчивость кристаллизации на краях мениска. Получают профилированные кремниевые кристаллы поликристаллической структуры в виде полых труб (ОАО "Подольский химико-металлургический завод", РФ) или полых многогранных призм ("Wacker Schott Solar", ФРГ), кремниевые ленты дендритной (поликристаллической) структуры с шириной до 30 мм, полученные методом Чохральского (без применения фильер) или методом Степанова (с применением профилирующих фильер).

Применение профилирования кремния исключает резку слитков, шлифовку, полировку и снижает потери кремния, которые при использовании материала, выращенного методом Чохральского, достигают 50-70%. Однако вследствие более высокой скорости кристаллизации и применении графитового формообразователя, погруженного в расплав, в профилированном кремнии возникают структурные дефекты.

На профилированном кремнии в работе [4] были получены СЭ с $U_{xx}=510\pm 9$ мВ, $J_{kz}=17.3\pm 0.5$ мА/см², КПД=9.3±0.4 %. КПД отдельных СЭ достигало 13%. Эти характеристики были получены под осветителем, где в качестве источника света использовалась лампа накаливания с цветовой температурой нити 2850 К.

Низкая эффективность СЭ связана с потерями энергии падающего света. Одной из проблем при производстве СЭ является снижение отражающих свойств кремния. Это делается либо путем нанесения антиотражающего покрытия, либо получением на поверхности пирамидчатой структуры (рис. 1).

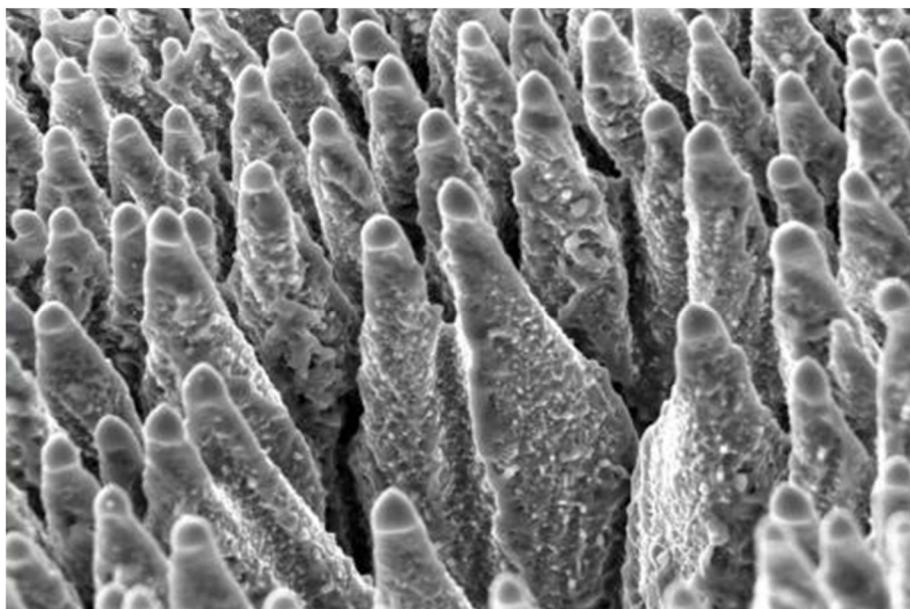


Рис. 1. Микрофотография поверхности кремния с пирамидчатой структурой

Но при выращивании профилированного кремния на поверхности появляется структура с малым коэффициентом отражения. Так как выращивание профилированных кристаллов производится в установке Редмет-10 в вакууме через графитовый формообразователь из шихты, состоящей из отходов монокристаллического кремния марки КСД-3, и помещенной в тигель из синтетического кварца, то на внутренней поверхности образуется черный слой с добавками графита, а на внешней – с добавками кварца.

Но СЭ на основе профилированного кремния получаются в результате следующих основных операций:

1. *Выращивание профилированных кристаллов.*
2. *Лазерная резка.*
3. *Химическая обработка поверхности.*
4. *Отжиг.*
5. *Нанесение фосфорной композиции.*
6. *Деструкция.*
7. *Диффузия.*
8. *Плазмохимическое травление тыла.*
9. *Напыление контактов.*
10. *Облуживание.*
11. *Напыление просветляющего покрытия.*

При химической обработке поверхности верхние слои стравливаются, и образуется полированная поверхность с высоким (до 30%) коэффициентом отражения.

Измерения спектров отражения производились на установке ФМ-85. Коэффициенты отражения на этой установке могут быть измерены в спектральном интервале 300-2500 нм, охватывающем около 96% энергии солнечной радиации вне пределов земной атмосферы. При этих измерениях учитывается весь отраженный объектом поток независимо от его пространственного распределения. Пределы измерения установкой коэффициентов отражения 0.05-1.00.

В данной работе было проведено микроскопическое исследование поверхностей кремния. Результаты представлены на рис. 2, 3.

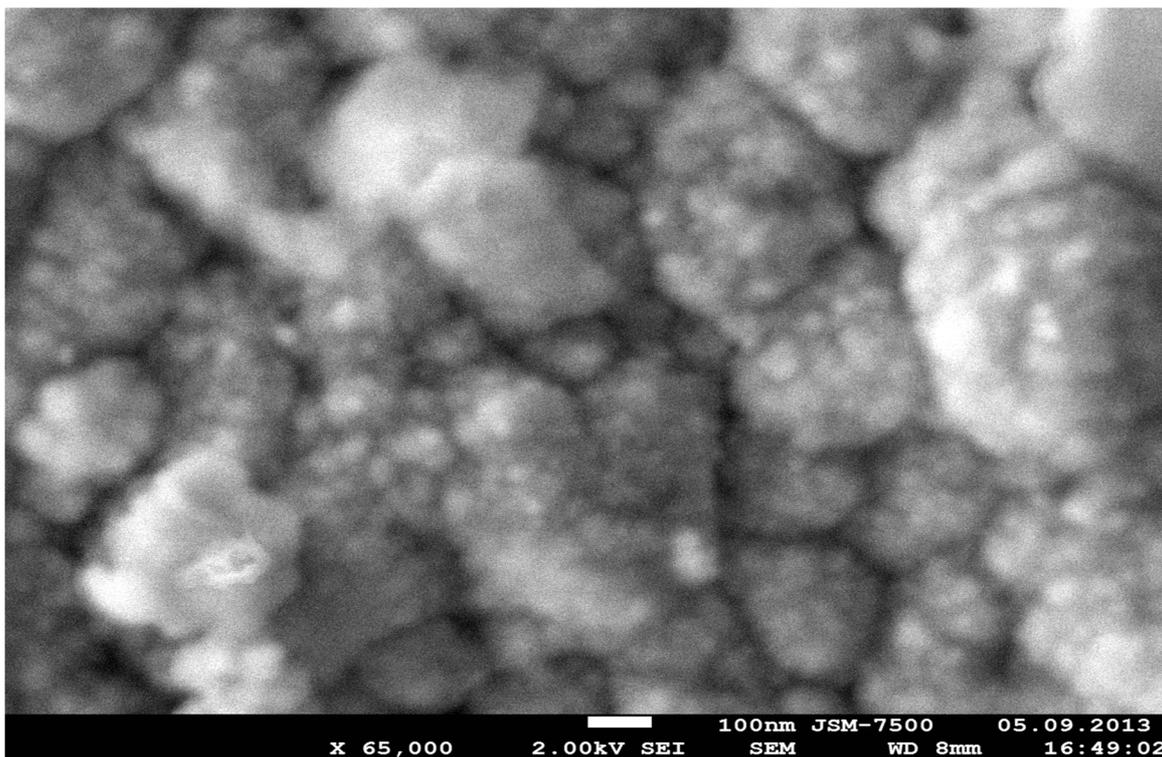


Рис. 2. Приведена микрофотография, полученная при микроскопическом методе исследования, образцов профилированного кремния (внешняя сторона)

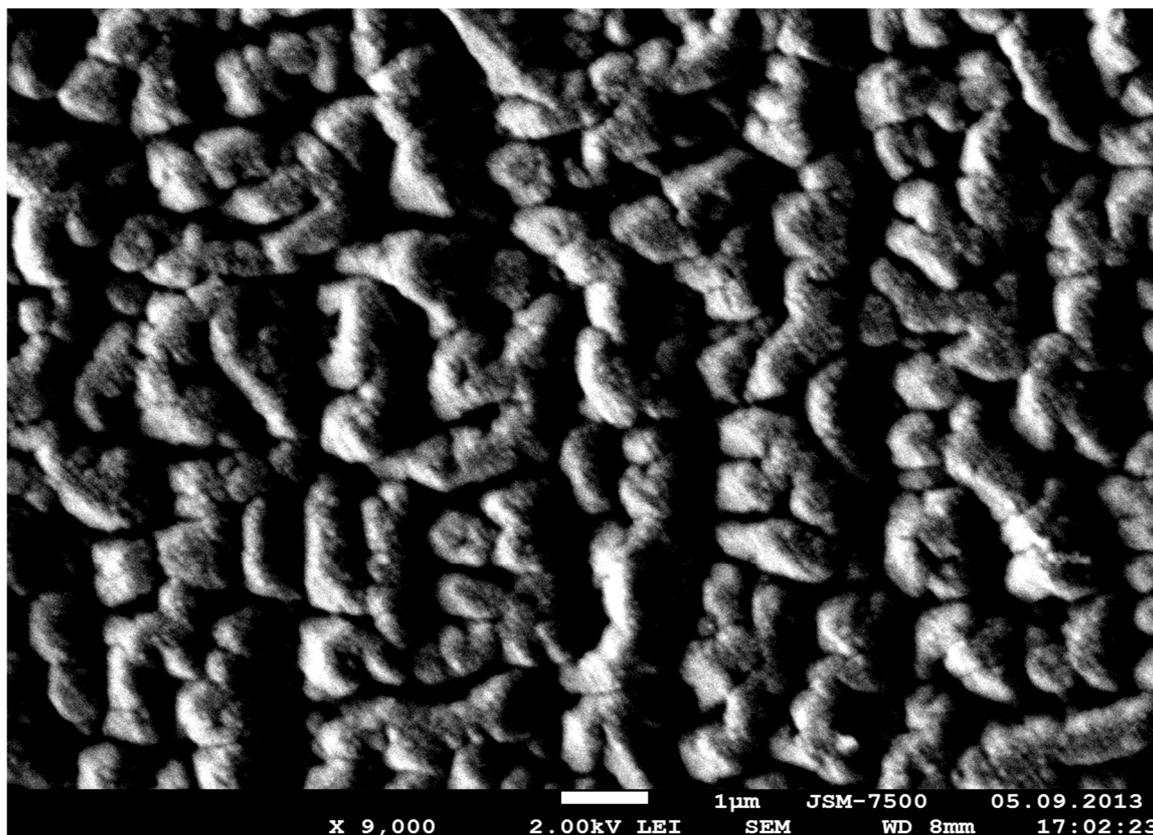


Рис. 3 - Микрофотография образцов профилированного кремния (внутренняя сторона)

Таким образом, в результате исследования установлено, что поверхностей профилированного кремния имеет сложную структуру, снижающую отражающую способность кремния. В то же время было отмечено снижение КПД СЭ на таких пластинах. Следует сделать вывод, что необходима комбинация методов обработки поверхности, не снижающая КПД.

Литература

1. Онищук С.А. Взаимодействие дефектов при лазерном облучении кремния. Материалы XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар: Просвещение-Юг, 2010. С.157-165.
2. Богатов Н.М., Закс М.Б. Перспективы использования поликристаллического кремния в фотоэнергетике. 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.58-59.
3. Nikanorov S.P., Antonov P.I. Growth and properties of shaped crystals. Journal of Crystal Growth. 1987. V.82. P.242-249.
4. Касаткин В.В., Михеева Л.В., Ситников А.М., Паксеев Ю.Е. Фотопреобразователи на основе ленточного поликристаллического кремния. Гелиотехника. 1986. No 5. С.14-17.
5. Осипьян Ю.А., Татарченко В.А. Получение профилированных кристаллов кремния, исследование их электронных свойств, дефектной структуры, изготовление солнечных элементов и определение их параметров. Известия АН СССР. Сер. физ. 1983. Т.47. N2. С.346-350.
6. Кузакова Н.И., Немчинова Н.В., Красин Б.А. Изучение макро – и микроструктуры кремния // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6 – С. 41-47.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

Исаев В.А.¹, Лебедев А.В.¹, Плаутский П.Г.¹, Евстигнеев В.Л.²,
Евстигнеева Т.Л.³

¹ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

²ОАО НЦЛСК «Астрофизика»

³ФГБУН ИГЕМ РАН

С целью поиска новых перспективных материалов, используемых в качестве активных сред лазеров и преобразователей излучения лазерного излучения, получены и проанализированы спектры спонтанного комбинационного рассеяния (КР) порошков приготовленных из монокристаллов систем на основе молибдатов и вольфраматов бария и их твердых растворов.

Исследуемые образцы представляли собой монокристаллы, выращенные методом Чохральского, и поликристаллические порошки, полученные методом твердофазного синтеза, следующих составов: $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_x(\text{WO}_4)_{1-x}$ ($x=0; 0.05; 0.1; 0.25; 0.5; 0.7; 0.95; 1$).

Спектры КР регистрировались при комнатной температуре на двойном монохроматоре ДФС-24 (ЛОМО), по 90° -схеме рассеяния излучения импульсного лазера на парах меди CVL-10 ($f=16\text{кГц}$, $\lambda=510,6\text{ нм}$), используемого в качестве источника возбуждения, и ФЭУ-79 в качестве приемника. Спектральное разрешение спектрометра составляло $1,5\text{ см}^{-1}$. Также, для ряда соединений были зарегистрированы спектры КР в области температур $1200\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$, с целью выявления и изучения структурных изменений.

На основании полученных спектров комбинационного рассеяния (в том числе и высокотемпературных), для составов с $x>0.5$ при температурах выше 1200°C выявлена кубическая α -модификация твердого раствора. Изменения в спектрах КР, в зависимости от состава твердого раствора, демонстрируют

одномодовое поведение колебательных полос, за исключением колебания $\nu_1(\text{Ag})$, носящим двумодовый характер. Сравнивая полуширины колебательных линий $\nu_1(\text{Ag})$ номинально чистых BaWO_4 и BaMoO_4 (1.4 и 1.7 cm^{-1} соответственно) с полушириной линии $\nu_1(\text{Ag})$ монокристалла состава $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{0.5}$ отмечается незначительное уширение (до 2 cm^{-1}) полос для обоих типов анионных комплексов $[\text{WO}_4]^{2-}$ и $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Учитывая высокое пиковое сечение рассеяния мод $\nu_1(\text{Ag})$, авторами предложен монокристалл состава $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_{0.5}(\text{WO}_4)_{0.5}$, в качестве перспективной нелинейной среды для реализации двухчастотного (889 cm^{-1} и 925 cm^{-1}) ВКР-преобразования лазерного излучения.

С целью уточнения координат атомов проведен рентгеноструктурный анализ монокристаллов различного состава, в том числе и заявленной области твердых растворов. Показано, что с увеличением атомного размера двухвалентного катиона и увеличением параметра решетки a с одновременным уменьшением параметра c координаты атомов кислорода изменяются нелинейно. Аналогично ведут себя координаты атомов кислорода при замещении шестивалентного катиона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №12-02-31014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ: $\text{PbTe-In}_2\text{Te}_3$, $\text{PbTe-Ga}_2\text{Te}_3$, $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$ ДЛЯ ПОИСКА НОВЫХ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДАЛЬНЕГО ИК ДИАПАЗОНА

Аванесов С.А.¹, Бадиков Д.В.¹, Бадиков В.В.¹, Панютин В.Л.¹, Шевырдяева Г.С.¹, Финтисова А.А.¹, Шеина С.Г.¹, Чижиков В.И.¹, Петров В.²

¹Лаборатория новейших технологий, Кубанский государственный университет, 350040, Россия, Краснодар, ул. Ставропольская, 149,

²Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy, 2A Max-Born-Str., D-12489 Berlin, Germany

Широко известны и используются в различных областях техники нелинейные преобразователи частоты как ультрафиолетового, видимого, так и ближнего, и среднего инфракрасного излучения. Область прозрачности преобразователей частоты не превышает 16 мкм. Расширение диапазона преобразования когерентного излучения в дальнюю инфракрасную область до 25-30 мкм представляет важную научную и техническую задачу. Решение этой задачи позволит изучить влияние этого излучения на биохимические процессы живых организмов, а также провести разделение радиоактивных изотопов при переработке отработанного топлива в атомных реакторах.

К перспективным нелинейным материалам, которые можно использовать для преобразования частоты дальнего ИК диапазона можно отнести соединения, кристаллизующиеся в структуре β -Mn. Этот термин применяется к полинарным фазам, содержащим подструктуры атомов неметаллов (Te^{2-} , I), у которых проявляется топология β -Mn и дырки междоузлий, заполненные атомами металла либо в беспорядочном, либо в упорядоченном виде. Эти соединения: $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$, $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{SnIn}_6\text{Te}_{10}$ и др. имеют точечную группу симметрии $D_3(32)$, пространственную группу $R32 (D_3^7)$ [1-2], прозрачны в среднем и дальнем ИК диапазонах спектра, потенциально

имеющие повышенные пьезоэлектрические, электрооптические и нелинейно-оптические свойства.

Целью данной работы является исследование фазовых диаграмм состояния бинарных разрезов: PbTe-In₂Te₃, PbTe-Ga₂Te₃, PbGa₆Te₁₀-PbIn₆Te₁₀, PbGa₆Te₁₀-CaGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀-CaIn₆Te₁₀ для поиска новых нелинейных кристаллов дальнего ИК диапазона и их использования в трёхчастотных параметрических процессах в области от 1-25 мкм.

В литературе известна только одна работа по исследованию системы PbTe-Ga₂Te₃, в которой описана стехиометрическая фаза PbGa₆Te₁₀ с инконгруэнтным характером плавления [3].

Диаграммы состояния систем PbTe-In₂Te₃, PbTe-Ga₂Te₃, PbGa₆Te₁₀-PbIn₆Te₁₀, PbGa₆Te₁₀-CaGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀-CaIn₆Te₁₀ исследовали методами физико-химического анализа: дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА), микроструктурным, а также рентгеноспектральным микроанализом (РСМА). Исходными материалами для синтеза сплавов в разрезах бинарных систем служили галлий марки Гл-000, индий Ин-000, свинец С-0000, теллур ТВ-4, кальций с концентрацией основного компонента 99,5%. Сплавы синтезировали в вакуумированных до (10^{-3} Па) кварцевых ампулах. При температуре синтеза 950⁰ С расплавы выдерживали в течение 3-х часов при непрерывном перемешивании, а затем охлаждали в режиме выключенной печи. Для приведения в равновесное состояние сплавы отжигали. Температуры отжига составили 400, 500, 600⁰С, продолжительность - 10 суток.

С целью уточнения границ полей устойчивости фаз переменного состава, положения кривых солидуса и ликвидуса, характера плавления фаз (конгруэнтный или инконгруэнтный) в области обнаруженных твёрдых растворов по данным физико-химического анализа при исследовании бинарных разрезов методом Бриджмена-Стокбаргера дополнительно проводили опыты по выращиванию монокристаллов различного химического состава в области устойчивости фаз с переменным составом.

Тепловые эффекты регистрировали на установке ДТА со скоростью нагревания 8 град/мин. Эталонами служили металлы

особой чистоты: серебро, свинец, кадмий. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-2.0.

По результатам исследований построены диаграммы состояния разрезов $\text{PbTe-In}_2\text{Te}_3$, $\text{PbTe-Ga}_2\text{Te}_3$, $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$.

Установлено существование тройных соединений составов $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$, имеющих конгруэнтный характер плавления и области твёрдых растворов переменного химического состава.

Определены температуры плавления полученных кристаллов: $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ - 630, $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - 730, $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$ - 770, $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$ - 650 °C соответственно.

Для $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_{6+x}\text{Te}_{10}$ область твёрдых растворов изменяется от $x=0$ до 0.7; у $\text{Pb}_{1-x}\text{Ga}_{6+x}\text{Te}_{10}$ от $x=0$ до 0.8; $\text{Ca}_{1-x}\text{In}_{6+x}\text{Te}_{10}$ от $x=0$ до 0.5; $\text{Ca}_{1-x}\text{Ga}_{6+x}\text{Te}_{10}$ от $x=0$ до 0.6. Область гомогенности указанных составов не превышает 0.8 ат.% при изоморфной замене катионов металлов на индий или галлий.

В системах: $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$ между компонентами имеется непрерывная область твёрдых растворов переменного химического состава с узким температурным диапазоном кристаллизации.

Новый кристалл $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ одноосный, положительный, относится к тригональной сингонии. Диапазон прозрачности кристалла составляет 1.5-30 мкм. При этом спектр пропускания не имеет заметных провалов (поглощения) в среднем и дальнем ИК диапазоне. Коэффициент поглощения не превышает 0.05 см^{-1} . Показатель преломления $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ в зависимости от длины волны принимает значения от 3 до 3.2. Дисперсия лежит в пределах 0.03-0.05. Коэффициент нелинейности этого материала 51 пм/В, что значительно превышает эти значения у таких широко известных кристаллов как AgGaS_2 (13 пм/В) и AgGaSe_2 (33 пм/В).

Кристалл $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ одноосный, отрицательный, двулучепреломление у него на порядок меньше, чем у $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ и поэтому фазовый синхронизм не возможен в диапазоне 1.4-25 мкм. Несмотря на то, что в литературе структура $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ описывается точечной группой симметрии $D_3(32)$, объяснить изменение оптического знака с положительного на

отрицательный можно только за счёт изменения точечной группы симметрии, которая может возникать при упорядочении в кристалле вакансий.

С целью смещения края полосы поглощения с 1.5 мкм в коротковолновую область спектра и увеличения двулучепреломления были выращены кристаллы составов: $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$ и $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$. Эти кристаллы являются одноосными и относятся по литературным данным к точечной группе симметрии $D_3(32)$ тригональной сингонии. Оказалось, что диапазон прозрачности у $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$ составляет 1.07-25 мкм, а у $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$ 1.11-27 мкм. Измерения края полосы поглощения проводили на плоскопараллельных пластинках, вырезанных из монокристаллических образцов, на спектрофотометре PROSCAN MC-311. Двулучепреломление в образцах $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$ почти в два раза больше, чем у $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$. Коэффициенты поглощения кристаллов не превышали 0.1 см^{-1} . Однако, на воздухе, вследствие гигроскопичности кристаллов и реакции их с адсорбированными парами воды, происходит постепенное возрастание коэффициента поглощения, и через некоторое время кристаллы становятся непрозрачными. Наибольшая скорость реакция протекает по плоскостям спайности и кристаллы расслаиваются вдоль этих направлений на пластинки.

Были проведены опыты по выращиванию монокристаллов твёрдых растворов в системах $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$. При изоморфной замене ионов кальция на ионы свинца у составов твёрдых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Ga}_6\text{Te}_{10}$ и $\text{Ca}_{1-x}\text{Pb}_x\text{In}_6\text{Te}_{10}$ химическая реакция между парами воды и кристаллами уменьшается. При значении x равном 0.7 твёрдые растворы соединений устойчивы на воздухе.

В заключении отметим, что были исследованы фазовые диаграммы: PbTe - In_2Te_3 , PbTe - Ga_2Te_3 , $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ - $\text{CaIn}_6\text{Te}_{10}$. На основе этих данных выращены нелинейные кристаллы $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ с пропусканием от ближней ИК-области до более чем 25 мкм и показано [4], что этот кристалл обладает двулучепреломлением достаточным для осуществления фазового взаимодействия. Высокий нелинейный коэффициент 51 пм/В, в сочетании с таким широким

пропусканием, может сделать его уникальным материалом для нелинейного частотного преобразования в среднем и дальнем ИК спектральных диапазонах. Он может накачиваться посредством Er^{3+} -лазерного источника, работающего в спектральном диапазоне 2.9 мкм, Cr^{2+} -лазерами в спектральном диапазоне 2.5 мкм (не имея при этом существенного двухфононного поглощения) или даже, после снижения остаточных потерь, в диапазоне вблизи 2 мкм, наподобие хорошо известных мощных Ho^{3+} - или Tm^{3+} -лазерных систем.

Работа выполняется при финансовой поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (грант 13-02-96500).

Литература

1. H.J.Deiseroth and H.D.Muller, "Structural relations in the family of nonmetallic filled β -manganese phases: the new members $\text{AGa}_6\text{Te}_{10}$ (A:Sn,Pb) and $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$,"Z. Anorg. Allg. Chem.622(3),405-410 (1996).
2. L.Kienle and H.J.Deiseroth, "SnAl₆Te₁₀, SnGa₆Te₁₀ and PbGa₆Te₁₀: superstructures, symmetry relations and structural chemistry of filled β -manganese phases,"Z.Kristallogr. 213(11), 569-574 (1998).
3. С.М.Баранец, Т.Т.Дедегкаев, Ш.М.Дугужев, В.А.Мошников, Е.Д.Туркина. Исследование системы $\text{PbTe}-\text{Ga}_2\text{Te}_3$. Изв. АН СССР. Неорган. материалы.1987. Т.23 № 7. С.1221-1224.
4. Samvel Avanesov, Valeriy Badikov, Aleksey Tyazhev, Dmitrii Badikov, Vladimir Panyutin, Georgi Marchev, Galina Shevyrdyaeva, Konstantin Mitin, Frank Noack, Polina Vinogradova, Nadezhda Schebetova, Valentin Petrov, Albert Kwasniewski. $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$: new nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1.7 to 25 μm . Optical Materials Express, Vol. 1, Issue 7, pp. 1286-1291 (2011). <http://dx.doi.org/10.1364/OME.1.001286>

РАСЧЕТ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОГО ГЕНЕРАТОРА 2-Й ГАРМОНИКИ CO₂ – ЛАЗЕРА НА КРИСТАЛЛАХ ТЕЛЛУРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕПЛОТВОДОВ ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Крымский М.И.¹, Митин К.В.¹, Роголин В.Е.¹,
Аранчий С.М.¹, Парамонов Д.С.²

¹ ОАО «НЦЛСК «Астрофизика», 125424, Москва, Волоколамское ш., д. 95

² ГОУ ВПО МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская область,
Институтский пер., 9
v-rogalin@mail.ru

В современной лазерной технике существует дефицит источников излучения для применения в окне прозрачности атмосферы (3 – 5 мкм).

Мы проанализировали возможность улучшения параметров генератора второй гармоники (ГВГ) излучения CO₂ – лазера на основе монокристалла теллура путём применения принудительного охлаждения с использованием алмазных теплоотводов (теплопроводность в 5 раз больше, чем у меди).

CO₂ – лазеры способны генерировать непрерывное, импульсное и частотно-импульсное излучение со средней мощностью до 1 МВт [1]. Они отличаются высоким КПД (до 20%), направленностью, монохроматичностью и сравнительной простотой в производстве и эксплуатации.

Для ГВГ монокристалл теллура интересен благодаря его электрооптическим и пьезооптическим характеристикам, прозрачности в диапазоне 5 – 20 мкм, необычно высокому двулучепреломлению на 10 мкм ($n_o = 4,8$, $n_e = 6,2$) [2].

Теллур – полупроводник, и поэтому поглощение в нём экспоненциально зависит от температуры, что ограничивает эффективность ГВГ.

Применение пластин поликристаллического алмаза (ПА) в системах охлаждения повышает надежность устройства, позволяет увеличить подводимую, а, следовательно, и выходную мощность, поднять КПД [3].

Благодаря успехам в получении ПА методом газофазного химического осаждения стало возможно их использование в различных наукоёмких областях техники, в том числе и для охлаждения силовой оптики [4], что позволяет существенно увеличить мощность лазеров и улучшить расходимость излучения.

Мы провели численный анализ работы ГВГ на теллуре с использованием теплоотводов из ПА.

Для проведения моделирования использовалась модифицированная для данной работы программа, описанная в [5]. Результаты работы программы были обработаны при помощи пакета OriginLab.

Рассмотрим процесс теплопереноса в трёхслойной конструкции, (алмаз-теллур-алмаз) с источником тепла в кристалле теллура.

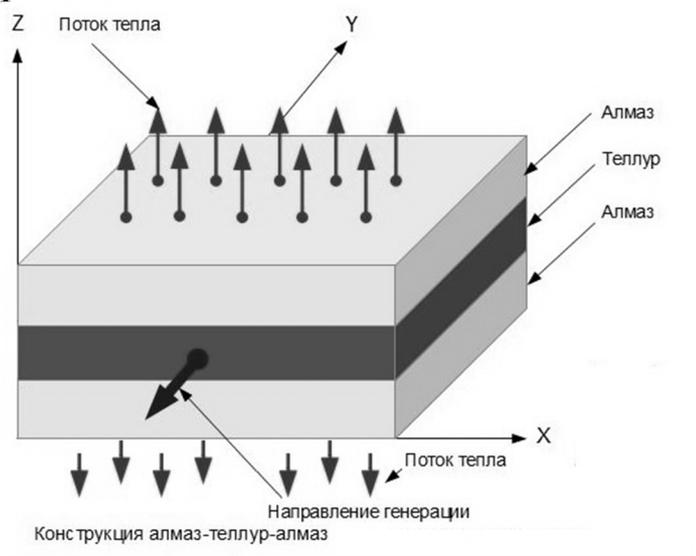


Рисунок 1. Принципиальная схема устройства

Пластина теллура находится между двух алмазных пластин. Границы раздела алмаз-теллур являются адиабатическими, а к вертикальным границам применены конвективные граничные условия с температурами окружающей среды. В пластине теллура за счет поглощения энергии излучения лазера выделяется тепло, которое моделируется внутренними источниками. В алмазе внутренних источников тепла нет.

Параметры системы:

Температура окружающей среды, начальная температура $T_0=300\text{ K}$

Мощность накачки $P = 9\text{ Вт}$

Теплопроводность алмаза $\lambda_1, = 2000\text{ Вт/м}\times\text{K}$

Теплопроводность теллура $\lambda_2, = 14\text{ Вт/м}\times\text{K}$

Теплоемкость алмаза $c_1 = 520\text{ Дж/кг}\times\text{K}$

Теплоемкость теллура $c_2 = 204\text{ Дж/кг}\times\text{K}$

Плотность алмаза $\rho_1 = 3515\text{ кг/м}^3$

Плотность теллура $\rho_2 = 6225\text{ кг/м}^3$

Размеры пластины теллура $0,02\times 0,02\times 0,01\text{ м}^3$

Размеры пластины алмаза $0,02\times 0,01\times 0,01\text{ м}^3$

Диаметр луча $W_0 = 0,0015\text{ м}$

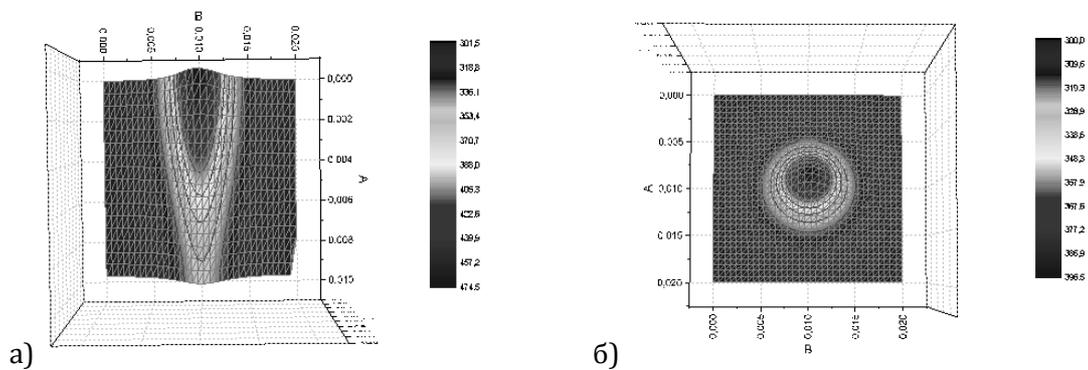


Рисунок 2. Распределение температуры для Гауссовского луча в теллуриде без использования теплопроводов: а) Сечение по оси X б) Сечение по оси Y

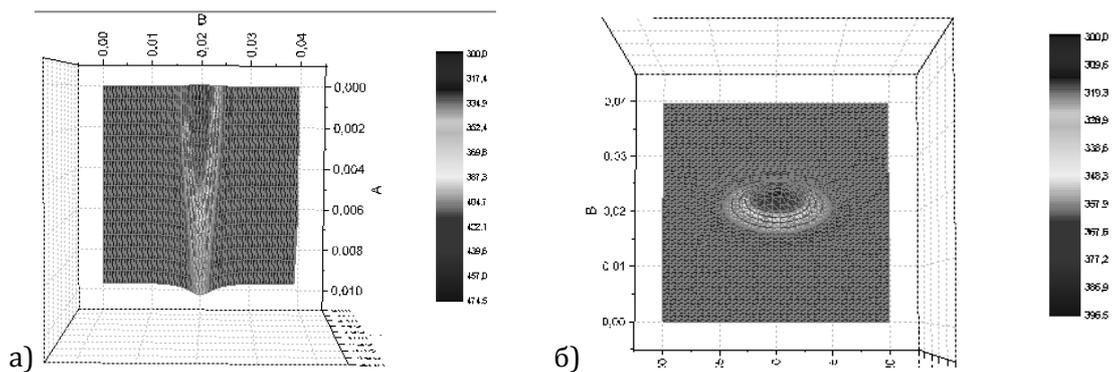


Рисунок 3. Распределение температуры для Гауссовского луча в конструкции алмаз-теллуриде-алмаз: а) Сечение по оси X б) Сечение по оси Y

Из рисунков 2 и 3 видно, что при заданном режиме работы нет существенной выгоды от использования алмазного

охлаждения, этот эффект можно объяснить большой апертурой выбранного кристалла, малыми размерами светового луча, низкой теплопроводностью теллура.

Для снижения градиента температуры в кристалле желательно создать прямоугольный профиль распределения интенсивности излучения. Этого можно добиться, применяя дифракционные фокусаторы [6]. Рассмотрим фокусаторы, преобразующие гауссовский луч в прямоугольник (рисунки 4, 5).

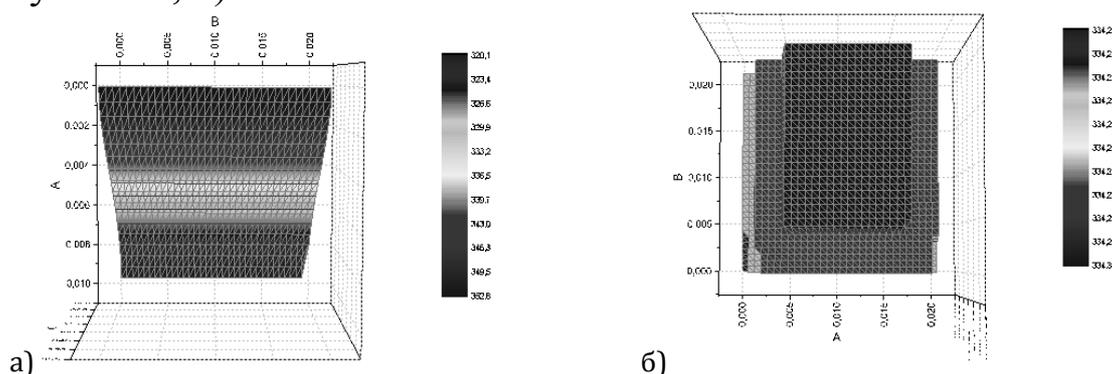


Рисунок 4. Распределение температуры в теллуре без использования теплопроводов: а) Сечение по оси X б) Сечение по оси Y

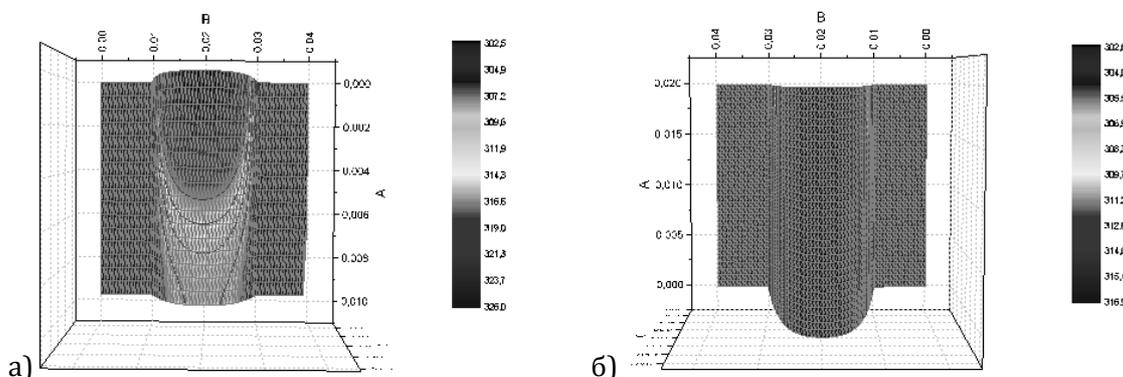


Рисунок 5. Распределение температуры в конструкции алмаз-теллура-алмаз: а) Сечение по оси X б) Сечение по оси Y

Используя дифракционный фокусатор, получаем однородное температурное поле и минимальное значение тепловой расстройки и, как следствие, выше эффективность ГВГ.

Оценим эффективность ГВГ с учетом поглощения и расстройки угла синхронизма.

Введем коэффициенты нелинейной связи и определим их значения для теллура:

$$\sigma_1 = \frac{2\pi k \chi(\omega)}{n^2(\omega)}, \quad (1)$$

$$\sigma_2 = \frac{\pi K \chi(2\omega)}{n^2(2\omega)}, \quad (2)$$

При наличии волновой расстройки в приближении заданного поля основного излучения амплитуда второй гармоники:

$$A_2(z) = -i\sigma_2 A_1^2 z e^{\frac{i\Delta k z}{2}} \operatorname{sinc}\left(\frac{i\Delta k z}{2}\right), \quad (3)$$

$$I = \frac{nc}{8\pi} |AA^*|, \quad (4)$$

При учете поглощения амплитуда второй гармоники:

$$A_2(z) = -i\sigma_2 A_1^2 \xi e^{\frac{i\Delta k \xi}{2}} \operatorname{sinc}\left(\frac{i\Delta k \xi}{2}\right), \quad (5)$$

где

$$\xi = \frac{[1 - \exp(-\delta z)]}{\delta}, \quad (6)$$

Следовательно, интенсивность ГВГ:

$$I_2 = \sigma_2^2 I_1^2 \xi^2 \operatorname{sinc}^2\left(\frac{\Delta k \xi}{2}\right),$$

$\eta = I_2/I_1 = \sigma_2^2 I_1 \xi^2 \operatorname{sinc}^2\left(\frac{\Delta k \xi}{2}\right)$ эффективность преобразования.

Тогда интенсивность:

$$I_0 = I/(\pi W_0^2) \text{ – для гауссовского пучка,}$$

$$I_0 = I/(a * c) \text{ – для прямоугольного.}$$

Проведем расчет эффективности ГВГ для теллура.

В таблице 2 приведены рассчитанные значения мощности и эффективности ГВГ (температурная зависимость коэффициентов поглощения теллура взята из [7]).

Таблица 2. Результаты моделирования

Кристалл теллура	Мощность накачки, Вт	Мощность ГВГ, Вт	Коэффициент преобразования, %
Гауссовский луч, без охлаждения	9	$1,7 \times 10^{-2}$	0,28
Прямоугольный луч, без охлаждения	9	$3,7 \times 10^{-2}$	0,51
Гауссовский луч, с охлаждением	9	$2,7 \times 10^{-2}$	0,32
Прямоугольный луч, с охлаждением	9	$4,5 \times 10^{-2}$	0,57

Заключение

Применение дифракционного фокусатора, создающего равномерное распределение интенсивности излучения в нелинейной среде позволяет существенно повысить эффективность при ГВГ.

Использование алмазных теплоотводов позволяет уменьшить градиент температур в нелинейном кристалле, что уменьшает фазовые искажения преобразованного излучения, при этом так же увеличивается эффективность преобразования за счет уменьшения фазовой расстройки.

Список литературы

1. Бабаев И.К., Синайский В.В., Финогенов А.И. «Мощные CO₂ – и СО – лазеры» в н. – техн. сб. Лазерные и оптические системы. -М.: ГНЦ НПО Астрофизика, 1994, с. 64-71.
2. С. К. N. Patel. «Efficient phase-matched harmonic generation in tellurium with a CO₂ laser at 10.6 μ», Physical review letters, 27, December 1965, p. 1027-1030.
3. Валуев В.В., Васильев А.П., Дроздов В.Н., Козлов В.Н., Конов В.И., Попович А.Ф., Пятаков В.М., Ральченко В.Г., Рогалин В.Е. «Реализация согласованных СВЧ нагрузок с большой мощностью рассеяния (500 Вт и более) на теплоотводах из поликристаллических алмазов», Научный вестник МИРЭА, № 2 (5), 2008, с. 4 – 10.
4. Рогалин В.Е., Ашкинази Е.Е., Попович А.Ф., Ральченко В.Г., Конов В.И. Аранчий С.М., Рузин М.В., Успенский С.А. «Стойкость алмазной оптики в

луче мощного волоконного лазера», Материалы электронной техники №3, 2011, с. 41 – 44.

5. Крымский М.И., Роголин В.Е., Аранчий С.М., Рогожин М.В. «Пути повышения эффективности дискового лазера за счет использования алмазных теплоотводов», (в наст. сб.).

6. Голуб М.А., Досколович Л.Л., Казанский Н.Л., Сисакян И.Н., Сойфер В.А., Харитонов С.И. «Вычислительный эксперимент с фокусатором Гауссова пучка в прямоугольник с постоянной интенсивностью», Компьютерная оптика, т. 7, 1990, с.42-49.

7. Киреев. П.С. «Физика полупроводников», Высшая школа, 1975 г. 504 с.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДИСКОВОГО ЛАЗЕРА ЗА СЧЕТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛМАЗНЫХ ТЕПЛОТВОДОВ

Крымский М.И.¹, Роголин В.Е.¹, Аранчий С.М.¹, Рогожин М.В.²

¹ ОАО «НЦЛСК «Астрофизика», 125424, Москва, Волоколамское ш., д. 95

² ГОУ ВПО МФТИ, 141700, Долгопрудный, Московская область, Институтский пер., 9

Одним из важнейших факторов, ограничивающих мощность твердотельных лазеров (ТТЛ) с диодной накачкой, является способность отводить тепло, выделяющееся в активной среде при поглощении излучения. Часть излучения диодов (обычно менее 40%) преобразуется в излучение ТТЛ, остальная энергия выделяется в активном элементе в виде тепла, снижая эффективность лазера. Неравномерное распределение температуры в активном элементе, усугублённое неэффективной системой охлаждения, приводит к нежелательным термооптическим эффектам, крайне негативно влияющим на качество излучения. Градиент температуры в активной среде приводит к появлению значительных внутренних напряжений, также ведущих к искажению пучка и даже разрушению кристалла. Разработка эффективных систем охлаждения, таким образом, необходима как для повышения максимальной мощности лазера, так и для улучшения качества излучения.

Тонкие пластинки из поликристаллических алмазов (ПА) широко используются в силовой электронике в качестве теплоотводов [1]. Алмаз обладает исключительными теплопроводящими свойствами, в 5 раз лучше меди и превосходя сапфир на 2 порядка [2,3]. Даже очень тонкая пластинка (~ 0,5 мм) эффективно отводит тепло от ее центра к краям, охлаждаемым водой. Современные технологии позволяют получать оптически обработанные прозрачные пластины ПА и привести их в плотный контакт с активным элементом [4].

В таблице 1 приведены основные параметры для ПА, меди, сапфира и для активных сред: Nd:YAG и Nd:YVO₄.

Таблица 1. Оптические и теплофизические свойства материалов [5]

Материал	Показатель преломления, n	Коэффициент теплопроводности, (Вт/м×К)	dn/dT , (К ⁻¹)
ПА	2,38 – 2,42 (400 нм – 10 мм)	1900 – 2200 (300 К) 1500 – 1600 (425 К)	$1,5 \cdot 10^{-5}$ (373 К)
Сапфир	1,76 (820 нм)	18,7 – 20,2 (310 К)	$1,3 \cdot 10^{-5}$ (300 К)
Медь	-	379 – 386 (173 – 273 К)	-
Nd:YAG	1,82 (808 нм)	10,5 – 14 (293 – 373 К)	$7,3 \cdot 10^{-6}$
Nd:YVO ₄	$n_o = 1,97$, $n_e = 2,19$ (808 нм)	5,1 – 5,2 (300 К)	$8,5 \cdot 10^{-6}$ (ось a) $2,9 \cdot 10^{-6}$ (ось c)

В работе был проведен анализ дискового лазера с диодной накачкой гауссовым пучком с двумя охлаждаемыми теплоотводами, находящимися в плотном оптическом контакте с активной средой.

Для численного эксперимента была разработана программа на языке C, моделирующая распределение температур. Программа может быть использована в качестве инструмента для моделирования термооптических свойств проектируемых дисковых лазеров с различными активными средами, геометрическими размерами и мощностями накачки, а также для сравнения эффективности различных теплоотводящих подложек. На вход программы подаются геометрические размеры дисков, их физические характеристики (плотность, удельная теплоемкость и теплопроводность), мощность накачки и др. На выходе программа выдает двумерный массив значения температуры в соответствующих точках диска.

Нами проведен расчёт сравнения теплоотводящей способности сапфира и ПА. В таблице 2 приведены параметры сапфира и алмаза, использованные при расчёте.

Таблица 2. Физические свойства сапфира и алмаза []

	Сапфир	Алмаз
Плотность, кг/м ³	3980	3515
Удельная теплоемкость, Дж/кг×К	750	520
Теплопроводность, Вт/м×К	40	2000

Параметры лазера, использованные при расчёте: мощность накачки $P = 100$ Вт, диаметр дисков $d = 8$ мм, толщина активной среды $h_2 = 2$ мм, толщина теплоотводов $h_1 = h_3 = 1$ мм, тип активной среды Nd:YAG.

Результаты расчета программы были обработаны при помощи пакета OriginLab. На рисунках 1 – 4 представлены полученные распределения температур, а также температурные профили активных элементов с сапфировыми и алмазными теплоотводами.

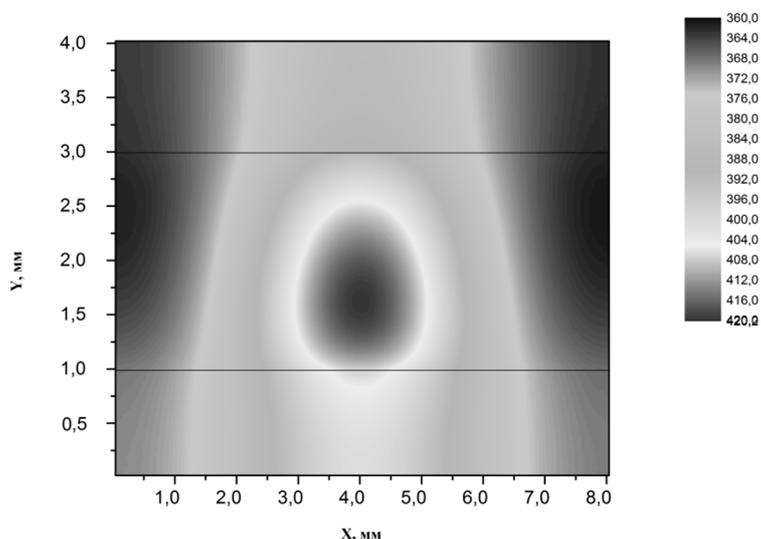


Рисунок 1. Распределение температуры в активном элементе с сапфировыми теплоотводами при мощности накачки 100 Вт

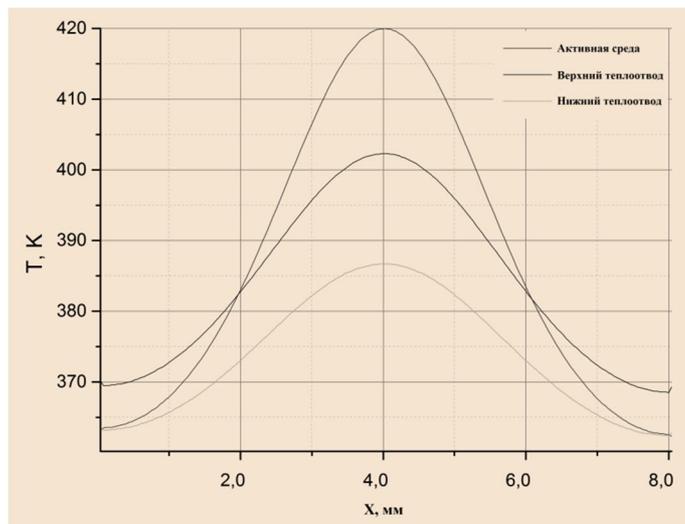


Рисунок 2. Температурный профиль в активном элементе с сапфировыми теплоотводами при мощности накачки 100 Вт

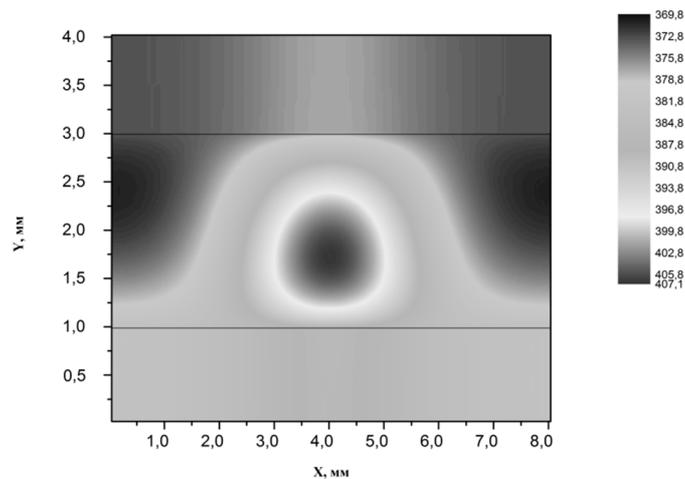


Рисунок 3. Распределение температуры в активном элементе с алмазными теплоотводами при мощности накачки 100 Вт

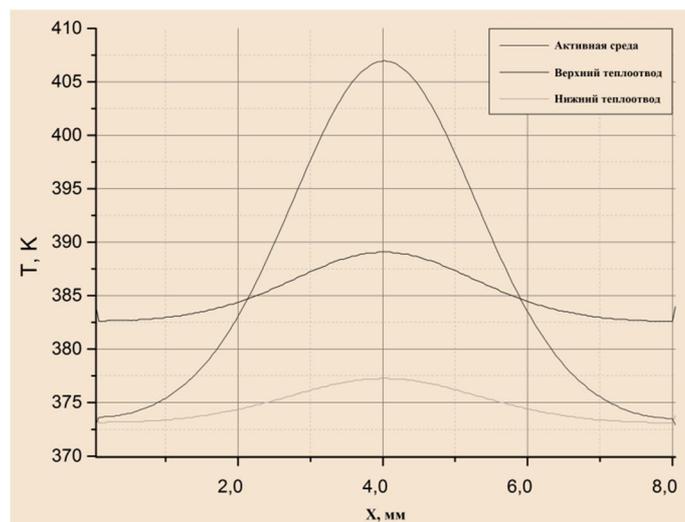


Рисунок 4. Температурный профиль в активном элементе с алмазными теплоотводами при мощности накачки 100 Вт

На рисунках 1 – 4 видно, что температурный градиент в радиальном направлении в алмазных теплоотводах пренебрежимо мал по сравнению с аналогичным градиентом в подложках из сапфира. При использовании ПА максимум температуры достигается лишь чуть ниже ($Y = 1,75$ мм) средней линии активной среды ($Y = 2$ мм), несмотря на то, что диссипирующая мощность экспоненциально уменьшается с ростом Y (Рис. 3). Это объясняется высокой теплоотводящей способностью подложек из ПА. В таблице 3 приведены основные результаты расчета температурного градиента в лазерах с сапфировыми и алмазными теплоотводами.

Таблица 3. Результаты расчета

	Сапфир	Алмаз
Максимальная температура в активной среде, К	420	407
Максимальная разность температур в активной среде, К	57,2	33,4
Максимальная разность температур в верхнем теплоотводе, К	24,3	4,1
Максимальная разность температур в нижнем теплоотводе, К	33,6	6,4

Выводы

Разработана методика численного расчета и создана программа, моделирующая температурное распределение в активном элементе дискового лазера.

Максимальная разность температур в активном элементе, охлаждаемом алмазными теплоотводами на 70% ниже, чем при использовании теплоотводов из сапфира.

Список литературы

1. Рогалин В.Е., Аранчий С.М. «Поликристаллические алмазы; новые перспективы силовой оптики и электроники», «Интеграл», 2012 г., № 5 (67), с. 7 – 9.
2. Рогалин В.Е. «Поликристаллические алмазы – новый конструкционный материал для силовой оптики и электроники». Материалы конференции V Международного форума «Лазерные и оптические системы и технологии», с. 12 – 18, Москва, ВВЦ, 2009 г.
3. Ральченко В.Г., Конов В. И. «CVD-алмазы: применение в электронике», Электроника: наука, технология, бизнес. 2007, №4, с. 58 – 67.
4. H. P. Chou, I. Sadovnik, E. J. Tammaro, Yu-Lin Wang. «Thermo-Mechanical and Optical Analysis and Modeling for a Diamond-Cooled Solid-State Nd:YAG Laser», Proc. of SPIE Vol. 6216 62160E, 15 p.
5. Y. Tzuk, A. Tal, Sh. Goldring, Y. Glick, E. Lebiush, R. Lavi. «Diamondcooling of high power diode pumped Nd:YVO₄ and Nd:YAG lasers», Proc. of SPIE Vol. 5792, p. 61-75.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Аванесов С.А.</i>	214	<i>Исаев В.А.</i>	195,212
<i>Авдеев А.В.</i>	107	<i>Казарян М.К.</i>	80
<i>Аветисян Ю.А.</i>	15,19	<i>Какагасанов М.Г.</i>	23
<i>Алиев А.Р.</i>	23	<i>Клименко В.А.</i>	200
<i>Аранчий С.М.</i>	219,226	<i>Коваленко М.С.</i>	27
<i>Артемов В.С.</i>	37	<i>Козлова А.П.</i>	195
<i>Артёмов М.Ю.</i>	5,9	<i>Козлова Н.С.</i>	197
<i>Асатрян Г.Р.</i>	50,54,58	<i>Колеров А.Н.</i>	70,181
<i>Атаев М.Б.</i>	23	<i>Копылов Ю. Л.</i>	172
<i>Ахмедов И.Р.</i>	23	<i>Кравченко В. Б.</i>	172
<i>Бадиков В.В.</i>	50,214	<i>Крамущенко Д.Д.</i>	50
<i>Бадиков Д.В.</i>	214	<i>Крымский М.И.</i>	219,226
<i>Богатов Н.М.</i>	27	<i>Лавриков А.С.</i>	37
<i>Болдырев К.Н.</i>	35	<i>Лебедев А.В.</i>	195,212
<i>Большухин В.А.</i>	98,102	<i>Ли Л.Е.</i>	37
<i>Брюханов В.В.</i>	62,66	<i>Личманова В.Н.</i>	98,102
<i>Быкова М.Б.</i>	195	<i>Луценко Е.В.</i>	42
<i>Важенин В.А.</i>	5,9	<i>Магарян К.А.</i>	84
<i>Васильев Н.А.</i>	15	<i>Мальцев А.С.</i>	141,149,156,159
<i>Васильева И.А.</i>	84	<i>Марченко Д.В.</i>	112
<i>Васильченко А.А.</i>	190	<i>Митин К.В.</i>	195,219
<i>Векшин М.М.</i>	90,138	<i>Новикова Н.Н.</i>	47
<i>Гайнутдинов О.Р.</i>	112	<i>Онищук С.А.</i>	207
<i>Гафуров М.М.</i>	23	<i>Панютин В.Л.</i>	214
<i>Глушков Н.А.</i>	130	<i>Парамонов Д.С.</i>	219
<i>Гореева Ж.А.</i>	195	<i>Переудина Ю.В.</i>	112
<i>Грабов В.М.</i>	141	<i>Петров В.</i>	214
<i>Гук А.С.</i>	80	<i>Петросян А.Г.</i>	54
<i>Демидов А.А.</i>	35	<i>Петрухин Г.Д.</i>	165
<i>Дерябин М.И.</i>	112	<i>Плаутский П.Г.</i>	195,212
<i>Добрецова Е.А.</i>	35	<i>Потапов А.П.</i>	5,9
<i>Евстигнеев В.Л.</i>	80,195,212	<i>Пухов К.К.</i>	134
<i>Евстигнеева Т.Л.</i>	212	<i>Рабаданов К.Ш.</i>	23
<i>Ермохин Д.А.</i>	190	<i>Рогалин В.Е.</i>	219,226
<i>Игнатьев Б.В.</i>	170	<i>Рогожин М.В.</i>	226

<i>Секацкий С.К.</i>	134
<i>Селина Н.В.</i>	90,138
<i>Скачедуб А.В.</i>	200
<i>Скачков А.Ф.</i>	94
<i>Слежкин В.А.</i>	62,66
<i>Социн Н.П.</i>	98,102
<i>Сураева Е.Ю.</i>	107,112,117
<i>Талалаев М.С.</i>	80
<i>Тихомирова Н.С.</i>	66
<i>Тищенко А.Б.</i>	107
<i>Третьяк Д.Н.</i>	125
<i>Трифонов Е.Д.</i>	15
<i>Тумаев Е.Н.</i>	94,125,190
<i>Тучин В.В.</i>	19
<i>Федянин В.В.</i>	84
<i>Финтисова А.А.</i>	214
<i>Фокин А.В.</i>	5,9
<i>Храмцов В.А.</i>	50
<i>Цибульникова А.В.</i>	62
<i>Чижииков В.И.</i>	214
<i>Чукалина Е.П.</i>	3
<i>Шакуров Г.С.</i>	54,58
<i>Шевырдяева Г.С.</i>	214
<i>Шеина С.Г.</i>	214
<i>Яковенко Н.А.</i>	138
<i>Яковлев В.А.</i>	47
<i>Якунин А.Н.</i>	19

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XIX Всероссийской конференции,
г. Краснодар, 29 сентября– 5 октября 2013 г.

Научный редактор – В.А. Исаев

Публикуется в авторской редакции
