

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИКЕ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
АКАДЕМИЯ ИНЖЕНЕРНЫХ НАУК ИМ. А.М. ПРОХОРОВА
ФГБОУ ВПО «КУБАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
НОЦ КУБГУ «ТЕХНОЛОГИИ МАТЕРИАЛОВ КВАНТОВОЙ И
ОПТИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ»

XXI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы конференции

Краснодар 2015

УДК 538.9
ББК 22.34
О-627

Организационный комитет:

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

Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXI Всероссийской научной конференции (13-19 сентября 2015 г., Краснодар): Кубанский гос. ун-т. - Краснодар, 2015. - 320 с.

Настоящее издание содержит материалы XXI 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.

В статьях сохранен авторский стиль изложения.

Конференция проводится при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, ООО НПЦ «ЭЛС-94» (г. Москва).

Материалы публикуются по решению Ученого совета физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»

УДК 538.9
ББК 22.34

ISBN 978-5-9904835-6-9

©Физико-технический факультет
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
университет», 2015

АНАЛИЗ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ В НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ InAs-QD/GaAs МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ

С.Н. Чеботарев, М.Л. Лунина

Южный научный центр РАН, Россия
344006, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41
e-mail: chebotarev.sergei@gmail.com

Наноструктуры с пространственным ограничением транспорта носителей заряда представляют интерес ввиду значительного потенциала их применения в оптоэлектронных устройствах: светодиодах, лазерах и фотоэлектрических преобразователях [1]. В гетероструктурах с квантовыми точками из-за различий постоянных кристаллической решетки образуется внутреннее поле упругих напряжений. Важность исследования влияния таких напряжений обусловлена следующими причинами. Во-первых, изменение элементарной ячейки вызывает смещение положений экстремумов зоны Бриллюэна. Во-вторых, искажение формы элементарной ячейки обуславливает расщепление вырожденных ветвей дисперсии. В-третьих, напряжения могут приводить к появлению электрического поля из-за пьезоэффекта.

Цель данной работы заключается в развитии аналитического подхода к расчету упругой деформации на поверхности полупространства полупроводниковой пластины с заглубленными квантовыми точками и экспериментальной проверке некоторых выводов теории на наногетероструктурах InAs-QD/GaAs.

Воспользуемся введенным в работе [2] понятием трехмерной функции Грина, заданной для полупространства, ограниченного углом $\theta \in [0, \pi]$:

$$\vec{U}(\vec{x}; \vec{d}) = \vec{U}^\infty(\vec{x}; \vec{d}) + \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi A^* G_1 A^\tau d\theta, \quad (1)$$

где A^* и A^τ – комплексно сопряженная и транспонированная собственные матрицы Штро]. Величина G_1 находится из соотношения:

$$(G_1)_{ij} = \frac{(B^{*-1}B)_{ij}}{-p_i^* x_3 + p_j d_3 - [(x_1 - d_1) \cos \theta + (x_2 - d_2) \sin \theta]}, \quad (2)$$

здесь p_j – собственные функции Штро.

Для нахождения упругих напряжений, вызванных несоответствием параметров кристаллических решеток матричного материала и квантовой точки, необходимо найти производные трехмерной функции Грина:

$$\frac{\partial \bar{U}(\bar{x}; \bar{d})}{\partial x_j} = \frac{\partial \bar{U}^\infty(\bar{x}; \bar{d})}{\partial x_j} - \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\pi A^* G_2 \langle g_j \rangle A^T d\theta, \quad (3)$$

Компоненты G_2 находим из:

$$(G_2)_{ij} = \frac{(B^{*-1}B)_{ij}}{\{-p_i^* x_3 + p_j d_3 - [(x_1 - d_1) \cos \theta + (x_2 - d_2) \sin \theta]\}^2}, \quad (4)$$

$$\langle g_1 \rangle = \text{diag}[\cos \theta, \cos \theta, \cos \theta]$$

$$\langle g_2 \rangle = \text{diag}[\sin \theta, \sin \theta, \sin \theta],$$

$$\langle g_3 \rangle = \text{diag}[\bar{p}_1, \bar{p}_2, \bar{p}_3]$$

Предположим, что квантовую точку любой формы можно аппроксимировать конечным числом плоских треугольников, тогда:

$$u_k(\bar{d}) = \frac{1}{2\pi^2} C_{ijlm} \gamma_{lm}^* n_i \int_0^\pi \left[\int_{\Delta} G_1 d\Delta(\bar{x}) \right] A^T d\theta, \quad (5)$$

Для интегрирования (5) достаточно найти:

$$F_1(d_j, \theta) = \frac{1}{f_1} \left[\frac{f_1 l_2 + f_3}{f_2 - f_1 l_2 / h} \ln \left(\frac{f_2 h + f_3}{f_1 l_2 + f_3} \right) - \frac{-f_1 l_1 + f_3}{f_2 + f_1 l_1 / h} \ln \left(\frac{f_2 h + f_3}{-f_1 l_1 + f_3} \right) \right], \quad (6)$$

$$F_2(d_j, \theta) = \frac{1}{f_1} \left[\frac{1}{f_2 + f_1 l_1 / h} \ln \left(\frac{f_2 h + f_3}{-f_1 l_1 + f_3} \right) - \frac{1}{f_2 - f_1 l_2 / h} \ln \left(\frac{f_2 h + f_3}{f_1 l_2 + f_3} \right) \right].$$

Подставляя полученные соотношения в (5) и интегрируя внутри угла $\theta \in [0, \pi]$ можно рассчитать деформацию в любой точке полупространства.

Получение экспериментальных образцов осуществляли методом ионно-лучевой кристаллизации [3-4]. На подложку GaAs(001) при температуре 580 °С наносился 0,5 мкм буферный слой GaAs. Самоорганизованный рост массива КТ осуществлялся из распыленного потока InAs при температуре подложки 480 °С со скоростью 0,2 МС/с. Толщина InAs «квазислоя» равнялась 2,5

нм. Прерывание процесса роста осуществлялось стоп-экраном. Затем на полученный слой InAs квантовых точек при температуре 450 °С со скоростью 0,1 МС/с наносился покровный слой GaAs разной толщины. В результате были получены три образца ($S1$, $S2$, $S3$) с толщинами покровного слоя (или иначе глубиной залегания квантовых точек) 10, 20 и 50 нм соответственно.

Исследование морфологии поверхности образцов проводилось на атомно-силовом микроскопе Solver NV по методике [5]. Изучение смачивающих слоев и отдельных квантовых точек проводили на просвечивающем электронном микроскопе Tescan G2 Spirit. Спектры комбинационного рассеяния измеряли на InVia Raman спектрометре.

Для расчетов выбирались квантовые точки трех различных геометрических конфигураций: в виде прямоугольного параллелепипеда, в форме усеченной пирамиды и пирамидальные. Проведенные нами расчеты показали, что форма квантовых точек влияет на профиль распределения энергии деформации на поверхности полупроводникового полупространства. Для квантовых точек в форме прямоугольного параллелепипеда и усеченной пирамиды характерно квадратное распределение эквивалентных линий. Пирамидальные квантовые точки образуют круговые эквивалентные линии. Установлено также, что заглубливание квантовых точек, приводит к изменению картины распределения эквивалентных линий – от квадратного к круговому. Кроме того, при больших глубинах залегания наблюдается заметная релаксация механических напряжений.

Для экспериментального подтверждения проведенных расчетов использовались образцы InAs-QD/GaAs(001), выращенные методом ионно-лучевой кристаллизации. К сожалению, прямые методы измерения упругой деформации на поверхности полупроводниковых гетероструктур с внедренными квантовыми точками отсутствуют. Качественно о наличии упругих деформаций можно судить по сдвигу LO -пиков на спектрах комбинационного рассеяния. Однако, для таких измерений необходимы образцы с покровным слоем не несколько

нанометров, а несколько десятков нанометров. Поэтому были выращены образцы с глубиной залегания КТ от 10 до 50 нм.

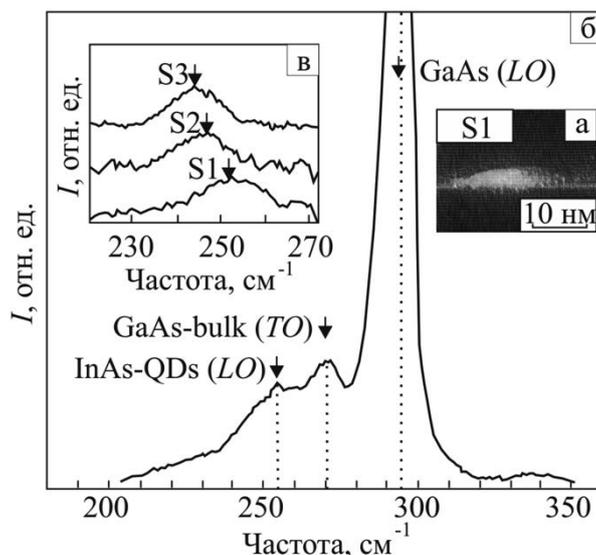


Рис. 1. ПЭМ-изображение КТ для образца *S1* (а); спектр комбинационного рассеяния образца *S1* (б); фоновые спектры образцов *S1*, *S2*, *S3* с различной глубиной залегания КТ (в)

Из рисунка 1,а видно, что усредненная высота КТ составляет 4 нм. Рис. 1,б отражает спектр комбинационного рассеяния образца *S1*. Наблюдается интенсивный пик при 295 см^{-2} , обусловленный рассеянием *LO* фононов подложки GaAs при $x(yz)\bar{x}$ поляризации. Слабый пик при 270 см^{-2} отвечает рассеянию на *TO* фононах GaAs. Правее при 254 см^{-2} различим пик комбинационного рассеяния на КТ InAs. На рис. 1,в приведены спектры комбинационного рассеяния для образцов *S1*, *S2* и *S3*, с разной глубиной залегания квантовых точек. Смещение пиков обусловлено уменьшением упругих напряжений в слоях с квантовыми точками. Увеличение глубины залегания приводит к тому, что пики дрейфуют к *LO* фонonному рассеянию на недеформированном монокристаллическом арсениде индия при 242 см^{-2} . Данные комбинационного рассеяния хорошо коррелируют с результатами разработанной математической модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-08263-а).

Литература

1. A. Luque, A. Marti, C. Stanley // Nature Photonics 6, 146 (2012).
2. E. Pan // Journal of Applied Mechanics 70, 101 (2003).
3. S.N. Chebotarev, A.S. Pashchenko, L.S. Lunin et al. // Technical Physics Letters 39, 726 (2013).
4. S.N. Chebotarev, A.S. Pashchenko, A. Williamson et al. // Technical Physics Letters 41, 661 (2015).
5. V.N. Lozovskii, S.N. Chebotarev, V.A. Irkha et al. // Technical Physics Letters 35, 737 (2010).

ЛАТЕРАЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ InAs/GaAs

А.С.Пашенко, Л.С.Лунин

*Южный научный центр Российской академии наук,
Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Чехова 41
as.pashchenko@gmail.com*

Исследован транспорт носителей заряда в многослойных гетероструктурах InAs/GaAs, полученных ионно-лучевой кристаллизацией. Установлено, что при 300 К доминирующими механизмами транспорта носителей из квантовых точек являются термоэлектронная эмиссия и туннелирование, стимулированное внешним электрическим полем. При температуре 90 К и прямом смещении менее 0,25 В преобладает фоновый дрейфовый ток. Область смещения выше 1 В характеризуется туннельным током, стимулированным внешним электрическим полем. Узкий пик фотолюминесценции 1,18 эВ ($T = 90$ К) на половине максимума свидетельствует о межзонной рекомбинации через основные состояния в КТ InAs. Незначительные пики 1,23 и 1,29 эВ соответствуют слабой рекомбинации через возбужденные состояния квантовых точек.

Исследование гетероструктур на основе соединений III-V группы для ИК-фотодетекторов с квантовыми точками (QDIP) стало особенно актуальным с развитием перспективного направления многоцветных фотодетекторов ("multicolor photodetectors") [1]. Все классы гетероструктур для среднего и дальнего ИК диапазона эффективно работают только при низких температурах (< 77 К). Это диктует ограничения по областям применения и конструкциям устройств [2]. Для поиска способов повышения рабочей температуры QDIP были выполнены исследования транспорта носителей заряда в них [3, 4].

В настоящей работе для получения гетероструктур с квантовыми точками (КТ) использована ионно-лучевая кристаллизация (ИЛК) [5-9]. Цель работы заключалась в получении многослойной гетероструктуры InAs/GaAs методом ИЛК и определении механизмов транспорта носителей заряда при различных температурах.

Для проведения экспериментов была изготовлена гетероструктура $n\text{-GaAs}/n^+\text{-Al}_{0,35}\text{Ga}_{0,65}\text{As}/i\text{-GaAs}/3\text{-InAs-КТ}/i\text{-GaAs}/n\text{-GaAs}/\text{GaAs(SI)}$ (рис.1).

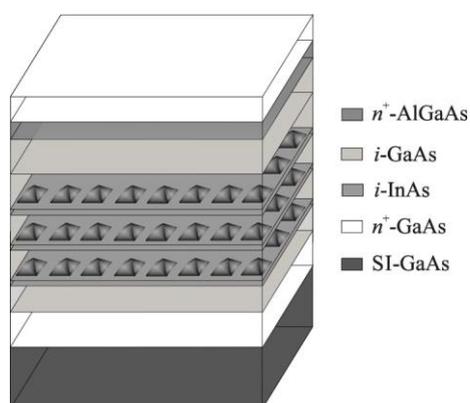


Рис. 1. Конструкция выращенной многослойной гетероструктуры InAs/GaAs с 3 слоями КТ.

Темновые вольт-амперные характеристики (ВАХ) экспериментального образца исследовались на измерителе иммитанса Е7-20 с приставкой УП-1. Результаты измерений темновых ВАХ приведены на рис. 2.

ВАХ при 300 К и 90 К имеют существенные различия. Наблюдается слабая асимметрия кривых при прямом и обратном

напряжениях смещения. Рассмотрим ветвь ВАХ при прямом смещении и температуре 90 К (сплошная линия на рис. 2). Мы считаем, что встроенный потенциал, образованный на границах нелегированных областей (барьерного слоя и КТ) создает электростатическое поле высокой напряженности $\sim 10^2$ - 10^3 В/см. Наличие на границе дефектов роста будет увеличивать электростатическое поле. Поэтому даже при малом напряжении смещения (0-0.25 В) дрейф носителей из КТ InAs является доминирующим механизмом. Область смещений 0.25-1 В характеризуется насыщением дрейфа носителей и возрастанием доли туннельного тока. Дальнейшее повышение напряжения (1 - 2 В) приводит к смещению зонной энергетической диаграммы в направлении поля. В силу чего вероятность туннелирования носителя через барьерный слой *i*-GaAs (10 нм) существенно возрастает. Основным механизмом транспорта носителей из КТ InAs становится туннельный ток, стимулированный внешним электрическим полем. На рис. 2 показано, что при понижении температуры темновой ток уменьшился на 2 порядка с $1 \cdot 10^{-3}$ А до $2,5 \cdot 10^{-5}$ А.

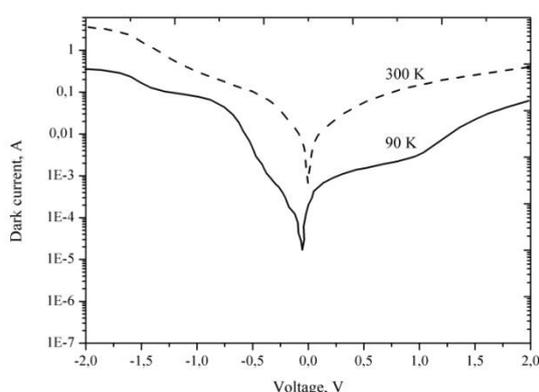


Рис. 2. Темновые ВАХ при различных температурах

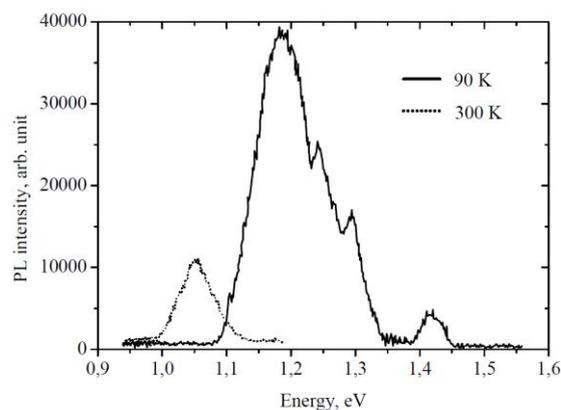


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции при различных температурах

Для выявления механизмов рекомбинации носителей заряда проведены исследования фотолюминесценции (ФЛ) при температурах 90 и 300 К. Спектры ФЛ наногетероструктур получены с помощью монохроматора МДР-204 (190-5000 нм) и германиевого фотодиода ФПУ-ФДГ (500-1600 нм), охлаждаемого

жидким азотом. Инжекционный лазер (402 нм) служил источником возбуждения. Результаты исследования ФЛ приведены на рис. 3. Спектр ФЛ при 90 К отражает основные и возбужденные состояния в КТ InAs. Узкая ширина пика 1,18 эВ на половине максимума (FWHM) излучения соответствует межзонной рекомбинации через основное состояние. Быстрое уширение пика ниже FWHM обусловлено флуктуацией размеров самоорганизованных КТ InAs. Дополнительные пики малой интенсивности 1,23 и 1,29 эВ отвечают возбужденным состояниям в КТ. Низкая интенсивность этих пиков определяется условиями возбуждения люминесценции. Фотогенерированные лазером 402 нм (~3 эВ) электроны становятся "горячими" ("hot electrons") из-за высокой энергии возбуждения. В этих условиях "горячие" электроны вынуждены термализоваться для участия в актах излучательной рекомбинации по механизму зона-зона. Очевидно, что такие процессы более длительны по времени. Слабый пик 1,42 эВ мы связываем с ФЛ в смачивающем слое InAs. Смещение максимума излучения при 300 К в область малых энергий вызвано температурной зависимостью ширины запрещенной зоны в полупроводниках.

В заключение отметим, что в многослойной гетероструктуре с КТ InAs полученной ИЛК достигнуто значение темнового тока $2,5 \cdot 10^{-5}$ А при 90 К. Основными механизмами транспорта носителей заряда являются фоновый дрейф и туннелирование, стимулированное внешним электрическим полем. При 300 К транспорт носителей определяется термоэлектронной эмиссией и туннелированием, стимулированным внешним электрическим полем. Полученные спектры ФЛ свидетельствуют о возможности использования предложенных гетероструктур для детекции ближнего и среднего ИК излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы» (соглашение о предоставлении субсидии № 14.576.21.0033, уникальный идентификатор RFMEFI57614X0033).

Литература

1. J. Phillips // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. №7. PP. 4590-4594.
2. P. Martyniuk, A. Rogalski // Progress in Quantum Electronics. 2008. V. 32. PP. 89–120.
3. N. Vukmirovic, Z. Ikonc, I. Savic, D. Indjin, P. Harrison // J. Appl. Phys. 2006. V.100. №.074502. PP.1-10.
4. M.A. Naser, M. J. Deen, D. A. Thompson // J. Appl. Phys. 2008. V.104. №014511. PP.1-11.
5. L.S. Lunin, I.A. Sysoev, D.L. Alfimova, S.N. Chebotarev, A.S. Pashchenko // Inorganic Materials. 2011. V.47. №8. PP. 816 - 818.
6. L.S. Lunin, I.A. Sysoev, D.L. Alfimova, S.N. Chebotarev, A.S. Pashchenko // Journal of Surface Investigation. 2011. V.5. №3. PP. 559 - 562.
7. Л.С. Лунин, С.Н. Чеботарев, А.С. Пашченко, М.Л. Лунина // Вестник Южного научного центра РАН. 2012. Т.8. № 2. С.9-12.
8. L.S. Lunin, S.N. Chebotarev, A.S. Pashchenko // Inorganic Materials. 2013. V. 49. №.5. PP. 435–438.
9. S.N. Chebotarev, A.S. Pashchenko, L.S. Lunin, V.A. Irkha // Technical Physics Letters. 2013. V.39. №.8. PP. 728–731.

ЭПР ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ Fe^{3+} И Gd^{3+} В ЛЕГИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ КРИСТАЛЛАХ ГАЛЛАТА ЛАНТАНА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

**В.А.Важенин¹, А.П.Потапов¹, А.В.Фокин¹,
И.Ф.Гильмутдинов², И.Р.Мухамедшин²**

¹ *Институт естественных наук Уральского федерального университета, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

² *Институт физики Казанского федерального университета, Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, 16а
(343)2616153, vladimir.vazhenin@urfu.ru*

The paramagnetic resonance of the single crystals $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ which are grown up by methods Czochralski and of crucibleless zone melting was studied.

Кристаллическая структура LaGaO_3 в орторомбической и ромбоэдрической фазах ($P_{bnm}(D_{2h}^{16}) \leftrightarrow R\bar{3}c(D_{3d}^6)$), $T_0=420\div 430$ К) имеющих структуру искаженного перовскита, была установлена авторами [1-4]. Парамагнитный резонанс монокристаллов $\text{LaGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ ($x=0.005\div 0.05$), выращенных методом Чохральского, исследованы в работах [5-8], детектированы примесные центры Gd^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{4+} , определены параметры их тонкой структуры.

Кристаллы легированного марганцем (2 мольных %) галлата лантана методом бестигельной зонной плавки с оптическим нагревом выращены в Казанском федеральном университете на ростовой установке FZ-T-4000-H-VII-VPO-PC (Crystal Systems Corp., Япония). Для роста кристаллов использовались спрессованные цилиндрические поликристаллические заготовки $\text{LaGaO}_3:\text{Mn}$, полученные твердофазным синтезом.

Рост кристаллов осуществлялся со скоростью 2 mm/h в кислородной атмосфере при давлении 5 атмосфер с использованием для нагрева четырех галогенных ламп мощностью по 1 kW. Скорости вращения верхней и нижней поликристаллических заготовок составляли 20rpm.

Экспериментальные положения рефлексов размолотых монокристаллов (дифрактометр D2 Phaser, Bruker) совпали с расчетными для галлата лантана, отсутствие дополнительных пиков говорит об отсутствии в кристаллах посторонних фаз.

В этих кристаллах в отличие от выращенных методом Чохральского не наблюдаются ЭПР спектры ионов марганца (рис. 1) даже после длительного отжига в воздухе при 1000 °C. Судя по хорошо детектируемым в высокотемпературной фазе спектрам тригональных центров Gd^{3+} (D_3) и Fe^{3+} (C_{3i}) в кристаллах присутствуют двойники (сегнетоэластические домены, см. рис. 1). В одном из образцов в пределах одного домена обнаружены два кристаллических блока (рис. 2), развернутых на $\approx 9^\circ$.

Исследование в ромбоэдрической фазе полярной угловой зависимости положений переходов центров Fe^{3+} в образцах, выращенных разными методами, позволило уточнить параметры тонкой структуры. В системе координат $\mathbf{z} \parallel \mathbf{C}_3$, $\mathbf{y} \parallel \mathbf{a}$ (\mathbf{a} – ось гексагональной системы) при $T=470$ К получены следующие величины параметров [9] тригональных центров Fe^{3+} :

$$g = 2.002(3), \quad b_{20} = 3620(5) \text{ MHz}, \quad b_{40} = -270(5) \text{ MHz} \\ b_{43} = 6100(30) \text{ MHz}, \quad c_{43} = \pm 4330(30) \text{ MHz}, \quad |b_{43}| = 7480 \text{ MHz}.(1)$$

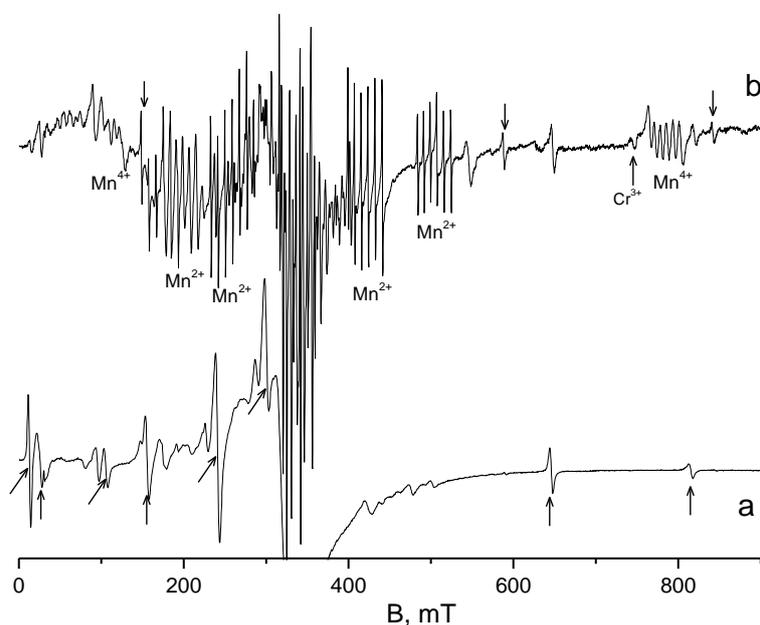


Рис. 1. ЭПР спектр галлата лантана с примесью 2% Mn в ромбоэдрической фазе при $\mathbf{V} \parallel \mathbf{C}_3$, где \mathbf{V} – индукция магнитного поля. а – образец, выращенный методом зонной плавки, б – методом Чохральского.

Верхние стрелки – переходы центров Gd^{3+} в домене с $\mathbf{C}_3 \parallel \mathbf{V}$, нижние стрелки - переходы ионов Fe^{3+} в домене с $\mathbf{C}_3 \parallel \mathbf{V}$, наклонные стрелки - переходы ионов Fe^{3+} , локализованных в иных доменах.

Двойные знаки параметра c_{43} соответствуют двум магнитно неэквивалентным центрам Fe^{3+} , локализованным в позициях галлия, связанных операцией отражения в плоскости $\perp \mathbf{a}$ или поворотом \mathbf{C}_2 вокруг оси \mathbf{a} . В системах координат, повернутых вокруг \mathbf{C}_3 на произвольный угол, связь тригональных

параметров спиновых гамильтонианов магнитно неэквивалентных центров заметно сложнее.

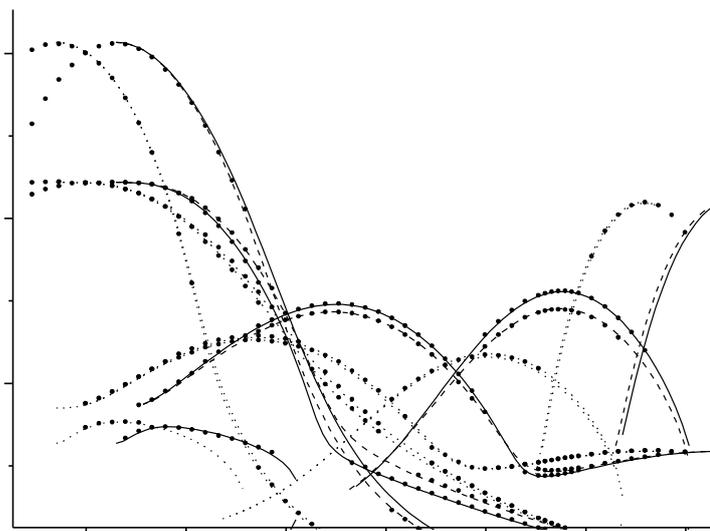


Рис. 2. Ориентационное поведение переходов тригональных центров Fe^{3+} в двух блоках, точки – эксперимент, кривые – расчет с параметрами (1), сплошная и штриховая кривые соответствуют расчетам с разными знаками c_{43} для первого блока, пунктирные – для второго блока.

Параметры тонкой структуры (1) позволили показать, что вышеупомянутые блоки кроме разворота осей C_3 примерно на 9° повернуты вокруг C_3 на угол $\approx 60^\circ$.

Полученные в [5] параметры спинового гамильтониана для центров Gd^{3+} также как и (1) для Fe^{3+} достаточно хорошо описывают наблюдаемый ЭПР спектр в обоих типах образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета и по программе повышения конкурентоспособности Казанского федерального университета. ЭПР измерения проведены на спектрометре EMX Plus (Bruker) Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета.

Литература

1. S.B. Ubizskii, L.O. Vasylechko, D.I. Savytskii, A.O. Matkovskii, I.M. Syvorotka. *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 766772 (1994).

2. M.L. Sanjuan, V.M. Orera, R.I. Merino, J. Blasco. J. Phys.: Condens. Matter 10, 11687 (1998).
3. W. Marti, P. Fischer, J. Schefer, F. Kubel. Z. Kristallogr. 211, 891 (1996).
4. C.J. Howard, B.J. Kennedy. J. Phys.: Condens. Matter 11, 3229 (1999).
5. В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ 51, 869 (2009).
6. В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б Гусева, М.Ю. Артёмов. ФТТ 52, 480 (2010).
7. В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов, В.Б Гусева. ФТТ 52, 1732 (2010).
8. В.А. Важенин, В.Б Гусева, А.В. Фокин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов. ФТТ 53, 721 (2011).
9. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, М., Наука, 1972, С. 120.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЦЕНТРОВ Eu^{2+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

**А.П.Потапов¹, В.А.Важенин¹, Г.Р.Асатрян², А.Г.Петросян³,
Ю.А.Успенская², А.В.Фокин¹**

¹*Институт естественных наук Уральского федерального университета, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.*

²*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, С.-Петербург, ул. Политехническая, 26.*

³*Институт физических исследований НАН РА, Армения, 0203 Аштарак-2*

EPR measurements of the spectrum of the impurity ions in the crystals $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ are held. Localization and parameters of the fine structure of the ground state of the Eu^{2+} are determined.

Ионы европия в монокристаллах иттрий алюминиевого граната методом парамагнитного резонанса впервые были

исследованы в [1]. Авторами было установлено существование центров Eu^{2+} , локализованных в позициях ионов Y^{3+} с симметрией D_2 , сделана оценка величины аксиального параметра тонкой структуры. В работе [2] в результате измерений на перестраиваемом ЭПР спектрометре (36-100ГГц) определены величины начальных расщеплений Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

С целью качественного описания спектра и построения модели центров Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ нами проведено измерение ориентационного поведения спектров в плоскостях C_4 - C_2 - C_4 и C_4 - C_3 - C_2 (X-диапазон, 120-300К). Зарегистрированные спектры демонстрируют реализацию в кристалле ромбических центров Eu^{2+} с большим начальным расщеплением и сверхтонкой структурой, разрешенной в большинстве ориентаций только на низкополевых переходах (рис. 1а). Установлено, что наблюдаемые спектры шести магнитно неэквивалентных центров Eu^{2+} (электронный спин равен $7/2$, а ядерный спин двух самых распространенных изотопов $5/2$) могут быть описаны спиновым гамильтонианом [3] ромбической симметрии ($z||C_2$, $x||C_4$, $y||C_2$) без использования параметров кристаллического поля шестого ранга (см. табл.).

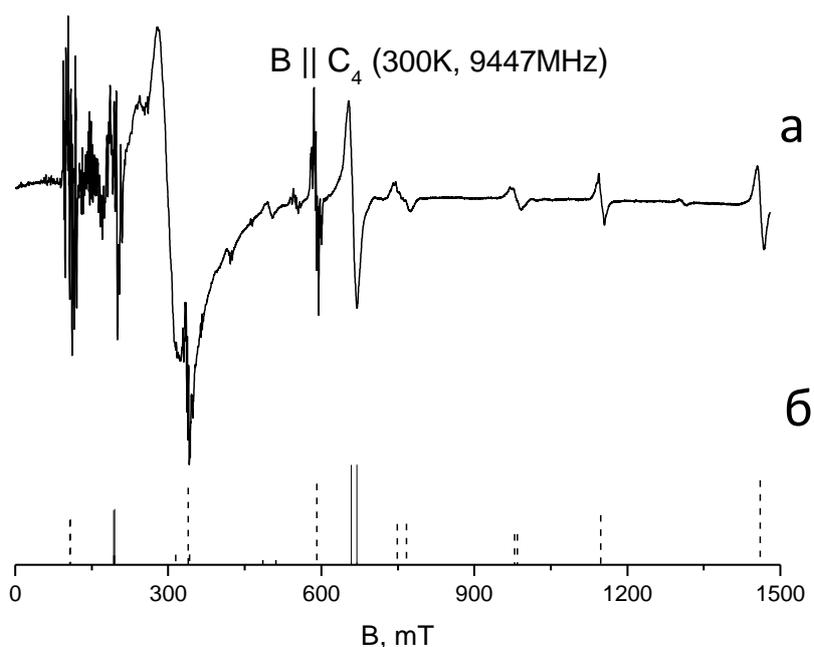


Рис.1. ЭПР спектр ионов Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при $\mathbf{V}\parallel\text{C}_4$ и 300 К:
 а – экспериментальный, б – рассчитанный с использованием параметров гамильтониана из таблицы

Таблица. Параметры спинового гамильтониана (в МГц, за исключением g) центров Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при трех температурах

параметры	120К	200К	300К
g	1.99	1.99	1.99
b_{20}	8925	8936	8940
b_{22}	8758	8861	9025
b_{40}	-22	-31	-43
b_{42}	913	910	944
b_{44}	898	856	797

Параметры, представленные в таблице, определялись численной минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных частот (положений переходов) всех шести магнитно неэквивалентных центров в трех ориентациях магнитного поля ($\mathbf{V}\parallel\text{C}_2$, $\mathbf{V}\parallel\text{C}_3$, $\mathbf{V}\parallel\text{C}_4$). Параметры сверхтонкого и квадрупольного взаимодействий, обусловленных наличием ядерного спина, в процедуре минимизации не определялись, т.к. за экспериментальные положения переходов принимались центры тяжести сверхтонкой структуры. Отсутствие сверхтонкой структуры на большинстве высокополевых переходов объясняется очень сильной зависимостью их положений от величины и, соответственно, неизбежного статического разброса параметров b_{22} и b_{20} . Качество определения параметров гамильтониана демонстрирует рис. 1б, где представлены расчетные положения и интенсивности сигналов спектра при $\mathbf{V}\parallel\text{C}_4$ и 300 К. В этой ориентации шесть магнитно неэквивалентных центров вырождаются в две группы. В одной – 2 центра (сплошные линии на рис. 1б), в другой – 4 (штриховые линии).

Как видно (см. таблицу), параметр b_{20} практически не зависит от температуры, тогда как параметр b_{22} в диапазоне 120-300 К меняется почти на 300 МГц. Большие и примерно равные значения констант b_{20} и b_{22} формируют «своеобразное»

ориентационное поведение сигналов спектра в X-диапазоне (рис. 2).

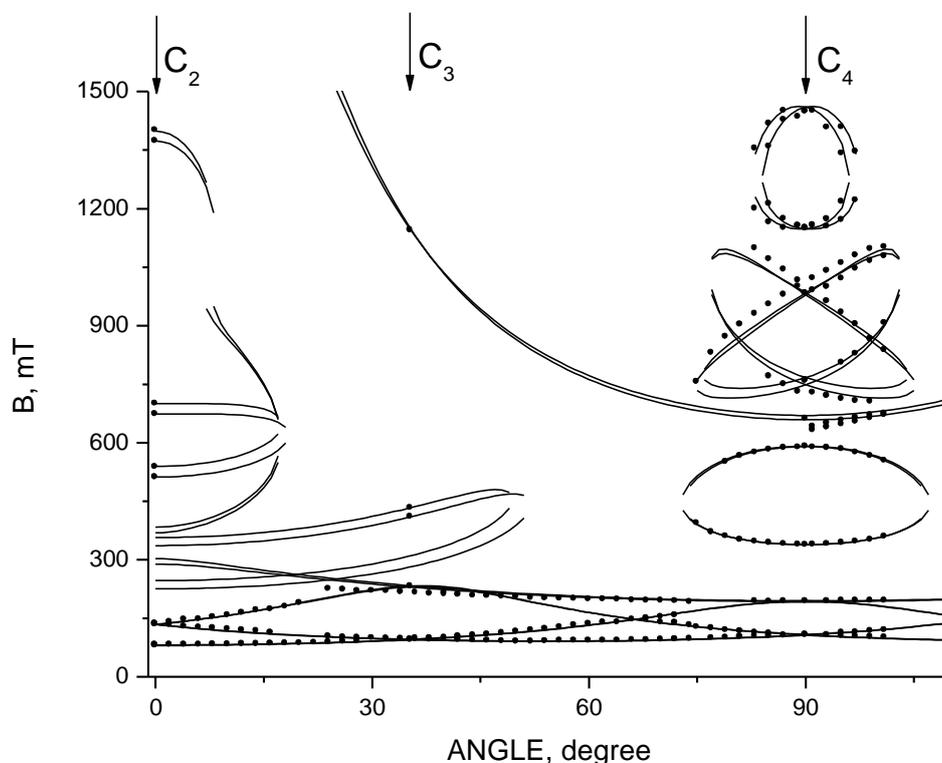


Рис. 2. Ориентационное поведение спектров шести магнитно неэквивалентных центров Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ при 300 К в плоскости $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4$. Точки – эксперимент, непрерывные кривые – расчет с параметрами таблицы.

Не очень качественное описание углового поведения некоторых переходов обусловлено невозможностью вращать магнитное поле в плоскости $\text{C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4$ с необходимой точностью. Тем не менее, экспериментальные зависимости, безусловно, подтверждают особенности ориентационного поведения спектров. Еще одним доказательством корректности полученных параметров является описание (см. рис. 3) с их помощью результатов определения величин начальных расщеплений центров Eu^{2+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, сделанных в [2] при 4,2 К.

Лучшее согласие с экспериментальными данными демонстрируют расчетные зависимости, использующие параметры таблицы для 120 К.

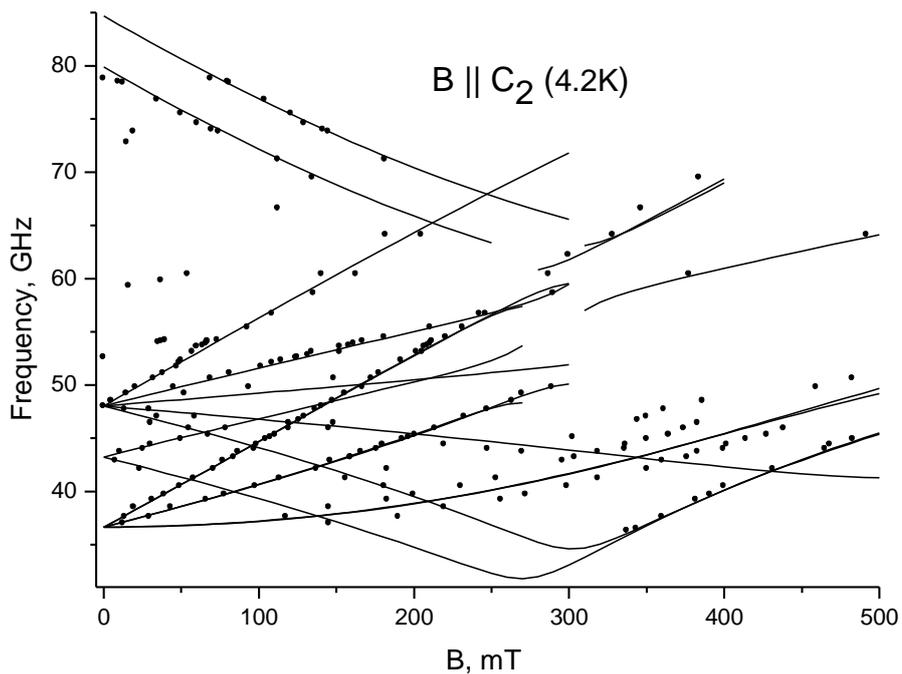


Рис.3. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов Eu^{2+} : $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Точки - эксперимент, непрерывные кривые – расчет с параметрами таблицы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета, частично поддержана грантом РФФИ 5-52-05040 Арм_а. Основные ЭПР измерения проведены на спектрометре EMX Plus (Bruker) Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета.

Литература

1. Г.Р. Асатрян, А.А. Мирзаханян. ФТТ 33, 1899 (1991).
2. Г.Р. Асатрян, Г.С. Шакуров, А.Г. Петросян. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XIX Всероссийской конференции, 2013, Краснодар, с. 54.
3. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, М., Наука, 1972, С. 120.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛА ZnSe:Fe

Г.С.Шакуров¹, Д.С.

Пыталев², В.И.Козловский³, Ю.В. Коростелин³

¹*Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Россия,
420029, Сибирский тракт 10/7, shakurov@kfti.knc.ru*

²*Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190, Троицк,
Москва.*

³*Физический институт РАН, Россия, 119991, Москва.*

We carried out the wide-band high-frequency (37-850 GHz) EPR measurements of ZnSe:Fe. Two types of the spectra were found. The first type is the spectra from monoclinic Fe³⁺ ions. The energy distances between the ground and excited doublets are similar to the associate ZnSe:Fe-Cu ones. The second belongs to Fe²⁺ ion. The resonance transitions between ground singlet and excited triplet were observed. The zero-field-splitting was about 15 cm⁻¹ which is consistent with previously far infrared measurements of ZnS:Fe²⁺.

Кристаллы ZnSe:Fe²⁺ используются как активные среды для лазеров среднего ИК диапазона. Их свойства изучались с помощью оптической спектроскопии, распространения ультразвука, рассеяния нейтронов, и др. Однако спектры ЭПР иона Fe²⁺ не были известны. Имеется только работа, в которой на стандартном ЭПР спектрометре X-диапазона обнаружен ион Fe³⁺ в кубической позиции [1]. Мы предприняли исследование соединения ZnSe:Fe методом высокочастотной широкополосной ЭПР-спектроскопии (37-850 ГГц), в магнитных полях до 1 Т, при температуре 4.2 К. Было обнаружено два типа парамагнитных центров.

Один из них принадлежит иону Fe³⁺, находящемуся в позиции с моноклинной локальной симметрией. Как известно, ион Fe³⁺ в магнитном поле имеет три крамерсовых дублета с проекциями электронного спина $\pm 1/2$, $\pm 3/2$, $\pm 5/2$. Величины интервалов между дублетами обычно лежат в пределах 1-2 см⁻¹, но в некоторых случаях они существенно больше. Наши

измерения показали, что обнаруженный моноклинный центр Fe^{3+} имеет значения расщеплений в пределах 3-7 см^{-1} , что близко к величинам полученным для ассоциатов Fe-Cu моноклинной симметрии в кристалле ZnSe [2]. В обоих случаях понижение симметрии связано с гетеровалентным замещением и необходимой при этом компенсацией заряда.

Второй тип центра мы связываем с ионом Fe^{2+} . Измеренная частотно-полевая зависимость резонансных переходов дает основание утверждать, что наблюдаются переходы типа синглет – триплет с энергетическим интервалом между ними в нулевом магнитном поле около 15 см^{-1} . Основанием для идентификации служат измерения спектров поглощения в дальнем ИК-диапазоне на родственном соединении $\text{ZnS}:\text{Fe}^{2+}$ [3], где была получена схожая величина. При этом угловая зависимость спектров ЭПР не дает однозначного ответа на вопрос о локальной симметрии центра. Для трех типов резонансных переходов (с синглета на три ветви триплета) угловая зависимость разная, что может быть объяснено взаимодействием уровней триплета между собой и их взаимным отталкиванием. При этом никаких магнитно-неэквивалентных центров не наблюдается. Из ранних ультразвуковых исследований, а также из анализа результатов нейтронного рассеяния был сделан вывод, что за счет эффекта Яна-Теллера кубическая симметрия центра Fe^{2+} в ZnSe понижается до тетрагональной. Мы не можем подтвердить такой вывод. Чтобы прояснить вопрос о симметрии центра необходимы теоретические расчеты.

Литература

1. J. Dieleman, Philips Res. Rep. 20, 206 (1965)
2. W.C. Holton et al. Phys. Rev. 169, 359 (1968)
3. G.A. Slack, S. Roberts, F. Ham. Phys. Rev. 155, 170 (1967)

MECHANISM OF FLUORESCENCE QUENCHING IN THE WATER-DISPERSIBLE Nd^{3+} DOPED NANOCRYSTALS SUITABLE FOR BIOIMAGING IN THE NEAR IR SPECTRAL RANGE

Yu.V.Orlovskii^{1,2}, *A.S.Vanetsev*¹, *S.G.Fedorenko*³, *I. Sildos*¹

¹*Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, 50411, Tartu, Ravila st. 14c, +3727376666, yury.orlovskiy@ut.ee*

²*Prokhorov General Physics Institute RAS, Russia, 119991, Moscow, Vavilov st. 38*

³*Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Russia, 630090, Novosibirsk*

Trivalent rare earths (RE) ions as a fluorescent agent have some advantages over traditional organic phosphores and quantum dots for noninvasive methods for cancer tumors imaging. They are uniquely photostable, have narrow spectral lines, and submillisecond lifetimes of the emitting metastable levels, which permits time-resolved fluorescent spectroscopy enhancing the signal-to-noise ratio. They can be used for in-vivo bioimaging with deep penetration (7-10 mm) into human body, because their excitation and fluorescence wavelengths can be in the transparency window of biological tissues (spectral range 800 - 1300 nm). A major obstacle to high fluorescence quantum yield of the water-dispersible Nd^{3+} doped nanoparticles (NPs) is the fluorescence self-quenching and quenching induced by vibrations of –OH molecular groups that can exist in the volume of the NPs in the form of structural defects [1, 2] or on the surface of mesopores or inside them as mother solution [2 - 4]. We employed the energy transfer probing [5, 6] based on the analysis of static (Direct Energy Transfer, DET) kinetics of impurity quenching $N(t)$ to determine the acceptors space dimension D and compare quantitatively the fluorescence quenching in different water-dispersible Nd^{3+} doped nanoparticles with the sizes less than 100 nm and with the narrow size distributions (Table 1). As a result we revealed the volume location of the –OH quenching acceptors in the Nd^{3+} doped NPs rather than the

surface and minimal fluorescence quenching for the Nd^{3+} : KY_3F_{10} nanocrystals.

The NPs are synthesized by microwave-hydrothermal crystallization offreshly precipitated gels using a poloxamer Emuksol-268 as a surfactant. The concentration of Nd^{3+} in all samples was 0.1 at.% to avoid the contribution of the energy migration and self-quenching. We detect the fluorescence kinetics $I_{\text{meas.}}(t)$ at the ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$ transition of Nd^{3+} in the near-infrared spectral range (biological transparency window), which is, however, partially quenched. We use the following equations for the kinetics of impurity quenching to determine the acceptors space dimension D for dipole-dipole Nd^{3+} - OH interaction [5, 6]:

$$N(t) = I_{\text{meas.}}(t) / \exp(-t / \tau_R) = \exp(-\gamma_A^{\text{Nd-OH}} t^{D/6}), \text{ where} \quad (1)$$

$$\gamma_A^{\text{Nd-OH}} = \frac{4}{3} \pi \Gamma(1 - D/6) n_{\text{OH}} (C_{\text{DA}}^{\text{Nd-OH}})^{D/6}, \quad (2)$$

and τ_R is spontaneous emission lifetime, $\gamma_A^{\text{Nd-OH}}$ is the static quenching macroparameter, Γ is the gamma function, D is the dimensionality of the acceptor space, n_{OH} is the concentration of the $-\text{OH}$ acceptors, and $C_{\text{DA}}^{\text{Nd-OH}}$ is the quenching microparameter determined as $W_{\text{DA}} = C_{\text{DA}}/R^6$.

For all the studied Nd^{3+} doped nanocrystals the $N(t)$ kinetics is linearized in scales of $\ln(N(t))$ vs $t^{1/2}$, which means that the $-\text{OH}$ acceptors are distributed in the volume of the NPs ($D = 3$), rather than on their surface. The lowest value of the macroparameter $\gamma = 0.03 \mu\text{s}^{-1/2}$ among synthesized nanoparticles and therefore highest value of the relative fluorescence quantum yield η/η_0 [8], which is equal to absolute fluorescence quantum yield for the ${}^4\text{F}_{3/2}$ metastable level of Nd^{3+} ($\eta_0 = 1$)

$$\frac{\eta}{\eta_0} \approx \eta \approx \frac{1}{\tau_R} \int_0^\infty N(t) \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) dt = \frac{1}{\tau_R} \int_0^\infty I_{\text{meas.}}(t) dt, \text{ where} \quad (1)$$

η is a fluorescence quantum yield as a result of impurity quenching,

$$\eta_0 = \frac{1}{\tau_R} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) dt = \frac{\tau_D}{\tau_R} = \frac{\tau_N}{\tau_N + \tau_R} \quad (2)$$

the fluorescence quantum yield and τ_D is the lifetime in the absence of impurity quenching, and τ_N is the lifetime of the intracenter quenching, is found to be $\eta = 38\%$ for the 0.1 at.% Nd^{3+} : KY_3F_{10} nanocrystals synthesized in the aqueous medium (Table 1).

Synthesis of the 0.1% Nd^{3+} : KYF_4 and YPO_4 nanocrystals in D_2O significantly reduces the quenching and increases quantum yield that confirms the volume location of the $-\text{OH}$ acceptors. We found that the latest stage of the kinetics (after the static Förster stage) in scales of $\ln(N(t))$ vs $t^{1/2}$ is slowing down without constant slope angle, since the nanoparticle surface limits the number of acceptors surrounding a donor located close to it [4, 8]. However, good negative correlation between fluorescence quantum yield η and volumetric Förster macroparameter of energy transfer γ for the set of the NPs suggests low contribution of this factor to the quantum yield for available the NPs sizes.

Table 1. The negative correlation between the fluorescence quantum yield η of the ${}^4\text{F}_{3/2}$ level of Nd^{3+} and the Förster macroparameter of energy transfer γ_A (Nd - OH, OD) in the 0.1% Nd^{3+} doped nanocrystals

Type of nanocrystal matrix	Approx. sizes, nm	$\tau_R, \mu\text{s}$	$\eta, \%$	$\gamma_A, \mu\text{s}^{-1/2}$
YPO_4 (H_2O) [1]	40-50	316	4.5	0.48
YPO_4 (D_2O)	40-50	316	14.0	0.20
cubic KYF_4 [4] (H_2O)	30-40	1862	10.0	0.11
cubic KYF_4 (D_2O)	30-40	1862	15.7	0.07
KY_3F_{10} (H_2O)	30-50	1895	38.2	0.03

This work is supported by European Social Fund, Project No MTT 50, and the Centre of Excellence TK114 “Mesosystems: Theory and Applications”.

References

1. Yu.V. Orlovskii, A.V. Popov, V.V. Platonov, S.G. Fedorenko, I. Sildos, V.V. Osipov. *J. Lumin.* 139, 91–97 (2013)
2. E.V. Samsonova, A.V. Popov, A.S. Vanetsev, K. Keevend, E.O. Orlovskaya, V. Kiisk, S. Lange, U. Joost, K. Kaldvee, U. Mäeorg, N.A. Glushkov, A.V. Ryabova, I. Sildos, V.V. Osiko, R. Steiner, V.B. Loschenov, Yu.V. Orlovskii. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 26806 – 26815 (2014)

3. A.V. Popov, Yu.V. Orlovskii, A.S. Vanetsev, O.M. Gaitko, E.O. Orlovskaya, I. Sildos. *J. Lumin.* 145, 774–778 (2014)
4. E.V. Samsonova, A.V. Popov, A.S. Vanetsev, K. Keevend, K. Kaldvee, A.E. Baranchikov, A.V. Ryabova, S.G. Fedorenko, I. Sildos, J. Kikas, R. Steiner, V.B. Loschenov, and Yu.V. Orlovskii, *J. Lumin.*, In Press, June (2015)
5. A.G. Avanesov, T.T. Basiev, Yu.K. Voron'ko, B.I. Denker, A.Ya. Karasik, G.V. Maksimova, V.V. Osiko, V.F. Pisarenko, A.M. Prokhorov. *Sov. Phys. JETP* 50, 886 - 895 (1979)
6. P. Levitz, J.M. Drake and J. Klafter. *J. Chem. Phys.* 89, 5224–5236 (1988)
7. Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, E.V. Samsonova, N.A. Glushkov, S.V. Eliseeva, O.K. Alimov, A.Yu. Orlovskii, S.O. Klimonsky. *J. Lumin.* 131, 449–452 (2011)
8. V.M. Agranovich, M.D. Galanin, *Electron Excitation Energy Transfer in Condensed Matter Series: Modern Problems in Condensed Matter Science*, v. 3, New York: Elsevier North-Holland in Amsterdam, 1982
9. N.A. Glushkov, T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii. *Nanotechnologies in Russia* 4, 722 -731 (2009)

КИНЕТИКА МИГРАЦИОННО-УСКОРЕННОГО ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ, АКТИВИРОВАННОМ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Н.А. Глушков

*Научный Центр Лазерных Материалов и Технологий Института
Общей Физики РАН, ул. Вавилова 38, корп. Д, 119991, ГСП-1,
Москва, Россия
glushkov@lst.gpi.ru*

Subject of investigation is migration accelerated quenching (MAQ) kinetic of excitations in bulk crystal activated by transition and rear-earth ions. Main theses forming MAQ kinetic analytical description basis are given. Estimation of excitation predisposition to spatial localization into bulk crystal is made. MAQ kinetic theoretical model are presented. Model calculations analyze results and Monte-Carlo numerical simulation results are compared and good agreement is found. δ -impulse is initial way of energy transfer to donor subsystem of bulk crystal.

Объектом исследования является кинетика процесса миграционно-ускоренного тушения (МУТ) возбуждений – тушения возбуждений ансамбля доноров акцепторами в условиях, когда параллельно с донор–акцепторным переносом возбуждений реализуется миграция возбуждений по донорному ансамблю. Проблема описания кинетики процесса МУТ ансамбля возбуждений в целом и в частности смены возбуждением донорного и акцепторного окружения в результате элементарного акта донор-донорного переноса возбуждения (далее “прыжка”) является актуальной и в настоящее время.

В данной работе приведены общие положения, закладываемые в основу аналитического описания кинетики процесса МУТ ансамбля возбуждений доноров, проведена оценка предрасположенности возбуждения к его пространственной локализации в массивном кристалле, предложена теоретическая модель кинетики процесса МУТ донорных возбуждений,

сопоставлены результаты расчетов по предложенной модели, и результаты численного моделирования методом Монте-Карло кинетики процесса МУТ донорных возбуждений. При проведении исследований в качестве способа первоначальной передачи энергии в донорную подсистему выбран δ -импульс.

1. Уравнения баланса

В основу описания процесса МУТ возбуждений доноров в массивном твердом теле (далее “*системе*”) заложен набор скоростных балансных уравнений (НСБУ):

$$\left\{ \begin{array}{l} dP_1^{(i)}(t)/dt = -\sum_{k=2}^N [W_{1k}P_1^{(i)}(t) - W_{k1}P_k^{(i)}(t)] - \sum_{m=1}^M V_{1m}P_1^{(i)}(t) \\ \dots \\ dP_j^{(i)}(t)/dt = -\sum_{k=1; k \neq j}^N [W_{jk}P_j^{(i)}(t) - W_{kj}P_k^{(i)}(t)] - \sum_{m=1}^M V_{jm}P_j^{(i)}(t) \\ \dots \\ dP_N^{(i)}(t)/dt = -\sum_{k=1}^{N-1} [W_{Nk}P_N^{(i)}(t) - W_{kN}P_k^{(i)}(t)] - \sum_{m=1}^M V_{Nm}P_N^{(i)}(t) \end{array} \right. \quad (1)$$

где $P_j^{(i)}(t)$ – функция заселенности j -донора при условии, что первоначально возбужденным является (i)-донор; W_{jk} – вероятность элементарного акта передачи возбуждения с одиночного (j)-донора на одиночный (k)-донор; V_{jm} – вероятность элементарного акта передачи возбуждения с одиночного (j)-донора на одиночный (m)-акцептор; N и M – количество в исследуемой системе соответственно доноров и акцепторов.

В случае наложения запрета на перенос возбуждений по донорной подсистеме ($W_{jk} \equiv 0$, $W_{kj} \equiv 0$) реализуется статический режим тушения возбуждений на первоначально возбужденных донорах. Объяснение виду функциональной зависимости кинетики статического тушения возбуждений доноров в массивных средах получено в рамках теории резонансной передачи энергии (Th.Förster - D.L.Dexter - Галанин М.Д.) [1-4]. При мультипольном механизме передачи энергии возбуждения в парах донор-донор и донор-акцептор вероятности W_{jk} и V_{jm} могут быть выражены через базовые параметры:

$$W_{DD} = C_{DD} \cdot R_{DD}^{-S_{DD}} \quad V_{DA} = C_{DA} \cdot R_{DA}^{-S_{DA}} \quad (2)$$

где C_{DD} и C_{DA} – микропараметры эффективности передачи возбуждения в парах донор-донор и донор-акцептор

соответственно; R_{DD} и R_{DA} - расстояние в парах донор-донор и донор-акцептор соответственно; S_{DD} и S_{DA} - степень мультипольности (диполь-дипольный механизм ($S=6$), диполь-квадрупольный ($S=8$) и квадруполь-квадрупольный ($S=10$)).

2. Функция распределения доноров по скоростям переноса/тушения возбуждений

Важнейшими характеристиками системы являются функции распределения (ФР) доноров ансамбля по скоростям переноса возбуждений в донорную подсистему, окружающую целевой донор – $\rho(W_D)$, по скоростям тушения возбуждений акцепторной подсистемой, окружающей целевой донор – $\rho(V_A)$, по скоростям полной убыли возбуждений с целевого донора – $\rho(W_S)$, где ($W_S = W_D + V_A$). В настоящей работе исследовано поведение кинетики МУТ возбуждений систем, в которых отсутствуют корреляции в пространственном распределении между донорами и акцепторами. В таких системах ФР $\rho(W_S)$ может быть представлена в виде произведения ФР $\rho(W_D)$ и $\rho(V_A)$: $\rho(W_S) = \rho(W_D) \cdot \rho(V_A)$. Одним из примеров таких систем являются системы, в которых донорная подсистема ассоциируется с катионной подрешеткой среды, а акцепторная подсистема с анионной подрешеткой среды соответственно.

3. Кинетика МУТ ансамбля возбуждений

Получение решения для НСБУ (1) представляется возможным лишь с привлечением численных методов. Вследствие этого перспективным представляется следующий подход: полный ансамбль возбуждений может быть разбит на группы (подансамбли), каждой из которых соответствует свой оригинальный порядковый номер – z . Номер группы $[z]$ соответствует количеству “прыжков”, которое совершило возбуждение с первоначально возбужденного донора. Таким образом, возбуждение может последовательно менять группы только с шагом +1. В группе с индексом $[z = 0]$ представлены возбуждения с первоначально возбужденных доноров. В каждой $[z]$ группе будут представлены возбуждения, пространственно расположенные на донорах, скорости переноса W_D и тушения V_A которых лежат во всем исследуемом диапазоне скоростей $[W_{D(\min)} \div W_{D(\max)}]$ и $[V_{A(\min)} \div V_{A(\max)}]$ соответственно. Индекс (z)

отвечает за учет скоростного весового состава доноров для возбуждений, образующих $[z]$ группу. Изменение заселенности $[z]$ группы вследствие ухода возбуждений, располагавшихся на донорах с весовым индексом (z) , описывается выражением:

$$\frac{dP_{(z)}^{[z]}}{dt} = -[W_{D(z)} + V_{A(z)}] \cdot P_{(z)}^{[z]} \quad Z = 0,$$

$$\frac{dP_{(z)}^{[z]}}{dt} = -[W_{D(z)} + V_{A(z)}] \cdot P_{(z)}^{[z]} + \sum_{(z-1)} P_{(z-1)}^{[z-1]} \cdot W_{D(z-1)} \cdot \xi_{(z,z-1)} \quad Z = 1, 2, 3 \dots \infty$$

где $\xi_{(z,z-1)} \equiv \xi(W_{D(z)}, W_{D(z-1)}, V_{A(z)}, V_{A(z-1)})$ – функция, величина которой отражает долю возбуждений $[z-1]$ группы, располагавшихся на донорах со скоростями переноса/тушения $[W_{D(z-1)}, V_{A(z-1)}]$ и перешедших в $[z]$ группу на доноры со скоростями переноса/тушения $[W_{D(z)}, V_{A(z)}]$ соответственно.

Уровень заселенности $[z]$ группы описывается выражением:

$$P^{[z]}(t) = \sum_{(z)} P_{(z)}^{[z]}(t) \quad (4)$$

Уровень заселенности системы описывается выражением:

$$P(t) = \sum_{[z]} P^{[z]}(t) \quad (5)$$

Выражение (3) представляет собой линейно-независимый набор ОДУ относительно переменных $P_{(z)}^{[z]}$ в отличие от взаимосвязанного НСБУ (1). Представление взаимосвязанного НСБУ (1) в виде линейно-независимого набора ОДУ (3) обусловлено возможностью подстановки в ОДУ для $[z]$ группы уже известных функций заселенности $[z-1]$ группы,

определенных при решении ОДУ $[z-1]$ группы. Таким образом, итоговая функция заселенности $P(t)$ представляет собой рекуррентную функцию от функции заселенности $[z=0]$ группы возбуждений, расположенных на первоначально возбужденных донорах системы.

4. Оценка корреляционных эффектов, заложенных в функции $\xi(z,z-1)[\xi(z,z-1)\equiv\xi(W_{D(z)}, W_{D(z-1)}, V_{A(z)}, V_{A(z-1)})]$

Величина функции $\xi(z,z-1)$ – количественная мера смены возбуждением как донорного, так и акцепторного окружения в результате однократного “прыжка” с донора $(z-1)$ скоростной весовой категории на донор (z) скоростной весовой категории.

Th. Förster показал, что в пределе сверхмалых концентраций акцепторов вероятность нахождения акцепторов на расстоянии r от целевого донора пропорциональна величине $\sim r^2 dr$ [1]. В последствии И.М. Розман предложил в явном виде аналитическое выражение для ФР по скоростям тушения донорных возбуждений $\rho(W)$ [5].

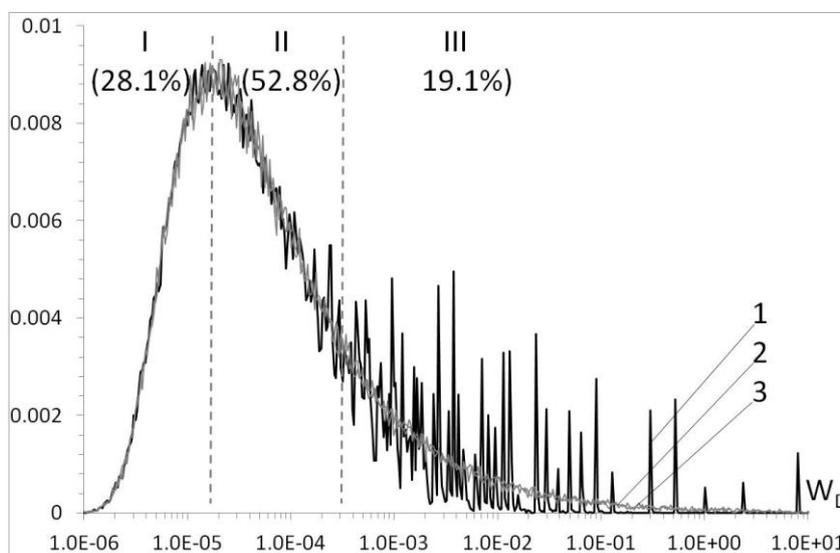


Рис. 1. Численная реконструкция $\rho(W_D)$ – ФР по скоростям переноса возбуждений в донорную подсистему ($c_D=10^{-4}$, $n_C=8$ узл/нм³, $n_D\equiv n_C\cdot c_D$, донорное окружение играет роль акцепторов II типа): кривая 1 – прямая реконструкция (простая кубическая решетка, $r_0=0.5$ нм, $N_D=10^5$ ионов); кривая 2 – реконструкция путем генерации расстояний донор-акцептор (метод Th.Förster, $N_D=10^5$ ионов); кривая 3 – реконструкция аналитического выражения, предложенного И.М.Розманом ($N_D=10^5$ ионов).

Анализ результатов, полученных при прямой численной реконструкции ФР $\rho(W_D)$ методом Монте-Карло (рисунок 1 кривая 1) позволил выявить следующие особенности: 28.1 % доноров ансамбля попадают в скоростной интервал I, 52.8 % доноров попадают в скоростной интервал II и 19.1 % доноров попадают в скоростной интервал III.

Однако ФР по скоростям переноса возбуждений не может ответить на вопрос о том, какое пространственное донорное окружение у того или иного донора системы. В качестве ответа на данный вопрос предлагаются результаты исследования предрасположенности донорного возбуждения к локализации в некоторой пространственной области системы. Критерием оценки выступает критерий W_{Dpair}/W_D , где W_{Dpair} – скорость переноса возбуждения на ближайший донор окружения, W_D – скорость переноса возбуждения на донорное окружение в целом, включая ближайший донор окружения.

Как видно из рисунка 2а перенос возбуждений с доноров из интервала I осуществляется преимущественно на доноры окружения в целом, но процессом переноса возбуждений в паре на ближайший донор также нельзя пренебрегать. Эффекты от переноса возбуждений с доноров из интервала II на доноры дальнего окружения и ближайшие доноры являются сопоставимыми (рисунок 2б). Для доноров из интервала III вклад от ближайшего донора является определяющим (рисунок 2в). На рисунке 2г представлена ФР по критерию W_{Dpair}/W_D для полного ансамбля доноров.

Доноры, характеризуемые малыми значениями критерия W_{Dpair}/W_D , присутствуют в I, II и III скоростных интервалах. У рассматриваемых доноров скорость переноса на ближайшего соседа W_{Dpair} является существенно меньшей или сопоставимой со скоростью переноса на донорное окружение в целом. Как следствие, при “прыжке” на доноры окружения в целом возбуждение способно посетить доноры из I, II и III скоростных интервалов: реализуется *пространственная делокализация донорного возбуждения*.

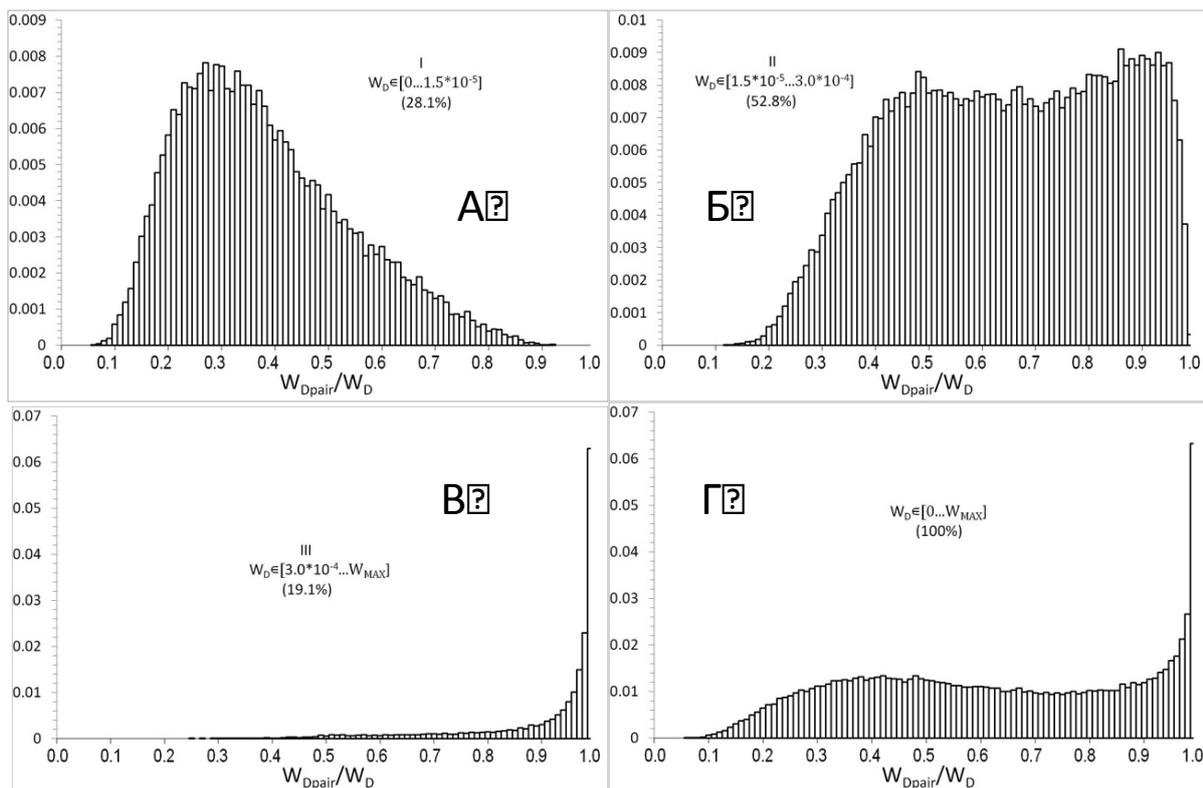


Рис. 2. Численная реконструкция $\rho(W_{Dpair}/W_D)$ – ФР доноров системы по критерию W_{Dpair}/W_D : ($c_D=10^{-4}$, $n_C=8$ узл/нм³, $n_D \equiv n_C \cdot c_D$, донорное окружение играет роль акцепторов II типа): А) для доноров из интервала I, Б) для доноров из интервала II, В) для доноров из интервала III, Г) для полного ансамбля доноров

5. Модель МУТ возбуждений доноров в системах со сменной акцепторного окружения

Показательным является пример систем, в которых концентрация акцепторов является много большей, чем концентрация доноров ($c_A \gg c_D$) [6]. Вследствие выполнения неравенства ($c_A \gg c_D$), у подавляющего числа доноров системы расстояния до ближайших доноров будут больше расстояний донор-акцептор. Как следствие, в результате каждого однократного “прыжка” при **любом** соотношении микропараметров C_{DA}/C_{DD} возбуждение будет попадать в пространственную область с новым акцепторным окружением ($V_{A(z)} \neq f(V_{A(z-1)})$).

Принимая во внимание факт наличия пространственной делокализации возбуждения по донорной подсистеме для систем

со сменой акцепторного окружения ($n_A \gg n_D$) представляется перспективной замена функции $\xi(z, z-1) \equiv \xi(W_{D(z)}, W_{D(z-1)}, V_{A(z)}, V_{A(z-1)})$ в выражении (3) произведением: $\rho(W_{D(z)}) \cdot \rho(V_{A(z)})$. Сопоставление кинетических кривых, рассчитанных с помощью выражений (3-5) с заменой функции $\xi(z, z-1) \rightarrow \rho(W_{D(z)}) \cdot \rho(V_{A(z)})$, с кинетическими кривыми, смоделированными методом Монте-Карло, показало хорошее согласие в широком диапазоне значений α ($\alpha = c_A \sqrt{C_{DA}} / c_D \sqrt{C_{DD}}$):

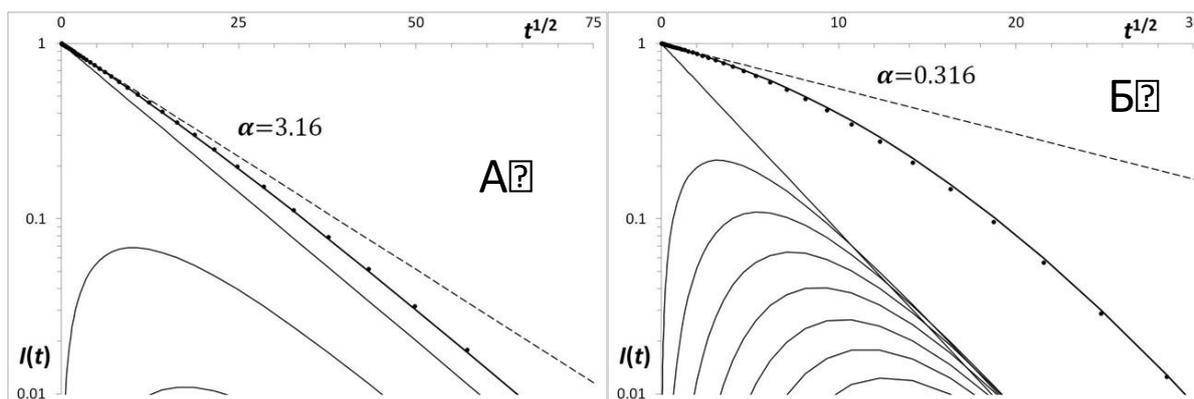


Рис. 3. Кинетические кривые МУТ возбуждений доноров в массивных системах с простой кубической решеткой (ПКР), построенные в координатах $[\ln(P(t)) - t^{1/2}]$ ($c_A/c_D=10$, $c_A=10^{-3}$, $c_D=10^{-4}$ (а); $c_A/c_D=10^2$, $c_A=10^{-3}$, $c_D=10^{-5}$ (б); $S=6$; $\alpha[0.3 \div 3]$): (сплошные) – кривые, рассчитанные с помощью выражений (3) и (4) с заменой функции $\xi(z, z-1)$ для первых 20 групп и итоговая кривая, рассчитанная с помощью выражения (5); (точки) – кривые, численно смоделированные с помощью метода Монте-Карло; (пунктир) – кривая статического тушения возбуждений акцепторной подсистемой, описываемая выражением $P(t) = \exp(-\gamma_A \sqrt{t})$ [1]

Литература

1. Th. Förster. Experimentelle und theoretische Untersuchung des zwischenmolekularen Uebergangs von Electronenanregungsenergie // Z. Naturforsch4a, 321 (1949)
2. D. L. Dexter. A theory of sensitized luminescence in solids // J. Chem. Phys. 21 (5) 836-850 (1953)
3. В. М. Агранович, М. Д. Галанин. Перенос электронного возбуждения в конденсированных средах. – М.: Наука, 1978. – 383 с.

4. М.Д. Галанин. Люминесценция молекул и кристаллов. - М.: Физический институт им. П.Н. Лебедева, 1999. – 200 с.
5. И.М. Розман, К теории тушения флюоресценции растворов, «Оптика и спектроскопия», т4, с536-538, 1958
6. Н.А. Глушков, Кинетика нестационарного миграционно – ускоренного переноса энергии в твердом теле, активированном R^{3+} ионами и ионами переходных металлов., Оптика и спектроскопия 116, 757-762, 2014

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА СТЕКЛО – КРИСТАЛЛ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

М.И. Дерябин¹, Н.В. Жданова¹, И.В. Гаджиалиева²

¹*Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355009, ул. Пушкина 1, m.i.deryabin@rambler.ru*

²*Невинномысский государственный гуманитарно-технический институт, Россия, 397118, Невинномысск, Бульвар Мира, 17*

The possibility of the temperature dependence use of impurity centers luminescence and scattered light intensity during the study of dynamic processes preceding of glass-crystal phase transition in toluene was investigated in this article.

Основной задачей настоящей работы являлось исследование возможности получения из температурных зависимостей параметров фосфоресценции примесных молекул и интенсивности рассеянного света информации о процессах, предшествующих самоускоренной (взрывной) кристаллизации при нагревании стеклообразного толуола. Такая постановка задачи обусловлена тем, что несмотря на многочисленные работы по данной проблеме, к настоящему времени нет единой точки зрения как на природу центров самоускоренной кристаллизации, так и на процессы, обуславливающие ее динамику [1 – 5]. Все это требует поиска новых явлений, в основе которых лежат

процессы, предшествующие началу кристаллизации. К динамическим процессам в стеклообразных матрицах при их нагревании чувствительны параметры флуоресценции примесных молекул, а структурные изменения влияют на интенсивность рассеянного света. Хорошим объектом для таких исследований является толуол, который при быстром охлаждении стеклуеться, а при достаточно медленном – кристаллизуется ($T_k = 178$ К). Толуол также используется в качестве матрицы при исследовании флуоресценции примесных молекул.

На рисунке 1 приведена термограмма нагревания стеклообразного толуола со скоростью 0.4 К/с, предшествующей началу самоускоренной кристаллизации. Толуол 0.1 мл в кварцевой цилиндрической кювете диаметром 3 мм и толщиной стенок 0.1 мм находился в массивном термостате из латуни, температура которого увеличивалась со скоростью 0.4 К/с. Такой нагрев образца можно считать квазиоднородным. Изменение температуры толуола от 77 К до 135 К в данном случае происходило с указанной выше скоростью. При 135 К скорость роста температуры начинает возрастать за счет саморазогрева образца. На начальной стадии саморазогрева скорость роста температуры линейно возрастала со временем, что приводило к следующей зависимости температуры от времени для всех исследуемых образцов на этой стадии

$$T(t) = T_0 + vt + bt^2,$$

где T_0 – температура, соответствующая началу саморазогрева (на рис. 1 $T_0 = 135$ К), v – скорость изменения температуры за счет внешнего нагрева (на рис. 1 $v = 0.4$ К/с), величина $2b$ равна изменению скорости возрастания температуры в единицу времени. При достижении некоторой температуры в результате саморазогрева, скорость изменения температуры резко возрастает и достигает 40 – 60 К/с. После окончания процесса кристаллизации ($T = 164$ К рис. 1), температура образца уменьшается в результате передачи теплоты окружающей среде. В наших опытах значение T_0 немного различалось даже для одного и того же образца при повторных измерениях и заметно изменялось при изменении скорости нагревания, массы толуола, параметров кюветы и других условий. Однако, все изменения

укладывались в температурный интервал от 128 К до 142 К. При многократном определении T_0 для различных образцов, наиболее часто значения T_0 попадали в интервал 132 – 135 К. В указанных выше интервалах значений температуры характерным образом изменяется и интенсивность рассеянного света. На рисунке 2 приведена кривая зависимости интенсивности рассеянного света ($\lambda = 546$ нм) от температуры в процессе отогрева стеклообразного толуола. В области температур $T < 126$ К рассеяние света обусловлено микротрещинами в стеклообразном толуоле, которые образуются в результате внутренних напряжений при его быстром охлаждении. Падение интенсивности рассеянного света в области 126 – 135 К связано с их зарастанием, что обусловлено увеличением подвижности молекул толуола (уменьшением его вязкости). Температура 135 К соответствует минимуму рассеяния. При значениях температур близких к этому наиболее вероятно начало самоускоренной кристаллизации. При дальнейшем нагревании, как видно из рисунка 2, интенсивность рассеянного света возрастает за счет рассеяния на зарождающихся микрокристалликах толуола (рис. 1). При достижении определенной температуры интенсивность рассеяния резко возрастает, достигая максимума, что соответствует взрывному характеру кристаллизации. Видно, что температурная зависимость интенсивности рассеянного света коррелирует с термограммой нагревания стеклообразного толуола при его самоускоренной кристаллизации. Следствием динамических процессов как в жидких, так и в твердых растворах органических соединений является тушение их триплетных возбуждений, которое сопровождается уменьшением интенсивности и времени затухания флуоресценции.

На рисунке 3 представлена температурная зависимость интенсивности флуоресценции аценафтена в процессе отогрева стеклообразного толуола. Концентрация аценафтена составляла 10^{-3} моль/л. Предварительные исследования показали, что при концентрациях аценафтена меньших 10^{-2} моль/л, его присутствие не влияет на характер самоускоренной кристаллизации толуола. Исследование температурных зависимостей параметров флуоресценции (рис. 3 и табл. 1) и рассеяния света проводились

на разных образцах. Поэтому их нельзя сопоставлять между собой. Из рисунка 3 видно, что уже при 100 К наблюдается тушение флуоресценции. Падение интенсивности в области 100 – 125 К сопровождается уменьшением времени ее затухания (см. табл. 1). Это указывает на динамический характер тушения, обусловленный уменьшением вязкости толуола.

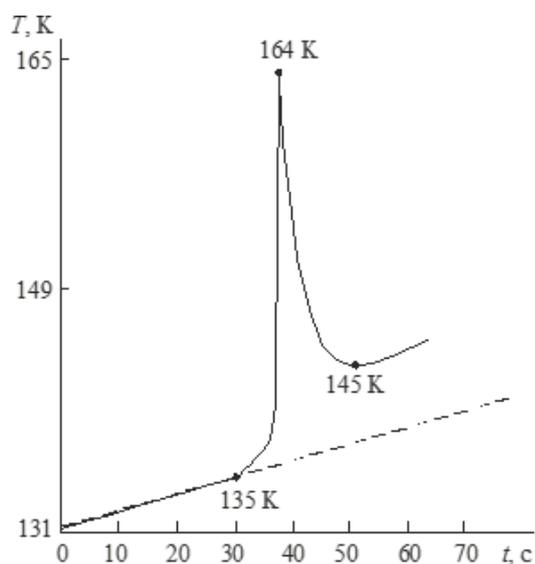


Рис. 1. Термограмма нагрева-
ния стекло-образного толуола при
самоускоренной кристаллизации

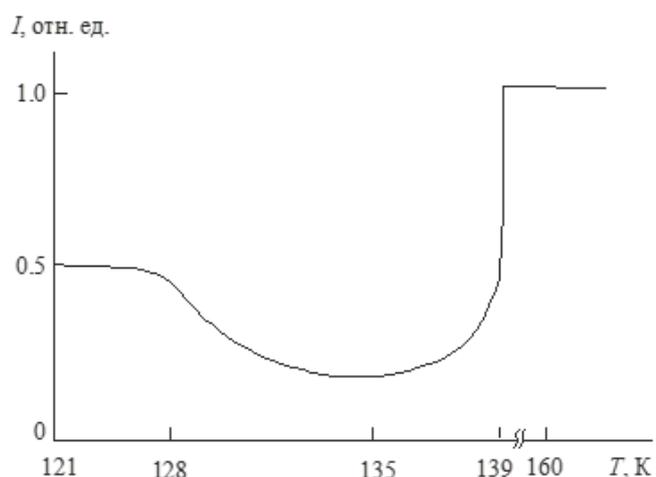


Рис. 2. Температурная зависимость
интенсивности рассеянного света ($\lambda =$
546 нм) в области ускоренной
кристаллизации переохлажденного
толуола

Как видно, параметры флуоресценции более чувствительны к начальной стадии динамических процессов в стеклообразном толуоле, предшествующих началу его самоускоренной кристаллизации, чем рассеяние света. Начальная стадия ускоренной кристаллизации (конец предыдущей стадии) ярче выражена на кривой зависимости интенсивности рассеянного света от температуры. Таким образом, структурные изменения и динамические процессы в стеклообразном толуоле, происходящие в процессе его нагрева, проявляются в изменении параметров флуоресценции примесных молекул и в изменении интенсивности рассеянного света. Эти результаты указывают на возможность использования этих зависимостей при изучении механизмов образования центров самоускоренной

(взрывной) кристаллизации и закономерностей ее протекания в органических средах.

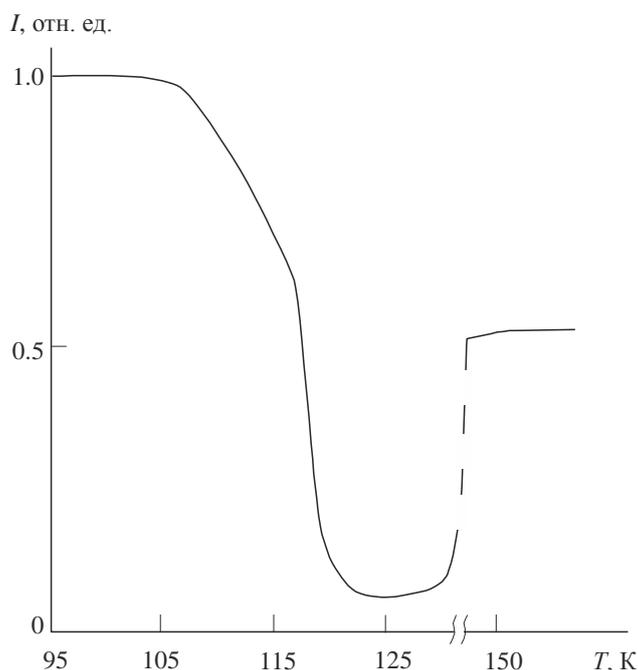


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности флуоресценции аценафтена ($C_A = 10^{-3}$ М) в обезгаженном стеклообразном толуоле

Таблица 1. Время затухания флуоресценции аценафтена τ при различных значениях температуры

T, K	77	106	114	122	125
τ, c	2.95	2.67	2.0	1.63	1.50

Литература

1. В.А. Шкловский, В.М. Кузьменко. УФН 157, 311 (1989).
2. В.Я. Когай, А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов. Письма в ЖЭТФ 95, 514 (2012).
3. К.А. Богоносков, С.Н. Максимовский. ДАН 439, 605 (2011).
4. В.Д. Александров, Н.Н. Голоденко, В.В. Дремов и др. Письма ЖТФ 35, вып. 9, 55 (2009).
5. М.П. Анисимов. Успехи химии 72, 664 (2003).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ДОНОРА В ТРИПЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ МАТРИЧНО- ИЗОЛИРОВАННЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ПАР

Н.В. Жданова, М.И. Дерябин, А.Б. Тищенко

*Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355009,
Ставрополь, ул. Пушкина 1, zhdanova_n@rambler.ru*

Mathematical model of kinetics of molecule accumulation of donor in triplet state for isolated donor-acceptor pairs has been proposed. Computer simulation of this process has been carried out. The existence of the dependence of accumulation kinetics of a donor molecule in triplet state on excitation power has been found out.

В докладах на предыдущих конференциях [1 – 4] и в последующих публикациях [5 – 7], посвященных переносу энергии триплетных возбуждений в твердых растворах органических соединений, отмечалось различие в закономерностях кинетики данного процесса в изолированных не взаимодействующих друг с другом донорно-акцепторных парах и в молекулярных ансамблях. Было показано, что использование размеченного графа энергетических состояний таких пар при составлении математической модели процесса, обусловленного переносом энергии триплетных возбуждений, позволяет получить дополнительную информацию, которую не удавалось ранее получить с использованием схемы энергетических уровней Яблонского. Этот метод использовался при описании кинетики затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции [1 – 3, 5 – 7], кинетики разгорания и затухания сенсibilизированной фосфоресценции акцептора [4, 8]. В настоящей работе составлена математическая модель кинетики накопления молекул донора в триплетном состоянии с использованием размеченного графа для изолированных донорно-акцепторных пар и выполнено компьютерное моделирование данного процесса с использованием данной модели. На рис. 1 представлен размеченный граф энергетических состояний донорно-

акцепторных пар, который использовался при составлении математической модели (1 – 4) кинетики накопления молекул донора в триплетном состоянии. Рассматриваются четыре состояния, в которых может находиться донорно-акцепторная пара в процессе возбуждения донора. Первое состояние – обе молекулы находятся в основном S_0 синглетном состоянии. Второе – молекула донора находится в возбужденном T^D триплетном состоянии, а молекула акцептора в основном S_0^A синглетном состоянии. Третье – молекула донора находится в основном S_0^D синглетном состоянии, а молекула акцептора в возбужденном T^A триплетном состоянии. Четвертое – обе молекулы находятся в возбужденном триплетном состоянии. Число пар в первом состоянии N_1 , во втором – N_2 , в третьем – N_3 , в четвертом – N_4 . k_T^D и k_T^A – константы скоростей внутримолекулярной дезактивации триплетных возбуждений молекул донора и акцептора энергии соответственно. Константа скорости перехода молекул донора в триплетное состояние через возбужденное синглетное состояние k_0 . Константа скорости передачи энергии триплетных возбуждений акцептору молекулами донора k_{ex} .

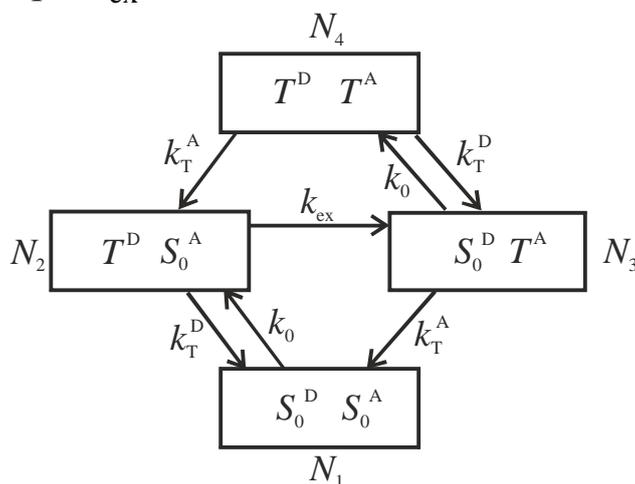


Рис. 1. Размеченный граф энергетических состояний изолированных донорно-акцепторных пар

$$\frac{dN_1}{dt} = -k_0 N_1 + k_T^D N_2 + k_T^A N_3, \quad (1)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -(k_T^D + k_{ex})N_2 + k_0N_1 + k_T^A N_4, \quad (2)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = -(k_T^A + k_0)N_3 + k_{ex}N_2 + k_T^D N_4, \quad (3)$$

$$\frac{dN_4}{dt} = -(k_T^D + k_T^A)N_4 + k_0N_3, \quad (4)$$

$$N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_0. \quad (5)$$

Здесь N_0 общее число пар, которое не изменяется. В начальный момент времени ($t = 0$) $N_1 = N_0$, $N_2 = N_3 = N_4 = 0$. Константы k_T донора и акцептора легко определяются из кинетики затухания фосфоресценции их однокомпонентных растворов. Подставляя определенные таким образом k_T^D и k_T^A в (1 – 4) и задавая значения k_0 и k_{ex} , получаем, с использованием компьютерного моделирования, кривые накопления для пар $N_2(t)$ и $N_4(t)$, в которых молекулы донора находятся в триплетном состоянии. Полученные зависимости при различных значениях k_0 для пар со значениями $k_T^D = 1.0 \text{ с}^{-1}$, $k_T^A = 1.0 \text{ с}^{-1}$, $k_{ex} = 2.0 \text{ с}^{-1}$ представлены на рис. 2 и 3.

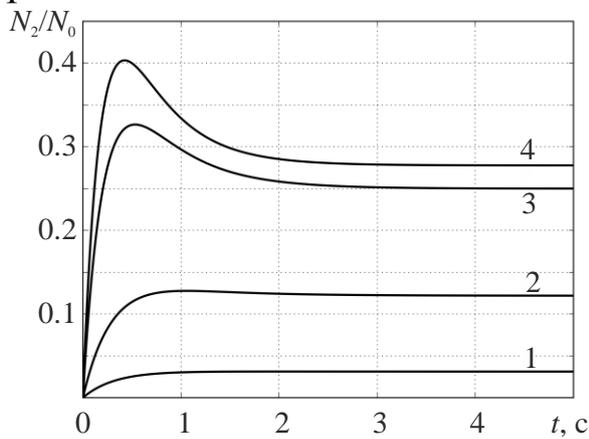


Рис. 2. Кинетика накопления пар N_2 при различных значениях k_0 (1 – 0.1 с^{-1} ; 2 – 0.5 с^{-1} ; 3 – 2.0 с^{-1} ; 4 – 3.0 с^{-1}).

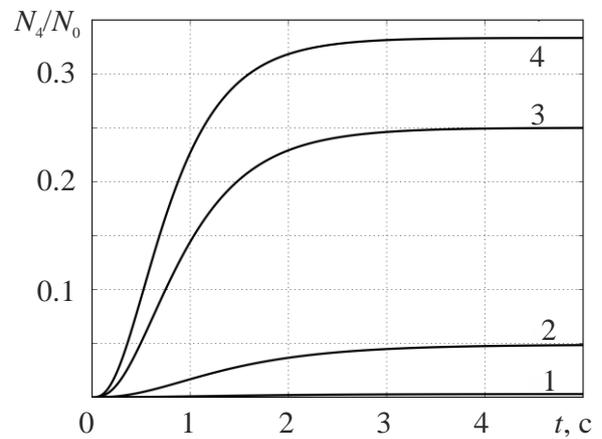


Рис. 3. Кинетика накопления пар N_4 при различных значениях k_0 (1 – 0.1 с^{-1} ; 2 – 0.5 с^{-1} ; 3 – 2.0 с^{-1} ; 4 – 3.0 с^{-1}).

На рис. 4 представлена зависимость суммы $N_2(t) + N_4(t)$. С увеличением мощности возбуждения (k_0) число пар при

достижении стационарного режима ($t \rightarrow \infty$) N_2^{st} и N_4^{st} возрастает. Однако, N_4^{st} увеличивается в большее число раз, чем N_2^{st} . Особенность кинетики накопления пар $N_2(t)$ – это появление максимума с увеличением k_0 , который достигается тем раньше, чем больше k_0 . Наличие данного максимума в зависимости $N_2(t)$ не влечет за собой существование подобного экстремума на кривой разгорания фосфоресценции донора. Это обусловлено тем, что квантовая интенсивность фосфоресценции донора равна

$$I(t) = k_T^r [N_2(t) + N_4(t)], \quad (6)$$

где k_T^r – константа скорости излучательной дезактивации триплетных возбуждений донора. Зависимость суммы $N_2(t) + N_4(t)$ (рис. 4) от времени не имеет подобного экстремума. Анализ кривых на рис. 4 показал наличие зависимостей характера кинетики разгорания и квантового выхода фосфоресценции молекул донора энергии триплетных возбуждений от мощности возбуждения.

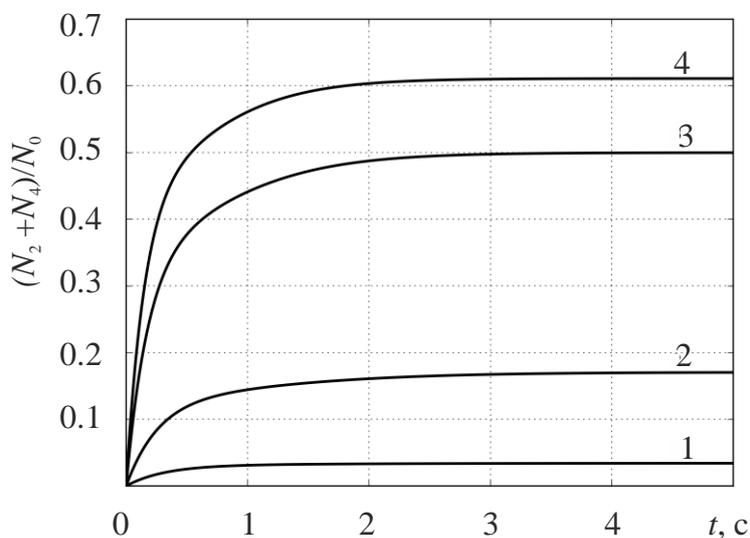


Рис. 4. Кинетика накопления пар ($N_2 + N_4$) при различных значениях k_0 ($1 - 0.1 \text{ c}^{-1}$; $2 - 0.5 \text{ c}^{-1}$; $3 - 2.0 \text{ c}^{-1}$; $4 - 3.0 \text{ c}^{-1}$).

Литература

1. Жданова Н.В., Голубин М.А., Дерябин М.И. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы 17 Всероссийской конференции. Краснодар. 2011. с. 155

2. Добровольская И.А., Желудкова Т.В., Дерябин М.И. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы 17 Всероссийской конференции. Краснодар. 2011. с. 163.
3. Колосов Д.А., Дерябин М.И., Жданова Н.В. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы 17 Всероссийской конференции. Краснодар. 2011. с. 163.
4. Дерябин М.И., Сураева Е.Ю., Марченко Д.В. и др. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы 19 Всероссийской конференции. Краснодар. 2013. с. 112.
5. Колосов Д.А., Дерябин М.И., Добровольская И.А. ЖПС 78, 641 (2011).
6. Жданова Н.В., Валюхов Д.П., Сураева Е.Ю. ФТТ 54, 1729 (2012).
7. Добровольская И.А., Жданова Н.В., Дерябин М.И. и др. Химическая физика 33, 10 (2014).
8. Авдеев А.В., Сураева Е.Ю., Тищенко А.Б. и др. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы 19 Всероссийской конференции. Краснодар. 2013. с. 107.

ЭКСПРЕСС МЕТОД ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ СЧЕТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ФЭУ

Г.Д. Петрухин
г. Москва в.ч. 33965

В фотоприемных устройствах (ФПУ) лазерных измерительных систем (ЛИС), работающих в импульсном режиме, часто в качестве фотодетектора используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ). Если ФПУ ЛИС рассчитывается для работы со слабыми сигналами, то ФЭУ целесообразно использовать в режиме счета фотонов (одноэлектронном режиме). Одноэлектронный режим, обеспечивающий максимальную чувствительность ФПУ, требует, однако, чтобы счетная характеристика (СХ) используемого в ФПУ ФЭУ имела плато, и, если ЛИС предназначена для длительной эксплуатации, СХ должна быть стабильной в течение расчетного времени работы.

Знание как СХ, так и ее стабильности, необходимо применительно к каждому экземпляру умножителя, так как большой срок службы ФЭУ позволяет не заменять его в ФПУ на протяжении всего периода эксплуатации ЛИС.

Однако предприятия-изготовители ФЭУ не представляют потребителям какой-либо информации о СХ и ее долговременной стабильности по каждому экземпляру прибора, и это заставляет проводить дополнительные исследования.

Методики измерения СХ и отбора ФЭУ, способных работать в одноэлектронном режиме, разработаны достаточно хорошо [1], однако объективных данных о поведении СХ во времени в литературе фактически нет. Поскольку ход СХ определяется свойствами эмитирующих вторичные электроны поверхностей, давлением и составом остаточных газов в колбе прибора, естественно предположить, что временная нестабильность этих параметров приводит к временной нестабильности СХ.

Процесс деградации свойств динодов и параметров остаточных газов в обычных условиях хранения и оговариваемых в ТУ на прибор условиях эксплуатации происходит достаточно

медленно (сотни и тысячи часов), однако степень этого изменения у разных образцов приборов оказывается различной.

Известно, что для контроля стабильности (надежности) электровакуумных (и электронных приборов вообще) все шире используются ускоренные методы испытаний, когда прибор становится в форсированный режим, который позволяет ускорить физико-химические процессы, определяющие временное поведение интересующего параметра или характеристики.

Имея в виду, что токовая перегрузка ФЭУ изменяет свойства поверхностного слоя динодов и газовый состав в колбе прибора [1], была разработана методика, позволяющая по единичным испытаниям выявить ФЭУ, СХ которых явно нестабильно во времени, и получить косвенную информацию о временной стабильности СХ.

Методика базируется на экспериментальном определении скорости спадания темнового тока после засветки ФЭУ световым импульсом. У исследованной группы ФЭУ были сняты СХ с большим временным разрывом.

Эксперимент проводился в два этапа с разрывом в девять месяцев на группе умножителей ФЭУ-79. Следует отметить, что при хранении ФЭУ никаких специальных мер не принималось, кроме предотвращения непосредственного попадания солнечного света на фотокатоды. На первом этапе при напряжениях питания, соответствующих анодной чувствительности в пределах 10 А/лм–100 А/лм, снималась СХ ФЭУ по методике, предложенной в [2]. Затем при напряжении питания, соответствующем плато счетной характеристики, на фотокатод подавался световой импульс со светодиода АЛ-102В длительностью 0,1 до 0,3 с, интенсивность которого обеспечивала получение импульса анодного тока с амплитудой, превышающей допустимое среднее значение на 2–3 порядка. Облучение вызывало во всех случаях резкое увеличение темнового тока на некоторых образцах на порядок и более. Характер поведения темнового тока после облучения в течение 100 с фиксировался путем измерения скорости счета темновых импульсов через каждые 2,25 с. Оказалось, что у части ФЭУ наблюдается явно выраженное снижение темнового тока к

уровню, который был до облучения; у других умножителей снижения почти не наблюдалось.

В результате сравнительного анализа счетных характеристик, снятых с разрывом в девять месяцев, удалось выявить четкую связь поведения темнового тока после облучения со стабильностью счетных характеристик. Чем быстрее происходило “успокоение” ФЭУ, тем более стабильным оказывались счетные характеристики.

В качестве примера на рис.1 показана счетная характеристика ФЭУ-79 №697, у которого оказалась наилучшая временная стабильность, а на рис. 2 - изменение темнового тока этого же образца во времени. На рис.3 показано изменение темнового тока ФЭУ-79 №186, у которого после срока хранения счетную характеристику снять не удалось из-за нестабильности показаний. Следует отметить, что у ФЭУ-79 №697 во время хранения практически не изменилось амплитудное распределение темновых импульсов, в то время как у ФЭУ-79 №186 произошло резкое искажение этого распределения.

Интересна и еще одна особенность. У ФЭУ №186 начальный темновой ток был существенно меньше, чем у ФЭУ №697, однако его временная нестабильность оказалась много больше. Отсюда следует, что малость темнового тока не может служить самостоятельным критерием при прогнозировании долговременной стабильности СХ.

Приведенные результаты наглядно показывают, что существует определенная связь между долговременной стабильностью счетной характеристики и поведением темнового тока после облучения ФЭУ мощным световым потоком.

Полученные данные позволяют утверждать, что если темновой ток после облучения ФЭУ мощным импульсом не “успокаивается” в течение десятков секунд, то его СХ не будет стабильна во времени. С другой стороны, на настоящем этапе нельзя количественно оценить долговременную стабильность СХ у ФЭУ с малым временем “успокоения”, так как ограниченное количество обмеренных ФЭУ (8 штук) не позволяет набрать объем данных, достаточный для корректной статистической обработки. Требуется проработки и вопрос о выборе коэффициента

и времени перегрузки для различных типов ФЭУ. Взятый в данной работе коэффициент перегрузки (100-1000) и время засветки (0,1-0,3 с) выбраны исходя из опыта эксплуатации ФЭУ-79 в режиме сильных засветок и во многом субъективны.

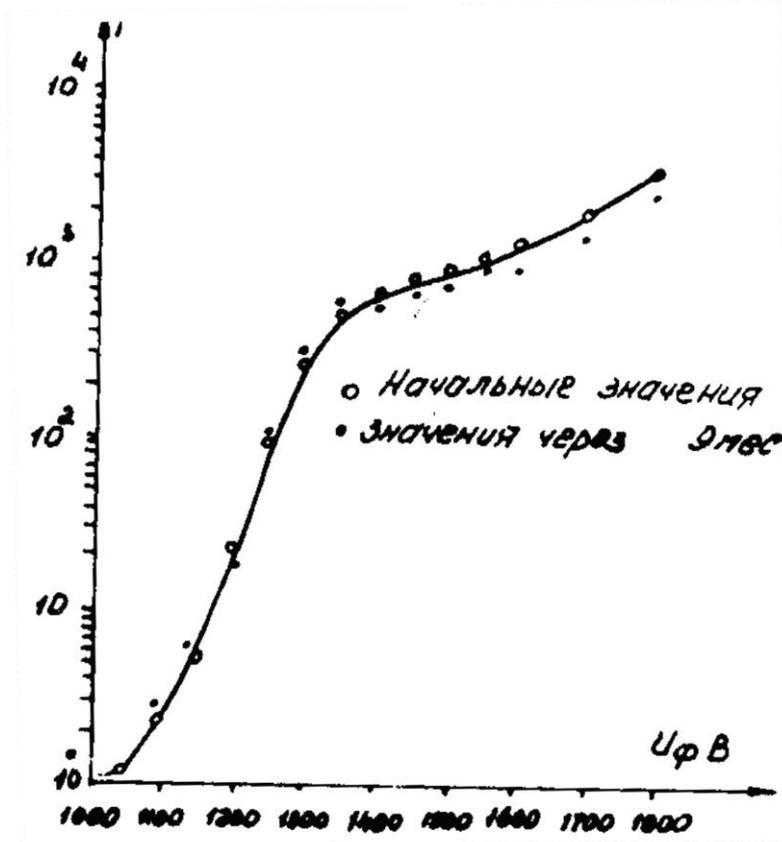


Рис. 1

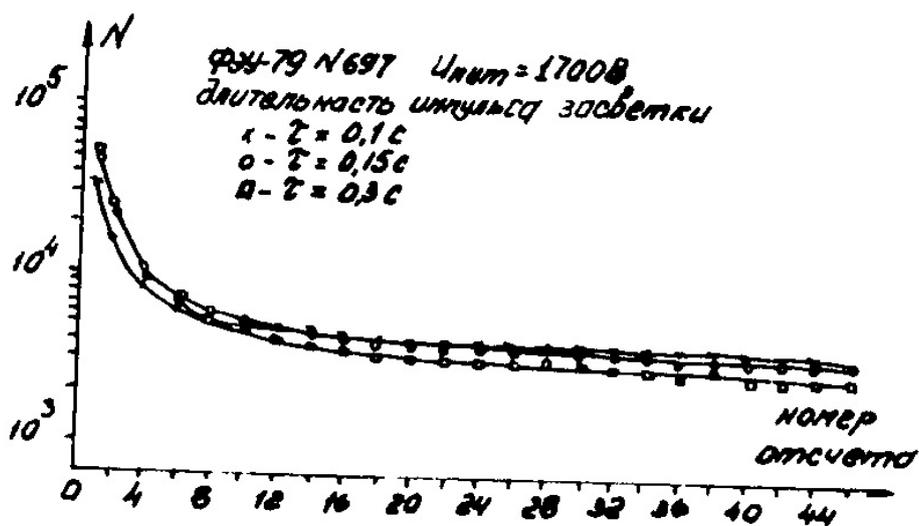


Рис. 1

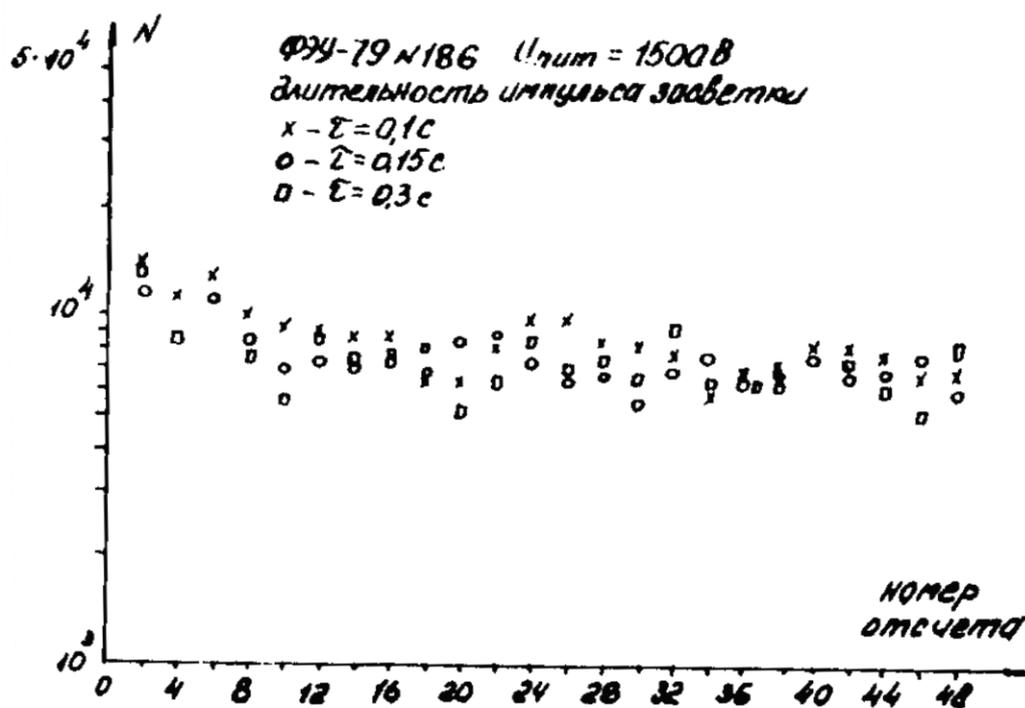


Рис. 2

Литература

1. Одноэлектронные фотоприемники/ С.С. Ветохин, И.Р. Гулаков, А.Н. Перцев и др. - М.: Энергоатомиздат, 1986.
2. Перцев А.Н., Резников И.В., Шушкевич С.С. Журнал прикладной спектроскопии. 1970. Т. XII. Вып. 5. С. 952-953.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЖЕСТКОСТИ СТРУКТУРЫ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДА 4- ДИМЕТИЛАМИНОХАЛКОНА

О.М. Жаркова¹, Ю.П. Морозова²

¹*Кубанский государственный университет, г. Краснодар,
jhar1@mail.ru*

²*Томский государственный университет, г. Томск*

Известно, что перспективность использования органического красителя в качестве флуоресцентного зонда определяется: а) способностью красителя к люминесценции в растворителях разной полярности и б) повышенной чувствительностью положения спектра излучения к влиянию растворителя. Этим требованиям удовлетворяет 4-диметиламинохалкон (ДМХ) (см. рис. 1), который в настоящее время является одним из наиболее эффективных флуоресцентных зондов, широко используемых в современных медико-биологических исследованиях.

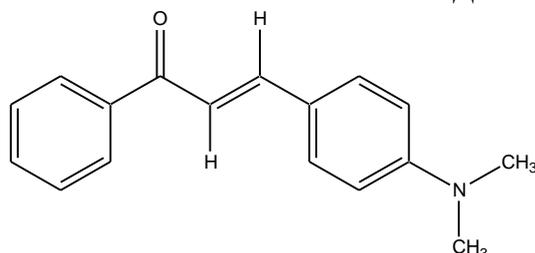


Рис. 1. 4-диметиламинохалкон

Изучение оптических свойств ДМХ продолжается более 50 лет [1-2], однако причины высокой чувствительности зонда к полярному окружению остаются до сих пор невыясненными. Несмотря на то, что ДМХ обладает нежесткостью структуры, до сих пор не были определены конформации ДМХ, вносящие вклады в спектры поглощения и флуоресценции зонда. Квантово-химические расчеты основного и возбужденного состояний ДМХ опубликованные в работе [3] были проведены для одной оптимизированной структуры молекулы в вакууме.

Цель данной работы – определить конформации ДМХ, проявляющиеся в спектрах поглощения и флуоресценции зонда.

Исследование молекулы ДМХ было выполнено с использованием теоретических и экспериментальных методов. Спектры поглощения ДМХ регистрировались с помощью двухлучевого спектрофотометра Cary 5000. Спектры флуоресценции ДМХ регистрировались на установке для снятия спектров флуоресценции СДЛ-2. В качестве теоретических методов использовались: метод молекулярной механики MM2, метод молекулярной динамики (Chem. Office Ultra V.10.0), метод нестационарной теории функционала плотности (TDDFT), модель поляризационного континуума (Gamess US). Ab initio расчеты выполнялись на базе вычислительного кластера СКИФ Cyberia Томского госуниверситета [4].

В ходе данной работы определены устойчивые конформации ДМХ в основном и возбужденном состоянии. В рамках TDDFT/B3LYP метода проведен теоретический расчет положений энергетических уровней, сил осциллятора и дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии зонда. Интерпретированы спектры поглощения и флуоресценции ДМХ в гексане и ацетоне. Показано, что в основном и возбужденном S_1 состояниях для молекулы ДМХ имеют место по 4 устойчивых конформации.

Литература

1. Бахшиев Н.Г., Гуларян С.К., Добрецов Г.Е., Кириллова А.Ю., Саркисов О. М., Светличный В.Ю. Природа влияния растворителя на квантовый выход свечения растворов флуоресцентного зонда 4-диметиламинохалкона // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109 № 6. С. 978-981.
2. Gularyan S.K., Sarkisov O.M., Dobretsov G.E., Svetlichnyi V.Yu., Gostev F.E., Antipin S.A. Dimethylaminochalcone as fluorescent probe: effect of the medium polarity on relaxation processes in the excited state // Russian Chemical Bulletin. 2004. V. 53, №. 8. P. 1670-1673.
3. Romanov A.N., Gularyan S.K., Polyak B.M., Sakovich R.A., Dobretsov G.E., Sarkisov O.M. Electronically excited states of membrane fluorescent probe 4-dimethylaminochalcone. Results of

quantum chemical calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. 13. P. 9518-9524.

4. <http://skif.tsu.ru>

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПЛЕНОК ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ИЗОЛЯТОРА Bi_2Se_3

Н.Н. Новикова¹, В.А. Яковлев¹, И.В. Кучеренко²

¹*ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук,
142190, ул. Физическая, 5, г. Москва, г.*

Троицк, novik@isan.troitsk.ru

²*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
119991, Ленинский проспект 53, Москва*

В последнее время значительное внимание исследователей уделяется новому классу материалов - топологическим изоляторам (ТИ) [1-4], которые в физике конденсированного состояния классифицируются по топологическому признаку, а не по симметрии и ее спонтанному нарушению. В данной работе мы исследовали пленку ТИ Bi_2Se_3 , осажденную на подложку (111)Si, методами отражения света при нормальном падении и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в диапазоне $30 - 2000 \text{ см}^{-1}$ при 293 К. Особый интерес представляло изучение распределения концентрации носителей по толщине пленки. Измерения спектров НПВО позволили определить дисперсию поверхностных поляритонов (ПП) при прямом оптическом наблюдении. В этих измерениях использовалась геометрия Отто [5] и призмы из кремния (Si), алмаза (C) и бромистого таллия - йодистого таллия (KRS-5). Толщина исследуемой пленки Bi_2Se_3 3420 нм. Пленка была выращена методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке (111)Si в Университете г. Вюрцбург (Германия)[6].

Спектр отражения получен с помощью ИК Фурье-спектрометра IFS 66v/s фирмы "Bruker" при угле падения

близком к нормальному в диапазоне от 50 до 2000см^{-1} при спектральном разрешении 4 см^{-1} .

Параметры оптических фононов и плазмонов для пленки Bi_2Se_3 определялись из дисперсионного анализа спектра отражения. Экспериментальный спектр сравнивался с расчетом, использующим формулы Френеля для отражения от многослойной структуры. Параметры расчета подбирались таким образом, чтобы получалось наилучшее согласие с экспериментом. Для этого использовалась программа SCOUT [7, 8]. На рис. 1 и рис. 2 представлены спектр ИК-отражения (эксперимент и подгонка) и функция потерь $\text{Im}(-1/\epsilon)$ в диапазоне частот от 50 до 2000 см^{-1} пленки Bi_2Se_3 .

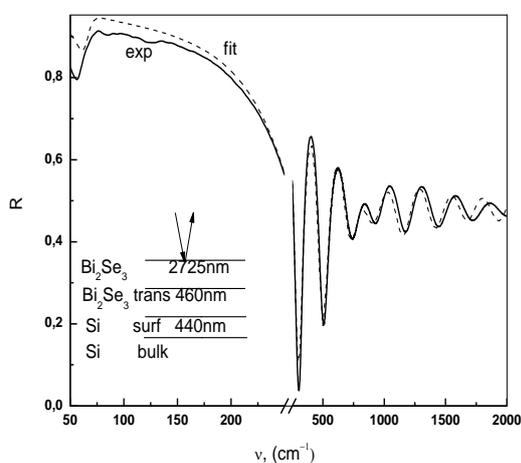


Рис. 1. Спектр ИК-отражения.

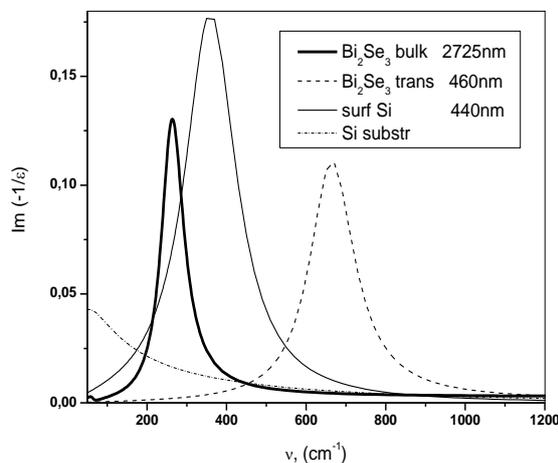


Рис. 2. Функция потерь пленки $(111)\text{Si}/\text{Bi}_2\text{Se}_3$.

Максимумы функции потерь соответствуют частотам плазмонов переходного слоя пленки (662 см^{-1}) и поверхностного слоя подложки кремния (368 см^{-1}). В объемном слое пленки наблюдаются связанные плазмон-ЛО фононные моды ($\omega_{\text{LO}} = 130\text{ см}^{-1}$) [9]. Так, максимумы при частотах 59 и 264 см^{-1} мы связываем с нижней и верхней ветвями этой моды.

Для улучшения подгонки на границе раздела $\text{Si} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ введены 2 переходных слоя: приповерхностный слой кремния и слой на границе поверхностного слоя кремния и пленки. Плазменные частоты пленки Bi_2Se_3 в переходном слое и в объеме равны 659 и 240 см^{-1} , соответственно. Таким образом, распределение концентрации носителей (n) по толщине пленки

не является однородным. В слое у границы раздела n заметно больше, чем в объеме пленки. Так, в переходном слое кремний-пленка $n = 3.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в объеме $n = 3.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Подвижности носителей примерно равны 300 и 1000 $\text{см}^2/\text{Вс}$, соответственно. Из измерений эффекта Холла в этой пленке следует, что концентрация носителей $\approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$, подвижность – 500 $\text{см}^2 / \text{Вс}$. В условиях градиента концентрации эффект Холла дает усредненные значения. Мы объясняем различие в концентрациях носителей в переходном слое и объеме пленки следующим образом. Исследование морфологии поверхности пленок Bi_2Se_3 , осажденных на подложку (111)InP [10], показывают, что на первой стадии роста, при толщине пленки $\approx 20 \text{ нм}$, поверхность имеет вид мелкозернистой мозаики. При увеличении толщины пленки мозаичная структура трансформируется в доменную. Размер доменов в пленках толщиной 200 нм и более составляет 10 – 20 нм. Известно, что источником электронов в полупроводниках Bi_2Se_3 являются нестехиометрические вакансии Se, которые концентрируются на границах зерен. При уменьшении протяженности границ с увеличением размеров доменов уменьшается число вакансий Se и, следовательно, концентрация электронов. Таким образом, должен возникнуть градиент концентрации носителей от границы раздела подложка – пленка до поверхности пленки, что и проявляется в оптических измерениях коэффициента отражения.

Поверхностные поляритоны (ПП) [11], электромагнитные возбуждения ближнего поля, являются нерадикационными возбуждениями, обладающими волновым вектором большим волнового вектора света в вакууме. Поэтому они не взаимодействуют с внешним электромагнитным полем в обычных условиях. Призма НПВО, установленная с некоторым зазором над образцом, позволяет согласовать волновые вектора ПП и возбуждающего их света и, тем самым, обеспечить резонансное поглощение света поверхностным поляритоном.

Проведены измерения спектров НПВО на приставке НПВО-1 (ЛОМО) при различных углах падения от 20 до 60 градусов в р-поляризованном свете. В области от 30 до 550 см^{-1} использовались алмазная (C) и кремниевая (Si) призмы, призма

из KRS-5 применялась для измерений спектров НПВО в области от 450 до 2000 см^{-1} .

Измерены спектры НПВО (ATR) при различных углах падения света внутри призмы. В спектрах отчетливо видны четыре минимума на частотах 55, 120, 200 и 270 см^{-1} . Три из них соответствуют поверхностным поляритонам смешанного плазмон-фононного типа. Пик при 270 см^{-1} обусловлен волноводной модой, что подтверждается расчетом распределения электромагнитного поля поперек образца. Из НПВО спектров определена зависимость частот ПП и волноводных мод от приведенного волнового вектора (дисперсия). При использовании призмы KRS-5 выше 450 см^{-1} наблюдаются волноводные моды, которые хорошо согласуются с частотами интерференционных минимумов в спектрах внешнего отражения, что также подтверждается зависимостью частот волноводных мод от порядка интерференции.

Таким образом, впервые в пленке топологического изолятора Bi_2Se_3 экспериментально наблюдались поверхностные поляритоны и волноводные моды. Оптическим методом продемонстрирована неоднородность распределения концентрации носителей в пленке Bi_2Se_3 . Из спектров НПВО определена дисперсия поверхностных поляритонов и волноводных мод.

Работа выполнена при поддержке Программой фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН «Физика новых материалов и структур».

Литература

1. L.Fu and C.L. Kane, Phys. Rev. B 76, 045302 (2007).
2. H.J. Zang, C.X. Liu, X.L. Qi et al., Nat. Phys. 5, 438 (2009).
3. Y. Xia, D. Qian, D. Hsien et al., Nat. Phys. 5, 398 (2009).
4. Liang Ni, Faxian Xiu, Yong Wang et al., J. of Appl. Phys. 109, 103702 (2011).
5. М. Н. Либенсон, Поверхностные электро-магнитные волны оптического диапазона. Соросовский образовательный журнал, № 10, 1996, с. 92-98.

6. H. Mass, S. Schreyeck, S. Schatzetal., J. ofAppl. Physics, 116, 193708 (2014)
7. W. Theiß, The SCOUT through CAOS, Manual of the Windows application SCOUT.
8. W. Theiß, Surface Science Reports 29, 91 (1997).
9. Питер Ю, Мануэль Кардона. Основы Физики Полупроводников. Физматлит, 2002 Москва, гл. 8, стр. 299-301.
10. S. Schreyeck, N.V. Tarakina, G. Karchewskietal., Appl. Phys. Lett. 102, 041914 (2013).
11. Surface Polaritons. Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces / Eds. V.M. Agranovich, D.L. Mills. North-HollandPubl., Amsterdam (1982).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА САПФИРА В ОБЛАСТИ 10 МКМ

В.Е. Роголин^{1,2}, И.А. Каплунов², И.С. Ценина¹, М.С. Андреева³

¹*АО Национальный центр лазерных систем и комплексов
“Астрофизика”, 125424, Россия, Москва, Волоколамское ш., д. 95*

²*Тверской государственный университет, 170100, Россия, Тверь,
ул. Желябова, 33*

³*Московский государственный университет им.*

*М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, Россия,
Москва, Ленинские горы 1/2*

ivan.kaplunov@tversu.ru; v-rogalin@mail.ru

The spectrum of reflection sapphire in the range of 2.5 - 25 microns was investigated. The literature data on the frequency-temperature dependence of the absorption coefficient in the region of 2.5 - 7 microns were analyzed. These dependencies were extrapolated to 10.6 μm . It is shown that the absorption coefficient in the region of 10.6 μm in the temperature range 300 - 2300 K has the value - $\beta = (2 \div 3) \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. These data can be used for developing the technology of laser processing of sapphire, ceramic alumina and anodized aluminum alloy products.

Монокристаллический лейкосапфир (сапфир) (α модификация Al_2O_3) широко применяется в оптике, в электронной, оптоэлектронной и лазерной технике, для точной механики, для изготовления «нецарапаемых» стекол различной формы, для изготовления биологически совместимых медицинских изделий и др. [1]. Он прозрачен в широком температурном диапазоне, вплоть до $1600\text{ }^\circ\text{C}$ (в области от $0,17$ до $5,5$ мкм), а также в терагерцовом и СВЧ диапазонах; имеет высокую твердость, прочность, химическую инертность, низкий коэффициент трения.

Промышленная технология выращивания сапфира хорошо развита, несмотря на высокую температуру плавления $\sim 2050\text{ }^\circ\text{C}$; причём различными методами (Степанова, Киропулоса, Вернейля, Чохральского, направленной кристаллизации). Получают крупногабаритные монокристаллы диаметром более 300 мм и весом около 100 кг, а также профилированные изделия различной формы [1].

Широко применяются электроизоляционные, термостойкие керамики на основе Al_2O_3 (поликор, корунд, алунд и другие) [2].

Алюминий химически активный материал, поэтому изделия из Al и его сплавов пассивируются (процесс оксидирования) путём создания тонкого механически прочного покрытия (несколько мкм) окиси алюминия.

Для резки заготовок из сплавов алюминия, керамического и, монокристаллического оксида алюминия, часто используются CO_2 – лазеры, излучающие на длине волны $10,6$ мкм, поэтому знание оптических характеристик окиси алюминия в этой спектральной области в ряде случаев оказывается необходимым для оптимизации технологических процессов.

Спектры сапфира в ИК - области исследовались во многих классических работах, например [3,4], тем не менее, свойства в спектральной области 10 мкм изучены недостаточно.

В данной работе исследовались оптические характеристики лейкосапфира в области длин волн вблизи 10 мкм путем измерений пропускания и отражения монокристаллов с последующим расчётом поглощения в области прозрачности и

аппроксимацией результатов в область непрозрачности материала.

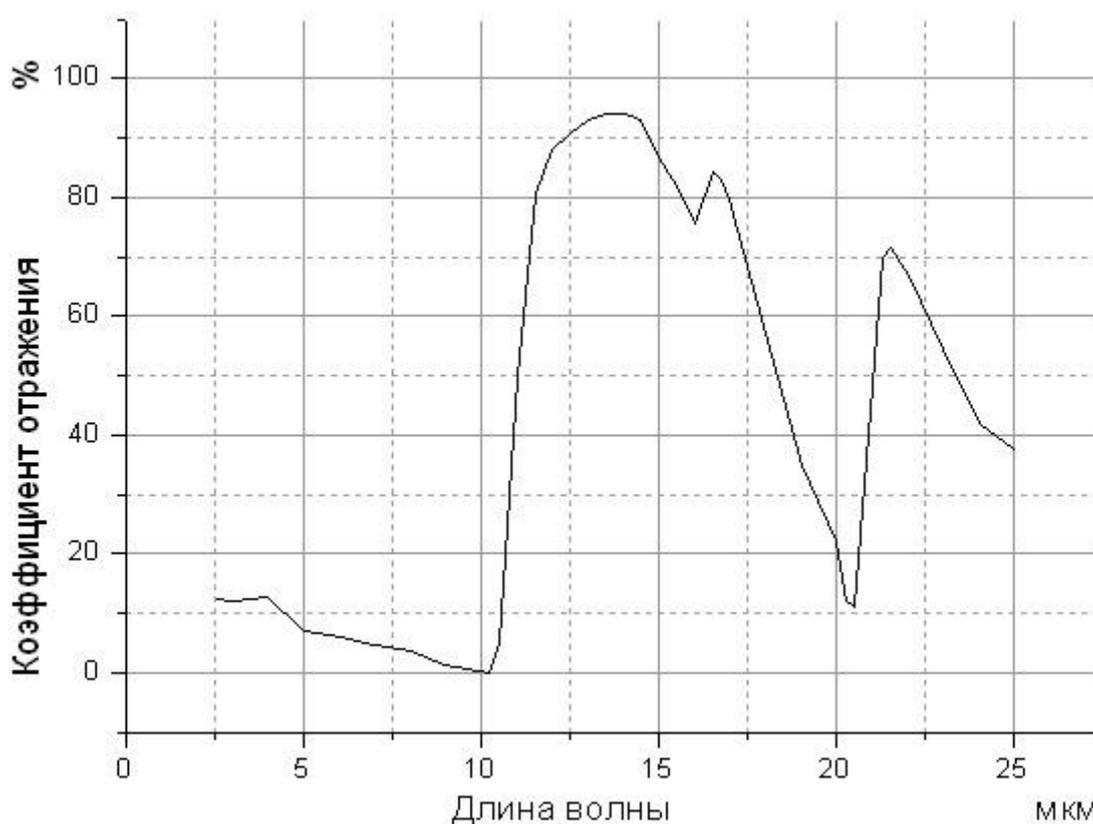


Рис. 1. Спектр отражения лейкосапфира в ИК области

Для измерения коэффициента отражения использовали пластины монокристалла лейкосапфира толщиной 15 мм. Измерения проводились на ИК спектрофотометре «Hitachi – 225» с приставкой для измерения зеркального отражения IRR-3. Методика изложена в [5]. Типичный измеренный спектр зеркального отражения в диапазоне 2,5 – 25,0 мкм приведён на рисунке 1. Несколько завышенное значение коэффициента отражения в области 2,5 – 6,0 мкм объясняется тем, что на фотоприёмник прибора частично попадает излучение от второй грани образца. Далее, вследствие значительного поглощения излучения, отражённого от второй грани, регистрировалось лишь френелевское отражение от одной грани.

Коэффициент отражения в диапазоне ~ 5 -10 мкм монотонно снижается практически до нуля. В области ~ 10 - 14 мкм наблюдается резкий рост величины коэффициента отражения,

достигающего в максимуме $\sim 95\%$. Качественно, частотная зависимость коэффициента отражения соответствует соотношениям Крамерса-Кронига.

Как показано в [6], корректно проводить измерения коэффициента поглощения спектрофотометрическим методом желательнее в области пропускания образца $\sim 50\%$. В случае сапфира в области 10 мкм это слой толщиной порядка 1 мкм.

Экспериментальные данные по величине коэффициента поглощения оксида алюминия заметно отличаются между собой [7-9], но во всех случаях наблюдается значительный рост поглощения при увеличении температуры. Поглощение кристаллов на длинноволновом краю ИК – области поглощения, как известно [6,7], обусловлено взаимодействием излучения с фононами. В этом случае зависимость коэффициента поглощения от длины волны обычно имеет экспоненциальный характер. Предполагая, что в области 10 мкм эта зависимость сохраняется, мы сочли возможным провести оценку коэффициента поглощения на длине волны 10,6 мкм путём аппроксимации данных работы [7], в которой проведен тщательный обзор и анализ литературных сведений по значениям коэффициента поглощения в видимой и ИК - областях спектра (до 7 мкм) в диапазоне температур 300 – 2300 К. На рисунке 2 приведены зависимости коэффициента поглощения от длины волны при разных температурах – от комнатной, до, $T = 2300$ К, построенные по данным [7]. Характерно, что, несмотря на значительное влияние температуры на поглощение, зафиксированное в области полупрозрачности (экспериментальные данные для коэффициента поглощения в диапазоне от видимой области до 7 мкм, обобщены в [7]), при экстраполяции в область 10 мкм, как видно на рисунке 2, влиянием температуры можно практически пренебречь. Коэффициент поглощения в области 10,6 мкм в диапазоне температур 300 – 2300 К таким образом оценивается – $\beta = (2\div 3) \times 10^4 \text{ см}^{-1}$.

Косвенно это значение подтверждается результатами работы [10], в которой методами металлофизики исследованы особенности взаимодействия импульса излучения мощного CO_2 –

лазера ($\sim 10^7$ Вт/см²) с поверхностью пассивированного дюралюминия. Наблюдались значительные повреждения в поверхностном слое Al₂O₃ толщиной ~ 1 мкм. Морфология наблюдавшихся последствий воздействия позволила предположить, что поглощение излучения произошло в слое ~ 1 мкм, то есть коэффициент поглощения излучения составлял величину порядка 10^4 см⁻¹.

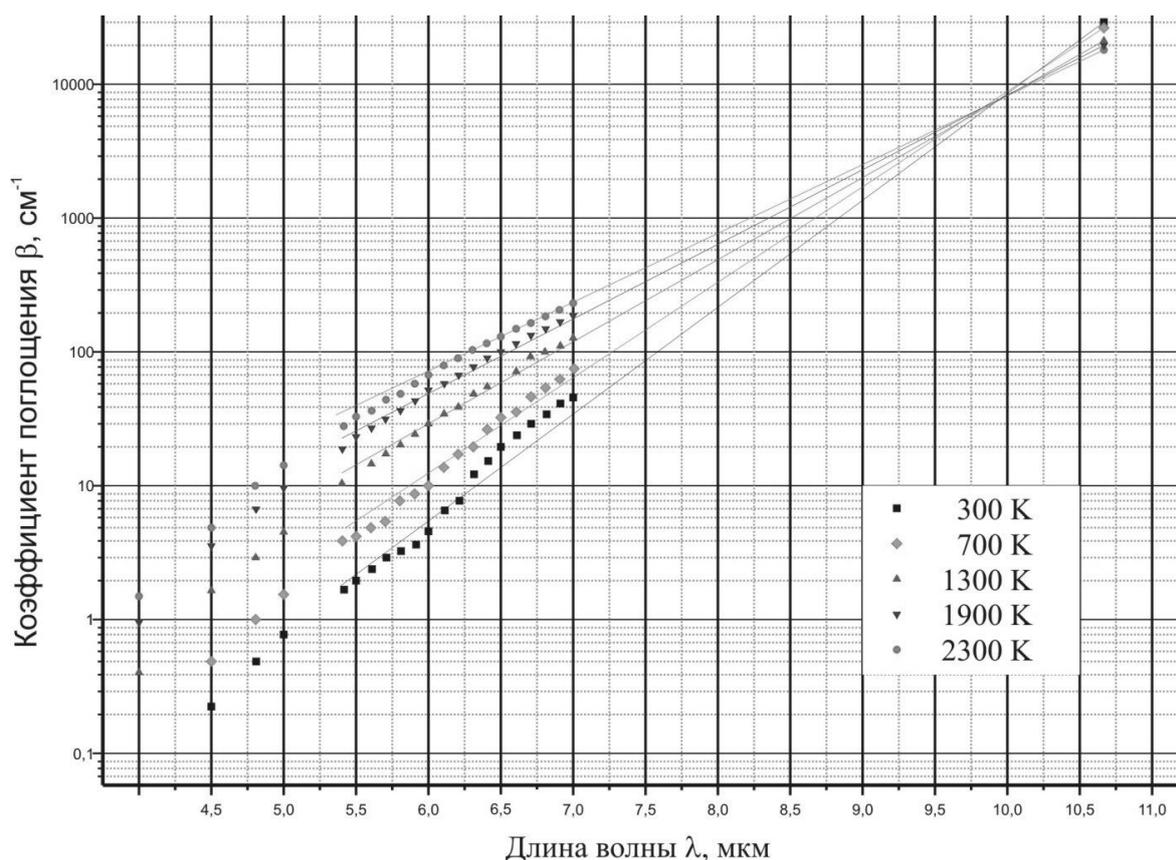


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения сапфира от длины волны при температурах: 1 – 300 К, 2 – 700 К, 3 – 1300 К, 4 – 1900 К, 5 – 2300 К. Экспериментальные точки взяты из [7]

В тоже время, следует отметить, что приведённые выше результаты не совпадают с данными [9], в которой проведено расчетно-теоретическое исследование роли величины коэффициента поглощения (принимаемого авторами равным 1000 см⁻¹) концентрированного непрерывного излучения CO₂ - лазера (600 Вт/см²) в формировании поля температуры в процессе нагрева и плавления плоского слоя керамики оксида

алюминия. Полученные результаты показывают, что на длине волны 10,6 мкм коэффициент отражения лейкосапфира при комнатной температуре составляет $\sim 6\%$ при коэффициенте поглощения $(2\div 3)\times 10^4 \text{ см}^{-1}$. Проведённые оценки показали, что в этом диапазоне поглощение слабо зависит от температуры.

Авторы признательны Гавриш С.В. за полезные обсуждения.

Литература

1. Мусатов М.И. Техника и технология выращивания кристаллов сапфира методом ГОИ. С. - Пб.: Изд-во Политехнического ун-та, 2013. 470 с.
2. Сайт компании ОАО «Поликор» <http://www.polikor.net/product/54>
3. Barker A.S. Infrared lattice vibrations and dielectric dispersion in corundum Phys. Rev., 1963, v. 132, №4, p. 1474 – 1481.
4. Coblentz W.W. Supplementaly investigations of infrared spectra, The Carnegie institution, Pub. №97, Washington, 1908, p. 17.
5. Рогалин В.Е. Оптическая стойкость медных зеркал для мощных импульсных ТЕА CO₂– лазеров // Материаловедение. 2013. № 9. с. 34-42.
6. Каплунов И.А., Рогалин В.Е., Ценина И.С. О фундаментальном поглощении фторидов кальция, магния, лития в области 8–12 мкм // Оптика и спектроскопия. 2014. Т. 117. № 4. с. 68–70.
7. Лингарт Ю.К., Петров В.А., Тихонова Н.А. Оптические свойства лейкосапфира при высоких температурах. I. Область полупрозрачности // ТВТ. 1982. Т. 20. № 5. с. 872 – 880.
8. Лингарт Ю.К., Петров В.А., Тихонова Н.А. Оптические свойства лейкосапфира при высоких температурах. II. Свойства монокристалла в области непрозрачности и свойства расплава // ТВТ. 1982. Т. 20. № 6. с. 1085-1092.
9. Битюков В.К., Петров В.А., Смирнов И.В. Влияние оптических свойств на формирование температурных полей в оксиде алюминия при его нагреве и плавлении концентрированным лазерным излучением ТВТ. 2015. Т. 53. № 1. с. 29 -38.
10. Рогалин В.Е., Кугаенко О.М. Исследование поверхности оксидированного алюминия после воздействия импульса

СО₂лазера //Тезисы VIII Межд. конф. Фазовые превращения и прочность кристаллов. Черноголовка, 2014. с. 84.

ДАУН-КОНВЕРСИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ NaGd(MoO₄)₂, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ

***Д.А. Лис, К.А. Субботин, Ю.Н. Осипова, Е.В. Жариков, И.А.
Щербаков***

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991
Россия, Москва, ул. Вавилова д. 38, тел. 7(916)295-84-40
soubbot@lsk.gpi.ru*

Исследована люминесценция NaGd_{1-x}Yb_x(MoO₄)₂- серии кристаллов ($x = 0,0058 - 0,2769$) при УФ-возбуждении. Обнаружена люминесценция Yb³⁺ в районе 1 мкм, возникающая вследствие безызлучательного переноса энергии возбуждения на иттербий, по-видимому, от донорных центров матрицы. Установлено, что при высоких концентрациях Yb этот перенос имеет кооперативный характер, т.е., энергия возбуждения от одного донорного центра передается одновременно на два иона Yb³⁺. Иными словами, квантовый выход такого переноса превышает единицу.

The fluorescence of the NaGd_{1-x}Yb_x(MoO₄)₂, ($x = 0,0058 - 0,2769$) crystal series at UV-excitation has been studied. The observed Yb³⁺ luminescence at $\sim 1 \mu\text{m}$ is caused by non-radiative excitation transfer to Ytterbium, probably, from the host donor centres. This transfer was shown to be a cooperative one at high Yb contents, i.e., the excited state energy from each donor centre is transferred for two Yb³⁺ ions simultaneously. Or, by another words, the quantum yield of the transfer exceeds unity.

Введение

В настоящее время наблюдается бурный рост объемов производства полупроводниковых солнечных батарей. Однако

КПД таких батарей остается невысоким, в том числе, из-за того, что квантовый выход фотонно-электрического преобразования в этих батареях не превышает единицы [1]. Энергия образующихся при этом электронно-дырочных пар равна ширине запрещенной зоны (ШЗЗ) полупроводника, даже если сгенерировавшие их фотоны имели в разы бóльшую энергию (далее по тексту такие фотоны будем называть фотонами высоких энергий, ФВЭ).

Данное ограничение можно обойти путем преобразования спектрального состава излучения Солнца с помощью кооперативной даун-конверсии. При этом ФВЭ, поглотившись в специальном даун-конверсионном слое, помещенном между Солнцем и фотоэлементом, преобразуется в два фотона с энергией, слегка превышающей ШЗЗ фотоэлемента. Каждый из таких вторичных фотонов, попадая, затем, в фотоэлемент, образует в нем свою электронно-дырочную пару. В результате первичный ФВЭ превращается не в одну, а в две электронно-дырочных пары.

Применительно к солнечным батареям на кристаллическом кремнии (с-Si) изучаются различные схемы даун-конверсионного преобразования с участием донорных центров, поглощающих первичные ФВЭ, а также акцепторов, излучающих вторичные фотоны. В роли акцептора удобно использовать ион Yb^{3+} , т.к. диапазон его люминесценции очень удачно согласуется с ШЗЗ с-Si. На роль донорных центров, помимо ранее опробованных РЗИ (Er^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} и т.д., см. напр. [2-7]) можно также использовать ионные комплексы самой матрицы, которые обладают интенсивным широкополосным поглощением, в том числе, в видимой области спектра. При этом имеет место практически непосредственный контакт между донором и акцептором, что является важнейшим условием для эффективного безызлучательного переноса энергии возбужденного состояния (ЭВС).

Настоящая работа посвящена исследованию возможности использования кристаллов $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, легированных иттербием (Yb:NGM), как материала даун-конвертеров для с-Si солнечных батарей.

Методика эксперимента

Серия монокристаллов Yb:NGM выращивалась методом Чохральского на воздухе. Интенсивности люминесценции в районе 1 мкм измерялись на порошках, полученных помолом монокристаллов, при возбуждении пятью различными светодиодами с длинами волн излучения от 255 нм до 360 нм. Сигнал люминесценции регистрировался ФЭУ-28. В качестве внутреннего эталона-люминофора использовался размолотый монокристалл $\text{NaLa}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}(\text{MoO}_4)_2$, легированный 2 ат. % Nd.

Интенсивность люминесценции Yb^{3+} в образцах измерялась также при резонансном ИК-возбуждении непрерывным диодным лазерным модулем KLM-N980-200-5 ($\lambda_{\text{изл}} = 980$ нм).

Результаты и обсуждение

В рамках работы была исследована серия кристаллов Yb:NGM с концентрациями Yb^{3+} от 0,58 до 27,69 ат.% (по отношению к Gd). Ранее [8] при УФ-возбуждении в данных образцах нами было обнаружено два различных вида центров люминесценции в видимой области спектра. Люминесценция одного из них очень похожа на таковую в CaMoO_4 , приписываемую в работе [9] переходу с переносом заряда в молибдатных комплексах.

Кроме того, при УФ-возбуждении наблюдается люминесценция Yb в районе 1 мкм. Зависимость интенсивности этой люминесценции от длины волны возбуждения приведена на рис. 1. Видно, что данная зависимость проходит через пологий максимум в районе 320-340 нм. Полоса поглощения перехода с переносом заряда иона Yb^{3+} лежит в более коротковолновой области, в районе 230 – 280 нм [2, 10]. Таким образом, в нашем случае ионы Yb, по-видимому, переходят в возбужденное состояние $^2\text{F}_{5/2}$ за счет безызлучательного переноса ЭВС от собственных активных центров матрицы.

При этом важнейшим является вопрос, является ли данный перенос кооперативным, т.е., передается ли ЭВС каждого из донорных центров матрицы одновременно двум, либо всего лишь одному иону Yb? Ответить на этот вопрос можно путем изучения зависимости интенсивности люминесценции Yb при УФ-возбуждении от его концентрации в образце. Нетрудно

показать, что в случае отсутствия кооперативной даун-конверсии эта зависимость должна быть линейной, а в случае присутствия – квадратичной.

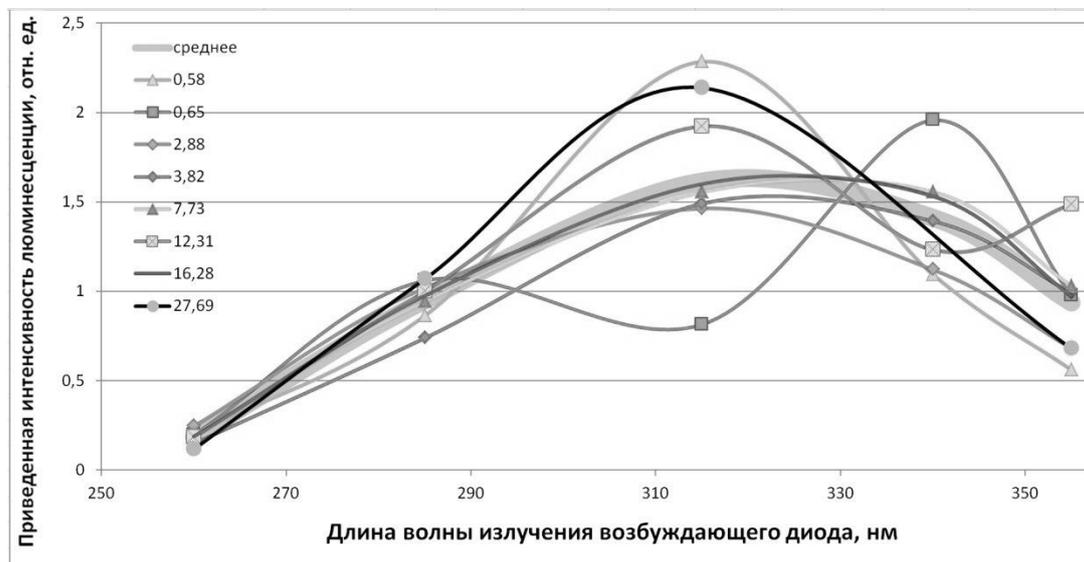


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции Yb от длины волны возбуждения для образцов с различными концентрациями Yb.

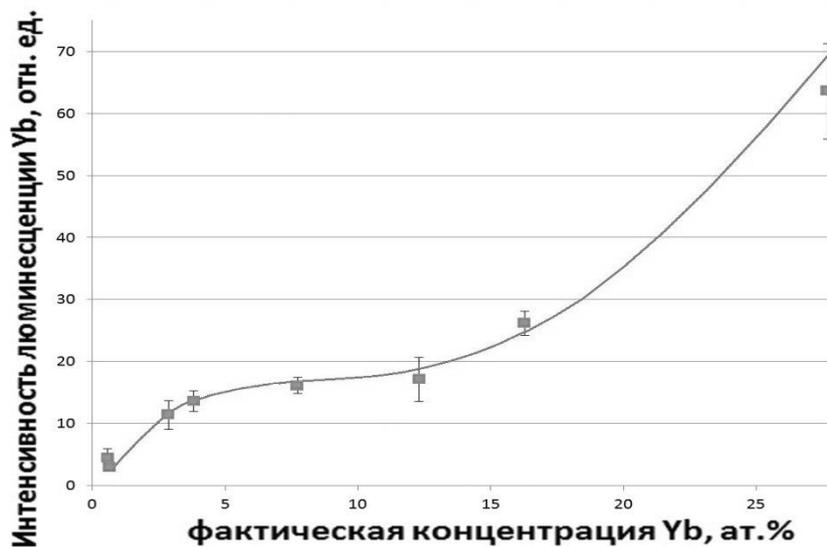


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции Yb от его фактической концентрации в кристаллах Yb:NGM при ультрафиолетовом возбуждении.

На рис. 2 приведена экспериментально полученная концентрационная зависимость интенсивности люминесценции

Yb в исследованной нами серии кристаллов Yb:NGM при УФ-возбуждении.

Видно, что она состоит из трех характерных участков. На первом, в области низких концентраций иттербия, наблюдается практически линейная зависимость. Т.е, вклад механизма кооперативной даун-конверсии здесь еще очень мал в силу слишком больших расстояний между донором и акцепторами. В области средних концентраций Yb наблюдается явная тенденция к насыщению зависимости. Такое насыщение многократно наблюдалось в различных материалах с иттербием (см. напр. [5, 11, 12]) и обычно связывается с тушением люминесценции Yb на неконтролируемых примесях.

Наконец, в области высоких концентраций тенденция к насыщению снова сменяется уверенным ростом интенсивности люминесценции Yb с увеличением его концентрации. Это может означать, что при столь высоких концентрациях Yb³⁺ механизм кооперативной даун-конверсии с раздвоением квантов уже начинает активно проявляться; концентрационная зависимость становится квадратичной, и это берет верх над эффектом концентрационного тушения люминесценции.

С целью разделения эффектов концентрационного тушения и кооперативной даун-конверсии, нами проведены измерения интенсивности люминесценции Yb в тех же образцах при резонансном ИК-возбуждении. Никакого размножения возбуждений в этом случае происходить не может. Вместе с тем, тушение люминесценции на примесях должно проявляться в равной степени и при УФ, и при ИК-возбуждении. Поэтому выход концентрационной зависимости интенсивности люминесценции на насыщение здесь не должен сменяться уверенным ростом с дальнейшим повышением концентрации Yb. Именно такая картина и наблюдается на рис. 3.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в кристаллах Yb:NGM с высокими концентрациями иттербия происходит кооперативная даун-конверсия с квантовым выходом, превышающим единицу, что может представлять интерес для даун-конверсионных преобразователей спектрального состава солнечного излучения, способных

существенно повысить эффективность солнечных батарей на основе c-Si.

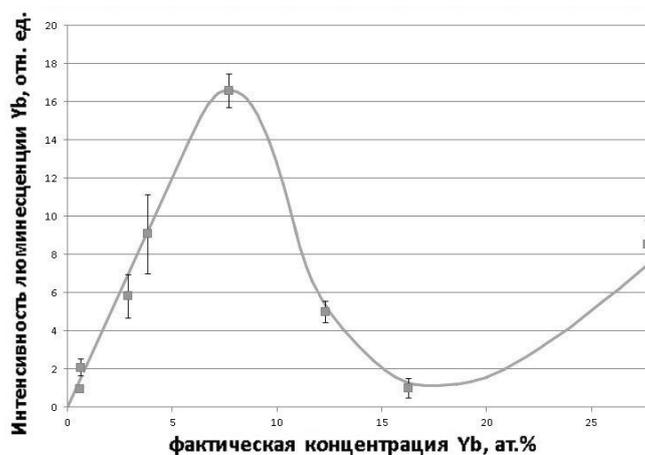


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции Yb от его фактической концентрации в кристаллах Yb:NGM при резонансном ИК-возбуждении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-02-00743)

Литература

1. Shockley W., Queisser H.J. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. № 3. P. 510–518.
2. Zhou J.J., et. al.- Chem. Phys. Lett. 2010. V. 486. P. 116–118.
3. Tikhomirov V.K., Rodriguez V.D., et. al.- Solar Energy Materials & Solar Cells 2012. V. 100. № 5. P. 209–215.
4. J.T. van Wijngaarden, et. al.- Phys. Rev. 2010. V. 81 B. P. 155112.
5. Jiayue Sun, et. al.- J. Mater. Science 2014. V. 49. P. 527–531.
6. Deng K., et. al.- Opt. Express 2011. V. 19. № 3. P. 1749-1754.
7. Pan Z., et. al.- Proc. SPIE 2013. V. 8824. P. 88240Z.
8. К.А.Субботин, с соавт.- Оптика и Спектроскопия, 2015, т.119, № 5 – в печати
9. Cao X.Q., et. al.- J. Nanosc. Nanotech. 2011. V. 11. № 11. P. 9543-9549.
10. Teng Yu, et. al.- Opt. Expr. 2010. V. 18. № 9. P. 9671-9676.
11. Zhang H., et. al.- J. Rare Earths 2011. V. 29. № 9. P. 822.
12. Wei X.T., et. al.- J. Appl. Phys. 2010. V. 107. № 10. P. 103107.

ПРИМЕНЕНИЕ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ НЕРАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

*С.С. Джимак, А.А. Басов, Г.Ф. Копытов, Д.В. Кашаев,
М.Е. Соколов, М.Г. Барышев*

*ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская
149, jimack@mail.ru*

Developed a method of measurement of hydrogen isotopes (^2H) and oxygen (^{17}O) in liquid media by quantitative nuclear magnetic resonance. It was found that the most appropriate chemical compound to create a reference sample to study the isotopic composition of water solutions is shifting trifluoromethanesulfonate reagent europium (III). Studied dependence of the paramagnetic chemical shift of nuclei ^2H and ^{17}O concentration of Eu^{3+} ions in solution.

Введение

Основными причинами, обуславливающими флуктуации изотопного состава веществ являются как радиоактивные превращения, так и результаты различных физико-химических и биологических процессов, основную роль в которых играют кинетический и термодинамический изотопные эффекты. Причём фракционирование изотопов в природе сильнее выражено у тех элементов, которые принимают более активное участие в круговороте веществ неорганического и органического мира (кислород, водород, углерод, азот, сера).

Информация об изотопном распределении элементов в природных и синтетических материалах может использоваться для определения географической локации человека и животных [1] происхождения пищевой продукции, напитков, для определения фальсифицированных товаров, а также для решения таких специфических задач, как идентификация происхождения наркотических веществ в следственном эксперименте.

Для определения изотопного состава используются различные инструментальные методы: масс-спектрометрия [2-4],

ИК-спектроскопия [5], ядерный магнитный резонанс (ЯМР) с методологическим подходом SNIF-NMR [6-8].

Сложность решения проблемы определения изотопного состава веществ заключается в трудоёмкости, длительности и дорогостоящей реализации методов детерминирования содержания ядерных изотопов в химических веществах. Наиболее проблематичным при выполнении методик определения изотопов методами количественного ЯМР является выбор оптимальных специфических зондов с подходящими магнитно-релаксационными характеристиками. При определении концентрации дейтерия наибольшие трудности связаны с длительностью съёмки спектра ЯМР.

Несмотря на то, что одним из наиболее совершенных методов определения соотношения нерадиоактивных изотопов в веществе является масс-спектрометрия [4], ее применение тоже несколько ограничено, так как данный метод не позволяет провести количественное измерение в воде соотношения $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}$ из-за наложения молекулярного иона H^{16}O^- на пик ^{17}O , что обусловлено одинаковой массы этих частиц.

Исходя из этих примеров, очевидно, что не существует универсальных методов для определения концентрации указанных выше изотопов в веществе, поэтому представляется актуальной разработка альтернативных методов диагностики изотопного состава веществ.

Целью представляемой работы являлась разработка нового метода количественного определения ^2H и ^{17}O с помощью ЯМР спектроскопии и применением лантаноидного сдвигающего реагента (ЛСР), добавляемого в зонд в качестве внешнего ЯМР стандарта, относительно которого проводится измерение.

Данный подход позволит значительно упростить и ускорить выполнение эксперимента по изотопному составу веществ. Для решения поставленной цели необходимо было подобрать наиболее подходящий по релаксационным и сдвигающим характеристикам ЛСР, его концентрацию для приготовления эталонного образца, провести экспериментальную оценку химического сдвига для ядер ^2H и ^{17}O с построением калибровочных графиков.

Ход выполнения эксперимента

В работе использовался прибор ЯМР фурье-спектрометр 400 МГц (FT NMR SYSTEM модели JNM-ECA 400), с датчиком 40TH5AT/FG2, который имел следующие характеристики: индукция постоянного магнитного поля равная 9,389766 Тл; диапазон частот от 10 до 400 МГц, с шагом 0,01 Гц; резонансная частота ядер ^{17}O равна 54,22 МГц; резонансная частота ядер ^2D равна 61,37 МГц (настраивается прибором); чувствительность для ^1H : ≥ 220 (для 0,1 % раствора этилбензола в дейтерохлороформе); чувствительность для ^{13}C : ≥ 170 (для 10 % раствора этилбензола в дейтерохлороформе); дрейф постоянного магнитного поля: менее 4 Гц/час; ширина ^1H ЯМР сигнала на полувысоте: не более 0,45 Гц (для 0,1 % раствора этилбензола в дейтерохлороформе).

Для исследуемого образца использовали откалиброванную основную ЯМР-ампулу диаметром $4,97 \pm 0,013$ мм и длиной 178 мм. В неё помещали исследуемое на изотопный состав вещество. Также имелась откалиброванная внутренняя ЯМР-ампула (коаксиальный внешний стандарт) с длиной концевой капилляра 32 мм и его ёмкостью 40 мкл, которая являлась вставкой в основную ЯМР ампулу и содержала в себе вещество – эталон с такой же как у определяемого вещества молекулярной структурой, но известным изотопным составом. Внутренняя ЯМР-ампула содержала растворённый ЛСР (трифторметансульфонат европия (III), Sigma Aldrich, безводный и водорастворимый) благодаря которому ЯМР спектр вещества внутренней ампулы был смещён относительно определяемого вещества из основной ампулы, что позволяло произвести интегрирование отдельных сигналов спектра друг относительно друга.

Использовали ряд калибровочных образцов чистой воды (содержание примесей не более 0,01 % по массе) с известным содержанием изотопа кислорода ^{17}O и дейтерия в соответствии с международным стандартом введённым МАГАТЭ: VSMOW и SLAP.

Для метода определения отношения $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ во внутреннюю ЯМР-ампулу помещали образец воды с содержанием ЛСР

$(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Eu}$ равным $(0,120 \pm 0,005)$ моль/л, при этом содержание изотопа кислорода ^{17}O воды в данном растворе должно соответствовать исследуемому диапазону концентраций изотопа кислорода ^{17}O измеряемого объекта. А для метода определения отношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ во внутреннюю ЯМР-ампулу помещали образец воды с содержанием $(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3\text{Eu}$ равным $(0,045 \pm 0,005)$ моль/л, при этом содержание дейтерия воды в данном растворе должно соответствовать исследуемому диапазону концентраций дейтерия измеряемого объекта.

Все эксперименты в рамках серии образцов, включая калибровочные проводили в одинаковых условиях проведения ЯМР измерений и с одинаковыми настройками прибора.

Для измерений на ядрах ^{17}O нами были подобраны оптимальные параметры: усиление 90; смещение (-10) м.д.; развёртка 80 м.д.; время наблюдения спада свободной индукции 60 мс; число сканирований 10000; релаксационная задержка $10 \cdot T_1(\text{H}_2^{17}\text{O}) \geq 0,1$ сек; температура внутри резонатора 25 °С.

Для измерений на ядрах ^2H нами подобраны оптимальные значения: усиление 60; смещение 5 м.д.; развёртка 10 м.д.; время наблюдения спада свободной индукции 6 сек; число сканирований 256; релаксационная задержка $10 \cdot T_1(\text{D}_2\text{O}) \geq 7$ сек; температура внутри резонатора 25 °С.

В обоих случаях важным требованием является то, что съёмка спектра должна проводиться без вращения образца в спектрометре, иначе, как нами было выяснено, могут возникать дополнительные погрешности в определении изотопных соотношений.

Результаты эксперимента (выбор релаксанта)

При количественном определении изотопов методом ЯМР важной проблемой является правильный выбор эталонного образца – вещества, имеющего ЯМР сигнал относительно которого будет производиться определение интегральной интенсивности определяемого пика в спектре.

Так как время спин-решёточной релаксации (T_1) определяет релаксационную задержку при накоплении ЯМР спектра в отсутствии насыщения, поэтому в качестве эталона необходимо

использовать вещество, имеющее оптимальное значение T_1 для необходимого ядра.

Соответственно, чем ниже значение T_1 , тем короче время проведения количественного ЯМР анализа. В то же время, при очень коротких временах спин-спиновой релаксации (T_2) ядер наблюдается значительное уширение линии спектра ЯМР, что снижает точность при интегрировании пиков.

Выбор в качестве ЛСР именно соединения европия (III) из всех лантаноидов обусловлен тем, что при достаточном сдвигающем эффекте Eu^{3+} , влияние на времена спин-решёточной и спин-спиновой ядерной релаксации невелики, относительно других соединений редкоземельных элементов. Это объясняется тем, что для Eu^{3+} основное электронное состояние диамагнитно (терм 7F_0), а парамагнетизм возникает лишь за счёт возбуждённого состояния 7F_1 [9]. Вследствие этого, времена спин-решёточной и спин-спиновой электронной релаксации T_{1e} и T_{2e} крайне короткие и составляют порядок 10^{-12} - 10^{-13} секунд. А, например, ионы гадолиния Gd^{3+} и Eu^{2+} , уширяющие линии ЯМР, имеют порядок величин электронной релаксации 10^{-8} - 10^{-9} секунд, представляя собой хорошие ЯМР релаксанты, так как их основное состояние ${}^8S_{7/2}$. У такого терма величина полного углового момента определяется только спином, так как орбитальный момент равен нулю, а, следовательно, при таких условиях они не взаимодействуют с электрическим полем, то есть эффект Штарка не проявляется, поэтому время релаксации электронного спина Gd^{3+} и Eu^{2+} будет намного больше, чем у Eu^{3+} .

Нами была проведена серия ЯМР экспериментов по определению времён спин-решёточной и спин-спиновой ядерной релаксации для ядер ${}^2\text{H}$ и ${}^{17}\text{O}$ в присутствии Eu^{3+} широкого диапазона концентраций (от 0,001 до 0,200 моль/л Eu^{3+}) методами “инверсия-восстановление” (для T_1) и CPMG (для T_2). Полученные результаты подтвердили теоретическое обоснование выбора европия (III) в качестве ЛСР для целей данной работы, поскольку изменения времён ядерной релаксации от повышения концентрации Eu^{3+} были незначительные. Для ядер ${}^2\text{H}$ без добавления Eu^{3+} время T_1 составляло $0,43 \pm 0,02$ с, а в при

добавлении 0,100 моль/л Eu^{3+} изменялось до $0,35 \pm 0,02$ с. Соответственно, T_2 без добавления Eu^{3+} составляло $0,35 \pm 0,05$ с, а при добавлении 0,100 моль/л Eu^{3+} изменялось до $0,20 \pm 0,05$ с. Аналогично, для ядер ^{17}O без добавления Eu^{3+} время T_1 составляло $0,007 \pm 0,001$ с, а при добавлении 0,200 моль/л Eu^{3+} изменялось до $0,005 \pm 0,001$ с. При этом, ядро ^{17}O , имея высокую величину электрического квадрупольного момента, релаксирует по квадрупольному механизму, следовательно, $T_1 = T_2$, что и наблюдалось нами в эксперименте. Соответственно, T_2 без добавления Eu^{3+} составляло $0,007 \pm 0,001$ с, а при добавлении 0,200 моль/л Eu^{3+} изменялось до $0,005 \pm 0,001$ с.

Представленные выше данные подтверждают обоснованность выбора в качестве ЛСР именно соли европия (III). Анион выбирали по принципу соответствия растворимости соли Eu^{3+} в эталоне, в данном случае, трифторметансульфонат европия (III). Таким образом, методологический подход данной работы добавления ЛСР к эталону, которым является вещество с таким же молекулярным строением, как и исследуемое является более перспективным и универсальным, по сравнению с выбранными эталонами аналогичных ЯМР анализов изотопного состава веществ [10, 11].

Результаты эксперимента (подбор концентрации ЛСР для количественного определения дейтерия)

Для нахождения оптимальной концентрации трифторметансульфоната европия (III) в эталонном образце, содержащем воду, нами была изучена концентрационная зависимость соли европия на индуцированный парамагнитный сдвиг ядер дейтерия, входящих в состав молекул воды.

При этом, готовили серию водных растворов, содержащих 0,100 моль/л, 0,050 моль/л, 0,020 моль/л, 0,010 моль/л, 0,005 моль/л, 0,001 моль/л сдвигающего реагента (трифторметансульфоната европия (III)).

Результаты полученных спектров дейтерия приготовленных растворов, представленные на рисунке 1, показывают заметное смещение сигнала ЯМР в зависимости от концентрации ионов Eu^{3+} в полутяжёлой воде. Это обусловлено наличием сильного псевдоконтактного (диполь-дипольного) взаимодействия ионов

Eu^{3+} с атомами дейтерия. В ЯМР спектрах на ядрах дейтерия наблюдается два разнесённых по шкале химических сдвигов ЯМР сигналов – от дейтерия воды с растворённым в ней ЛСР (трифторметансульфоната европия (III)), которая находится во внутренней вставке в ампулу и от дейтерия исследуемой воды, находящейся в самой ампуле.

Изменяя процентное содержание дейтерия воды, от природного составляющего около 0,015 % до содержащегося в тяжёлой воде 98 % дейтерия, нами было, показано, что парамагнитный сдвиг одинаков для всего диапазона концентраций дейтерия и зависит только от концентрации ионов Eu^{3+} .

На рисунке 2 представлена зависимость парамагнитного химического сдвига ядер дейтерия (DHO) от концентрации ионов Eu^{3+} в растворе. Рисунок показывает линейный характер зависимости на всём диапазоне концентраций парамагнитного иона европия (III).

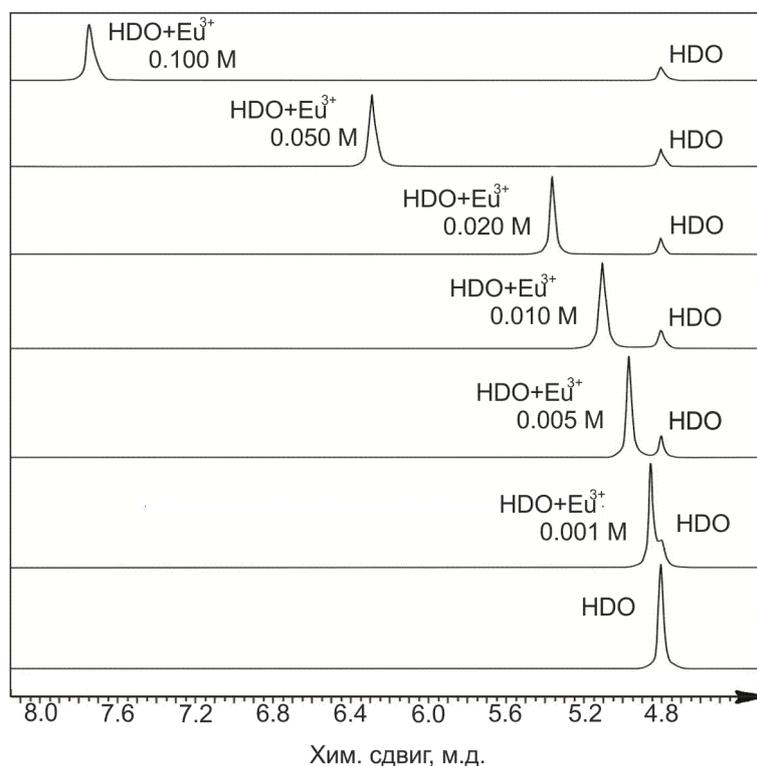


Рис. 1. ЯМР спектры растворов, содержащих 0,100 моль/л, 0,050 моль/л, 0,020 моль/л, 0,010 моль/л, 0,005 моль/л, 0,001 моль/л сдвигающего реагента трифторметансульфоната европия (III)

Таким образом, по калибровочной прямой рисунка 2 можно определить оптимальную концентрацию трифторметансульфоната европия (III) для эталонного образца.

При определении изотопного соотношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ в исследуемом образце необходимо, чтобы содержание дейтерия воды в эталонном образце воды соответствовало исследуемому диапазону концентраций ^2H измеряемого объекта. Нами для последующих количественных экспериментов по определению изотопного соотношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ в воде, водных растворах и в биологических жидкостях была взята оптимальная для целей данного исследования величина концентрации Eu^{3+} в эталонном образце воды, которая составляла $0,045 \pm 0,005$ моль/л.

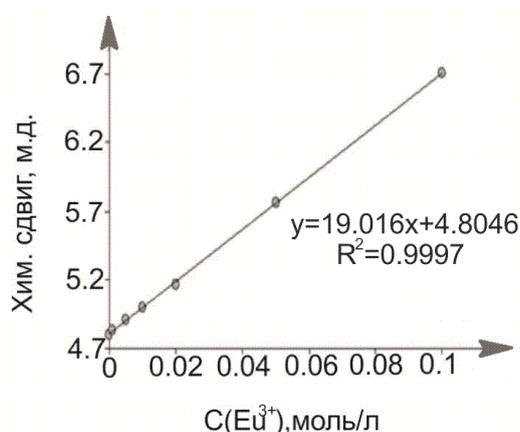


Рис. 2. Зависимость парамагнитного химического сдвига ядер дейтерия от концентрации ионов Eu^{3+} в растворе

Определение изотопного соотношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ проводили в пробах воды, взятых из 9 различных артезианских скважин, в удалённых друг от друга местах на территории Краснодарского края (Российская Федерация). Было показано, что значения $^2\text{H}/^1\text{H}$ во всех образцах практически одинаковы и находились в интервале 147-151 ppm, как например, на рисунке 3 (вода из скважины №4).

Результаты количественных анализов изотопного соотношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ в ряде других объектов исследования, выполненные по разработанной нами методике, представлены в таблице 1.

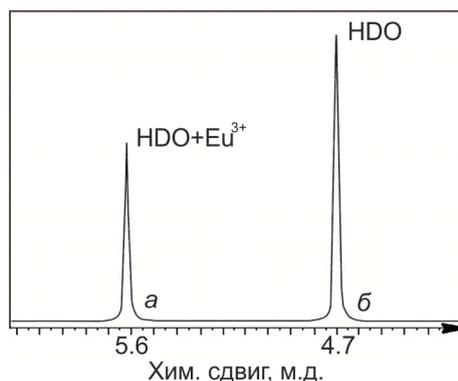


Рис. 3. ЯМР спектр воды из скважины № 4. Сигнал дейтерия в исследуемом образце воды (б), относительно эталона со сдвигающим реагентом (а)

Таблица 1. Изотопное соотношение $^2\text{H}/^1\text{H}$ в объектах исследования

Объект исследования	Изотопное соотношение $^2\text{H}/^1\text{H}$, ppm
Минеральная вода «Ессентуки 4»	$153,2 \pm 1,8$
Лёгкая вода «Лангвей-60»	$58,6 \pm 2,1$
Минеральная вода «Нарзан»	$144,1 \pm 1,6$
Ледниковая вода с горы Муса-Ачитара, пос. Домбай (высота 3200 м над уровнем моря)	$134,8 \pm 2,2$
Облегченная по дейтерию вода, полученная на электролизной установке в КубГУ [12]	$40,5 \pm 1,9$
Артезианская вода (скважина № 4)	$148,6 \pm 1,4$

Результаты эксперимента (подбор концентрации ЛСР для количественного определения ^{17}O)

Также нами была изучена концентрационная зависимость ионов Eu^{3+} на индуцированный парамагнитный сдвиг ядер кислорода ^{17}O , входящих в состав молекул воды. Для нахождения оптимальной концентрации трифторметансульфоната европия (III) в эталонном образце, содержащем воду готовилась серия водных растворов, содержащих 0,200 моль/л, 0,150 моль/л, 0,100 моль/л, 0,070 моль/л, 0,050 моль/л, 0,025 моль/л трифторметансульфоната европия (III). Исходя из калибровочной зависимости, представленной на рисунке 4, нами была выбрана

оптимальная для целей данного исследования концентрация ионов Eu^{3+} составляющая 0,120 моль/л.

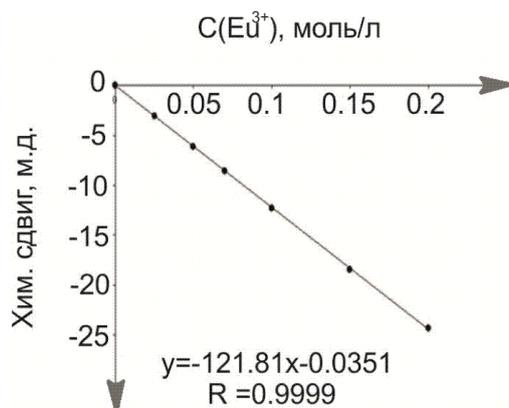


Рис. 4. Зависимость парамагнитного химического сдвига ядер ^{17}O воды от концентрации ионов Eu^{3+} в растворе

ЯМР спектр системы, состоящей из ампулы, которая содержит исследуемое вещество и вставленной в неё внутренней ампулы, содержащей эталонный образец воды с ЛСР, где концентрация ионов Eu^{3+} составляет 0,120 моль/л показан на рисунке 5.

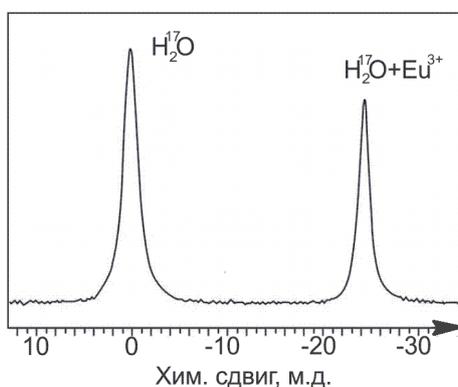


Рис. 5. Сигнал ^{17}O в исследуемом образце воды (слева) и сигнал эталона со сдвигающим реагентом (справа)

Из представленного на рисунке 5 спектра можно заметить значительное смещение сигнала ЯМР ^{17}O воды, содержащей Eu^{3+} в сильное поле, что характеризуется изменением общей магнитной восприимчивости раствора, а также, предположительно, наличием контактного взаимодействия ионов Eu^{3+} с ^{17}O .

Заключение

В результате проведенной работы достигнута основная цель – разработан метод измерения содержания изотопов ^2H и ^{17}O в жидкой среде с помощью количественного ядерного магнитного резонанса. Среди рассмотренных парамагнитных ионов металлов, наиболее подходящим по релаксационным и сдвигающим характеристикам для целей данной работы являлся трёхзарядный катион европия (Eu^{3+}). Наиболее подходящим химическим соединением, содержащим Eu^{3+} для использования его в качестве сдвигающего реагента для водных растворов с целью изучения изотопного состава был трифторметансульфонат европия (III). По результатам исследования зависимостей химического сдвига ядер ^{17}O и ^2H от концентрации трифторметансульфоната европия (III) были определены удельные величины парамагнитного химического сдвига, что позволило установить необходимую концентрацию ионов Eu^{3+} для внешних стандартов (эталонных образцов) по определению изотопного состава веществ. Концентрация ионов Eu^{3+} при определении соотношения $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ составляла $0,120 \pm 0,005$ моль/л, при определении соотношения $^2\text{H}/^1\text{H}$ составляла $0,045 \pm 0,005$ моль/л. Показано, что использование сдвигающих реагентов позволяет повысить информативность спектров ЯМР, при этом, появляется возможность проводить измерения на недорогих приборах с невысокой рабочей частотой. Разработанные методы измерения изотопных соотношений методом ЯМР с применением зондов, содержащих сдвигающий реагент могут быть направлены на решение проблем экологии и мониторинга состояния окружающей среды, в том числе для контроля изотопного состава жидкостей природного и синтетического происхождения, например, для определения изотопного состава плазмы крови [13-15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых МК-1568.2014.4, государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 1269).

Литература

1. O'Brien D.M., Wooller M.J.// *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2007. – Vol. 21. – P. 2422–2430.
2. Fischer R.B. Potter R.A., Voskuyl R.J.// *J. Anal. Chem.* – 1948. – № 20. – P. 571–572.
3. O'Grady S.P., Valenzuela L.O., Remien C.H.// *Am. J. Primatol.* – 2012. – Vol. 74. – № 7. – P. 651–660.
4. Dzhimak S.S., Barishev M.G., Basov A.A., Timakov A.A.// *Biophysics.* – 2014. – Vol. 59. – № 4. – P. 614–619.
5. Shakar J.J., Mann C.K., Vickers T.J.// *J. Anal. Chem.* – 1986. – Vol. 58. – № 7. – P. 1460–1461.
6. Compendium of international analysis of methods – OIV Determination of the deuterium distribution in ethanol by SNIF-NMR / Method OIV-MA-AS311-05.
7. Guillou C., Trierweiler M., Martin G.J.// *Magn. Res. Chem.* – 1988. – Vol. 26. – P. 491–496.
8. Martin G.J., Sun X.Y., Guillou C., Martin M.// *Tetrahedron.* – 1985. – Vol. 16 – P. 3285–3296.
9. Чижик В.И. Ядерная магнитная релаксация: Учеб. пособие. – 3-е изд. – СПб: Изд-во СПбГУ, 2004. – 388 с.
10. Van Vleck J.H. *The theory of electric and magnetic susceptibilities.* – London: Oxford University Press, 1965. – 384 p.
11. Xiaomin M., Pengchi D., Xiaoyan W., Chunchun Z., Xiandeng H.// *Talanta.* – 2012. – Vol. 97. – P. 450–455.
12. Baryshev M.G., Dzhimak S.S., Basov A.A., Bolotin S.N., Kashaev D.V., Fedosov S.R., Frolov V.Yu., Shashkov D.I., Lysak D.A., Timakov A.A. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics.* – 2012. – Vol. 76, № 12. – P. 1349–1352.
13. Lisicin A.B., Barishev M.G., Basov A.A., Barisheva E.V., Bikov I.M., Didikin A.S., Tekutskaya E.E., Timakov A.A., Fedulova L.V., Chernuha I.M., Dzhimak S.S.// *Biophysics.* – 2014. – Vol. 59, № 4. – P. 620–627.
14. Khaled M.A., Lukaski H.C., Watkins C.L.// *American Society for Clinical Nutrition.* – 1987. – V. 45. – № 1. – P. 1-6.
15. Basov A.A., Baryshev M.G., Dzhimak S.S., Bykov I.M., Sepiashvili R.I., Pavlyuchenko I.I. // *Fiziologicheskii Zhurnal.* – 2013. – Vol. 59, № 6. – P. 50-57.

ФОТОЛЮМИНОФОРЫ С СЕЛЕКТИВНЫМ УЗКОПОЛОСНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ ДЛЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МЕТОК

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

*ООО НПК "Люминофор", 141190, г.Фрязино Моск. обл. т/ф
(495)4658888, inpec@mail.ru*

It is offered universal phosphor of the composition $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Er}(\text{EuTb})$. Phosphor has a complex spectrums of excitement. Phosphor light in production and has a low prime cost, can work the marks under visual and hardware sensing. Designed technology experimental production of phosphors.

Защита информации, защита товарной продукции, документооборота в современном мире требуют использования специальных материалов, несущих зашифрованную авторскую информацию для последующей идентификации этих изделий, документов по принадлежности, назначению и параметрам. Такая информация при необходимости должна легко считываться визуально либо с помощью аппаратных средств с дальнейшей автоматизированной обработкой. Подделка такой информации должна быть затруднена, методы контроля скрытны.

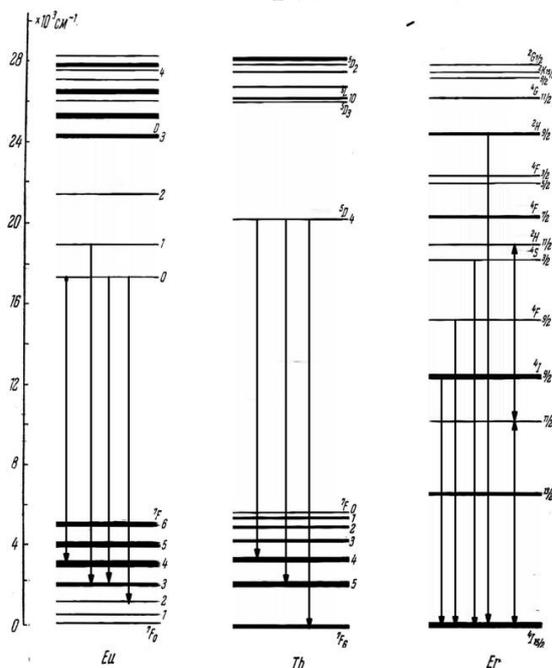


Рис.1. Основные электронные переходы центров Er^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} в окисульфиде лантана.

Различные люминесцентные материалы уже давно используются для этих целей в виде локальных меток, добавок в краски и обеспечивают простую быструю идентификацию изделий невооруженным глазом. Однако зачастую требуется дополнительная и более надежная инструментальная идентификация. Для таких меток хорошо подходят люминесцентные составы с узкополосными спектрами возбуждения свечения, при этом само свечение также узкополосное и наблюдается в строго определенном диапазоне частот. Этими свойствами обладают, как правило, составы, активированные редкоземельными ионами [1].

В работе проведен поиск эффективных люминесцентных составов, активированных редкоземельными ионами, пригодных для использования в качестве меток.

Превосходными люминесцентными и генерационными характеристиками обладают кристаллы La_2O_2S . Оксисульфид La легко активируется редкоземельными элементами (РЗЭ) из ряда лантана Er^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , особенно широко проявляются его люминесцентные свойства при активации ионом Er^{3+} .

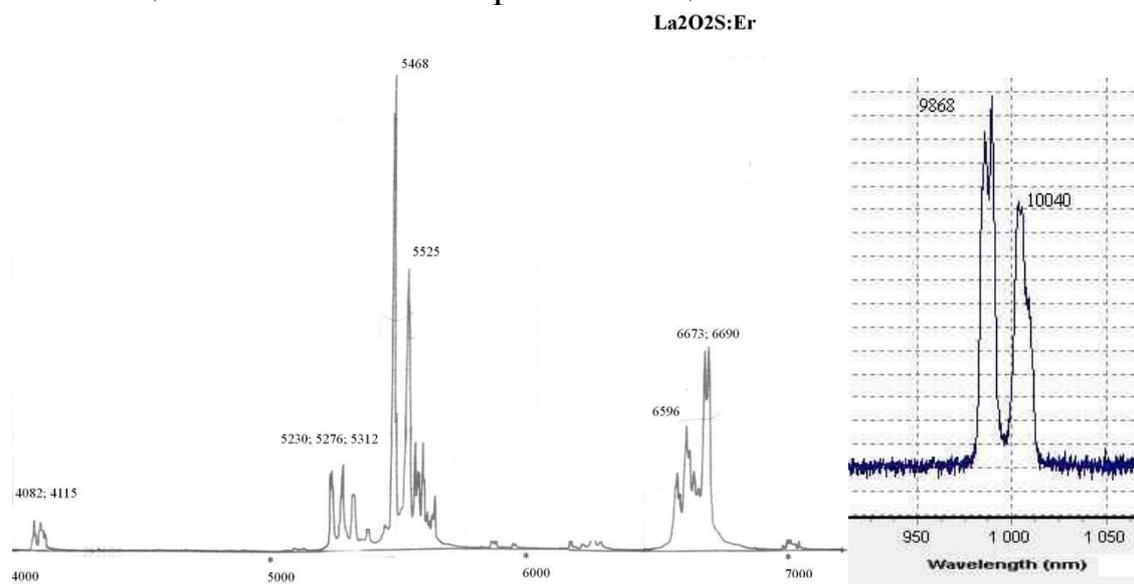


Рис 2. Спектр излучения $La_2O_2S :Er$ в видимой и ближней ИК области спектра

На рис.2 показан спектр излучения этого состава в широком диапазоне от видимой до инфракрасной области спектра. В спектре можно выделить три основных группы полос,

соответствующих зеленому, красному и инфракрасному свечению, за которые ответственны возбужденные состояния ${}^4S_{3/2}$, ${}^4F_{3/2}$, ${}^4I_{11/2}$ Er^{3+} . Даже при $T=300$ К спектр имеет четкую линейчатую структуру с множеством линий, благодаря проявлению тонкого штарковского расщепления основных переходов 4f конфигурации Er^{3+} . Активация ионами эрбия оксисульфида лантана по количеству линий в спектре выгодно отличается от других известных активаторов, например, Eu^{3+} , Tb^{3+} , для которых при $T=300$ К наблюдается полное отсутствие излучательных переходов с энергиями выше 2.3-2.8 эВ. Это связано с проявлением низкоэнергетичной полосы переноса заряда в лантановой матрице с активатора на лиганд в качестве которого выступает сера S. Прямым доказательством переноса является наличие длительного решеточного послесвечения центра Eu^{3+} при селективном возбуждении на его уровень 5D_3 [2]. Для активации ионами Er^{3+} это не свойственно и можно эффективно использовать в люминесценции его верхние возбужденные уровни, к примеру, ${}^2H_{9/2}$ см. рис.1.

Синтез люминесцентного состава $La_2O_2S:Er$ проводился твердофазным методом из соосажденных оксидов редких земель (РЗ) в восстановительной атмосфере при температуре 1200-1250 °С.

В процессе синтеза получался мелкокристаллический порошок гексагональной сингонии с размером 0.5 -5 мкм. Активирующая примесь изоморфно замещает часть основных катионов La^{3+} .

В спектрах возбуждения $La_2O_2S :Er$ при 300 К рис. 3 видны чётко выраженные спектральные линии соответствующие основным f-f переходам иона эрбия с учетом их штарковского расщепления кристаллическим полем матрицы.

Исследуемый состав характеризуется эффективной стоксовой люминесценцией в видимой и ИК области спектра. Люминесценция может легко возбуждаться в широком диапазоне падающего излучения от УФ до ИК диапазона, особенно четко выражены шесть групп линий (рис.3) селективного возбуждения в видимой области и две слабых группы в фиолетовой области (не показаны). На рис. 3б на энергетической диаграмме дана

расшифровка и показаны соответствующие спектрам электронные переходы.

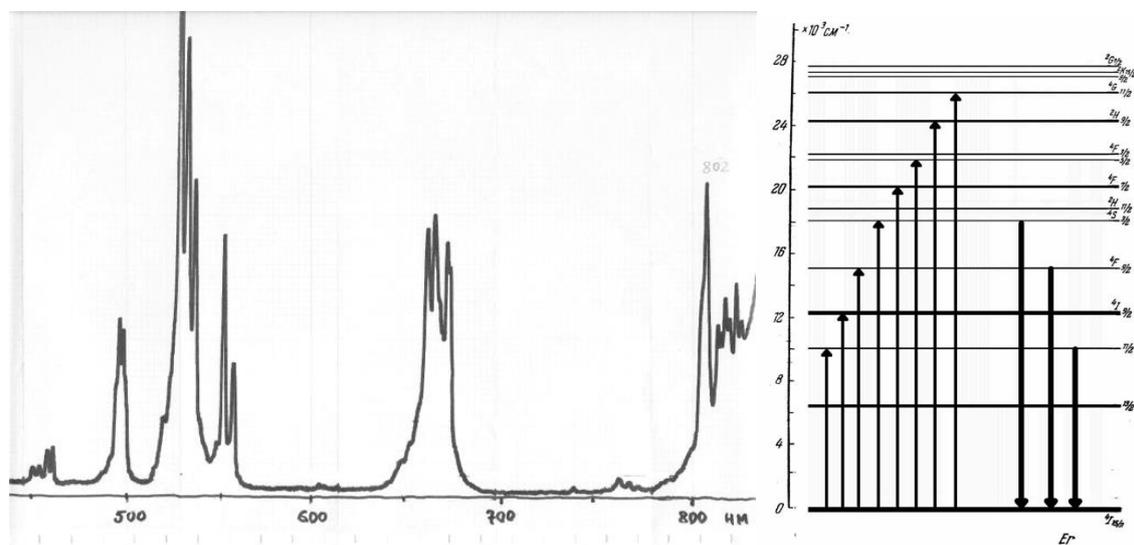


Рис. 3. Спектр возбуждения ИК люминесценции (${}^4I_{11/2} - {}^4I_{15/2}Er^{3+}$) в La_2O_2S -а, и схема соответствующих электронных переходов -б.

Особенностью исследуемого состава является также эффективная антистоксовая люминесценция. При возбуждении в области 970-1000 нм также наблюдаются в спектре зеленая и красная полосы свечения, Соотношение антистоксовой и стоксовой люминесценции сильно зависит от концентрации активатора, и увеличивается с ростом концентрации активатора до 10-15 ат.%. Это указывает на роль кооперативных процессов в возбуждении.

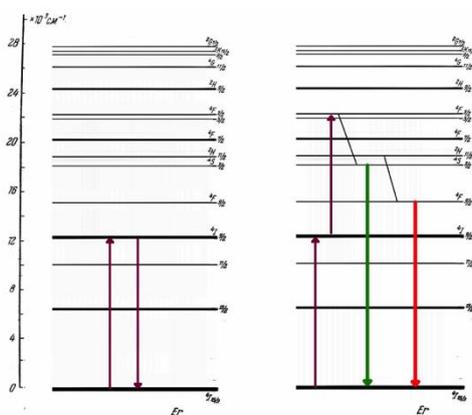


Рис.4. Механизм антистоксовой люминесценции $La_2O_2S:Er$

Благодаря резонансному взаимодействию двух возбужденных центров ${}^4I_{11/2} \text{Er}^{3+}$ возможно довозбуждение одного из них и образование центра ${}^4S_{3/2} \text{Er}^{3+}$ с последующим зеленым высвечиванием. Квантовая эффективность такого возбуждения конечно меньше, но она сверхлинейно возрастает с увеличением спектральной плотности накачки и хорошо проявляется при лазерном селективном возбуждении 980 нм. Для люминофоров на основе оксисульфида La характерны малое неоднородное уширение линий и высокая вероятность многофононных и кросс-релаксационных механизмов размена энергии возбуждения.

Квантовая эффективность селективного возбуждения видимого зеленого свечения в основных полосах поглощения приведена в таблице 1.

Таблица 1. Зеленое свечение $\text{Er}^{3+} S_{3/2} - {}^4I_{15/2}$

λ , max нм	$\Delta\lambda$, нм	Эффективность возбуждения
386	12	0.09
460	15	0.06
492	10	0.18
980	2	0.01(1W/cm ²)
Электронный пучок 5кэВ	-	0,1

Селективное возбуждение стоксовой люминесценции в $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Er}$ высокоэффективно, превышает эффективность возбуждения электронным пучком и может быть использовано в портативных устройствах на светодиодах.

Квантовая эффективность селективного возбуждения невидимого ИК-свечения $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Er}$ в основных полосах поглощения приведена в табл. 2. Такое возбуждение особенно эффективно, но требует специальной аппаратуры для фиксации люминесцентного отклика в области 980-1020 нм.

Работа люминофора в ИК диапазоне позволяет проводить скрытый контроль и автоматическую идентификацию изделий простыми методами оптического мониторинга, не требует использования лазерных излучателей.

Таблица 2. ИК-свечение $Er^{3+4}I_{11/2} - {}^4I_{15/2}$

λ , max нм	$\Delta\lambda$, нм	Эффективность возбуждения
492	15	0.12
524	26	0.39
672	30	0.24
802	7	0.2
Электронный пучок 5кэВ	-	0,08

Предложенный к использованию в качестве люминофорных меток универсальный люминофор состава $La_2O_2S:Er(EuTb)$, обладая сложными спектрами возбуждения трудно расшифровывается, и технологически трудно воспроизводится. Одновременно люминофор легок в производстве и имеет низкую себестоимость, может работать при визуальном и аппаратном считывании меток.

Разработана технология экспериментального производства люминофоров для использования в качестве меток.

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. Большухин В.А., Гайгерова Л.С., Гайдук М.И., Золин В.Ф., Социн Н.П. Влияние электронно-дырочных процессов на кинетику люминесценции примесных центров в оксисульфидах. Изв. АН СССР, сер. физич., 1974, т.36 с.1213.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА И СОСТАВА СТЕКЛЯННОЙ МАТРИЦЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ Eu

О.Б. Петрова, М.О. Анурова, И.В. Тайдаков, А.В. Хомяков, А.А. Акузузина, И.Х. Аветисов

*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл. 9.
petrova@proriv.ru, тел.: (495) 496-92-69*

Hybrid organic-inorganic materials synthesized by high temperature reaction. As a glass matrix we used glass $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$, as organic phosphors – various phenanthroline complexes europium (III). The photoluminescence spectra of hybrid materials directly after synthesis, after heat treatment and after exposure to air at room temperature for 3 months are investigated. We suggested that passed the exchange reaction between Eu-complex and glass matrix.

Гибридные материалы (ГМ) на основе органических люминофоров и неорганических стекол могут оказаться перспективными материалами для создания новых светоизлучающих устройств [1-2]. Неорганические стеклянные матрицы по сравнению с органическими полимерами выдерживают воздействие более высоких температур, коэффициент их термического расширения меньше, выше твердость, химическая и радиационная стойкость и стойкость к воздействию УФ-излучения, что увеличивает надежность защиты органических компонентов в условиях перепадов температур, влажности и солнечного света. ГМ на основе три(8-оксихинолятов) металлов III группы с оксидом бора [2] показали хорошую эффективность люминесценции и устойчивость. Однако, оксид бора не является идеальным кандидатом на роль стеклянной матрицы: его химическая стойкость и прочность не достаточны, а вязкость расплава при температурах 400-500 °C очень велика ($\sim 2 \cdot 10^4$ Па·с). Поэтому интересным представляется использование в качестве матриц легкоплавких стекол. В системе

$\text{PbF}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ оптически качественные стекла получают в диапазоне составов от 25 до 80 мол.% PbF_2 [3], такие стекла более химически устойчивы, их расплавы обладают гораздо более низкой вязкостью ($< 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$), чем оксид бора, и менее агрессивны, чем расплавы других низкоплавких стекол (например, щелочно-боратных), а давление паров достаточно для напыления пленок. Таким образом, оксифторидные свинцово-боратные стекла с большим содержанием фторида свинца могут оказаться хорошими матрицами для получения как объемных, так и пленочных гибридных материалов.

В качестве металлоорганических люминофоров мы использовали фенантролиновые комплексы Eu, которые являются популярными люминофорами красного цвета свечения благодаря высокой интенсивности и узкому спектру, все линии которого сосредоточены в красной области [4-5], и уже опробованный нами три(8-оксихинолят) алюминия [1-2] (табл. 1). ГМ синтезировали высоко-температурной реакцией в стеклоуглеродных тиглях. Заранее синтезировали стекло состава $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$, затем расплавляли стекло при температуре 800-850 °С, остужали расплав до 600 °С и помещали в него порошок люминофора и интенсивно перемешивали течение 30 секунд, затем расплав выливали в стальную форму. ГМ представлял собой прозрачные чистые желтоватые стеклянные пластины. В качестве образца сравнения было синтезировано стекло состава $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$. Анализ состава (на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3-LMU с рентгеноспектральным микроанализатором EDS Oxford Instruments X-MAX-50) показал равномерное распределение Eu по объему пластин. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были сняты на спектрофлуориметре Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении диодом с $\lambda=377 \text{ нм}$ (рис. 1).

Сравнение спектров ФЛ исходного люминофора $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ (рис. 1, линия 2), неорганического стекла, активированного Eu (рис. 1, линия 1) и ГМ (рис. 1, линии 3-6) показало, что порошок люминофора обладает наиболее узкими линиями люминесценции, при этом все линии соответствуют энергетическим переходам иона $\text{Eu}(\text{III})$. Для стекла и ГМ линии

существенно уширены, что связано с образованием нескольких близких по структуре центров свечения. Для ГМ на основе фторзамещенных люминофоров (рис. 1, линии 3-4) появляется широкая полоса в коротковолновой области, а для люминофоров с нафтильной группой (рис. 1, линии 5-6) интенсивность «зеленой» полосы значительно превосходит линии Eu^{3+} (табл. 2).

Таблица 1. Металлорганические люминофоры

Люминофор	Обозначение	Структура комплекса
4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-тридекафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)нонан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13} \text{Pyr})_3$ (Phen)	
4,4,5,5,6,6,6-гептафторо-1-(1-метил-1Н-пиразол-4-ил)гексан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7 \text{Pyr})_3$ (Phen)	
три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дионато-(4,7-дифенил-1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{NTA})_3$ (Bath)	
три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил)бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	$\text{Eu}(\text{NTA})_3$ (Phen)	
три(8-оксихинолят) алюминия	Alq_3	

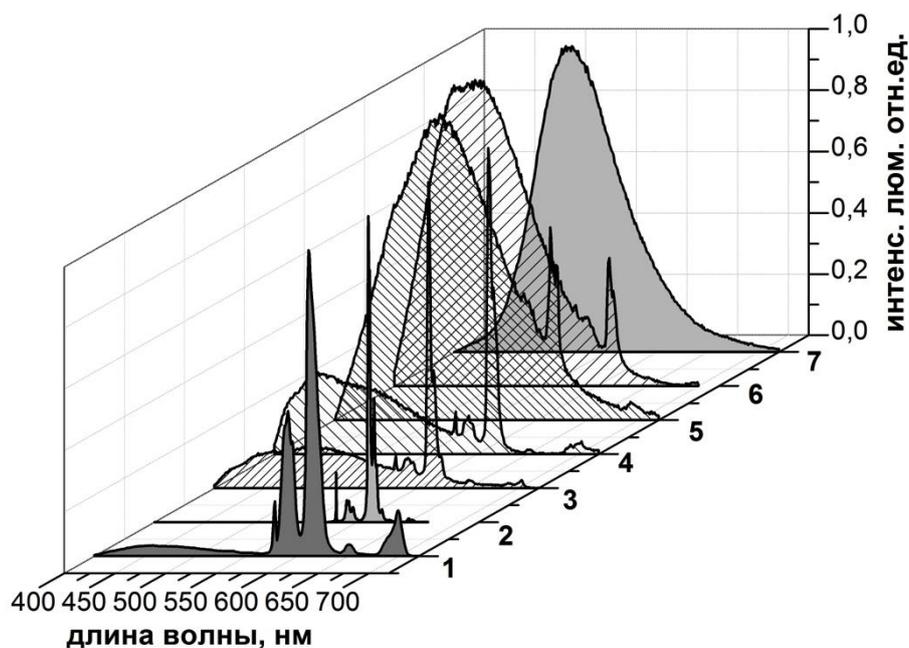


Рис. 1. Спектр люминесценции стекла $79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$ (1), исходного люминофора $\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$ (2) и ГМ (3-7), (цифры соответствуют номерам образцов в таблице 2)

Таблица 2. Характеристики люминесцентных материалов

Соединение	Длина волны максимума люминесценции, нм	Координаты цветности (CIE)
$79\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{EuF}_3$	612	X=0,5498 Y=0,3427
$\text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	611	X=0,6613 Y=0,3385
$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	611	X=0,3476 Y=0,3272
$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{C}_3\text{F}_7\text{Pyr})_3(\text{Phen})$	611	X=0,2938 Y=0,2630
$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Bath})$	504	X=0,2592 Y=0,3749
$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Eu}(\text{NTA})_3(\text{Phen})$	480	X=0,2054 Y=0,2769
$80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Alq}_3$	516	X=0,2708 Y=0,4997

Можно предположить, что в ГМ на основе Eu-комплексов, как и в случае с ранее описанным процессом $Alq_3 + B_2O_3 \rightarrow Bq_3 + Al_2O_3$ [2], происходит обменная реакция, которая сопровождается частичным разложением органических комплексов. При этом ионы Eu^{3+} переходят в неорганическое оксифторидное окружение, что приводит к снижению интенсивности их люминесценции до значений, характерных для неорганических стекол с Eu (III), а люминесценция, связанная с лигандами, оказывается более интенсивной. Лиганды при этом могут связываться с компонентами стеклянной матрицы – свинцом или бором. Сродство лигандов к свинцу больше, чем к бору, а концентрация свинца в 2 раза больше, таким образом, более вероятной нам кажется образование комплексов со свинцом. В [6-7] описаны комплексы свинца с аналогичными лигандами, но спектрально-люминесцентные свойства указанных соединений не исследовались. Образование комплексов подтверждается положением максимумов пика ФЛ, которые не могут быть отнесены к переходам между уровнями отдельных лигандов [5]. Для НМ основе Alq_3 (рис. 1, линия 7), спектр ФЛ соответствует $\alpha-Alq_3$ [1], то есть реакция обмена не происходит. Устойчивость ГМ проверяли выдерживанием на воздухе в течение 3 месяцев и нагреванием до 250 °С. Внешний вид образцов, спектры их пропускания и люминесценции в обоих случаях менялись слабо. При частичной кристаллизации стекла (термообработка при 350-400 °С, 2 часа) широкая полоса сохранялась, а линии Eu (III) перераспределялись характерным для образования кристаллитов состава $Pb_{1-x}Eu_xF_{2+x}$ образом: возрастает интенсивность линии ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (580 нм) по сравнению с линией ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (611-612 нм). Применение этих процессов открывает перспективу разработки новых методов синтеза высокочистых люминесцентных материалов путем обменных реакции без применения растворителей в неокислительной среде.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-13-01074.

Литература

1. Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetissov I. // J. Cryst. Grow. (2014) Vol. 401, pp. 449-452.
2. Petrova O.B., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Saifutyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A.V., Avetissov I.Ch. // Eur. J. Inorg. Chem. (2015) Vol. 2015, №7, pp. 1269–1274.
3. Rao R., Baskaran G.S., Kumar R.V. // J. Non-Cryst. Sol. (2013) Vol. 378, pp. 265-272.
4. Eliseeva S.V., Bunzli J.-C.G. // Chem. Soc. Rev. (2010) Vol. 39, №1, pp. 189-227.
5. Eremina N.S., Degtyarenko K.M., Gadirov R.M., Kopylova T.N., Mayer G.V., Samsonova L.G., Meshkova S.B., Topilova Z.M.// Rus. Phys. Jour. (2011) Vol. 53, № 12, pp. 1223-1228.
6. Marandi F., Asghari-Lalami N., Ghorbanloo M., Mcardle P. // J. Coord. Chem. (2008) Vol. 61, № 10, 1545-1552.
7. Marandi F., Rutvand R., Rafiee M., Goh J.H., FunH.-K. // Inorg. Chim. Acta. (2010) Vol. 363, pp. 4000–4007.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВЫХ ОКСИФТОРИДНЫХ СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ, И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

О.Б. Петрова, Т.С. Севостьянова, Е.В. Жукова, А.В. Хомяков

*Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.
petrova@proriv.ru, тел.: (495) 496-92-69*

Glasses from batch compositions $(80-x)\text{PbF}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-x\text{ErF}_3$ (where x from 0.1 to 20) and $y\text{PbF}_2-(100-y)\text{B}_2\text{O}_3-1\text{EuF}_3$ (where y from 80 to 95) were synthesized. Investigated the actual composition of the obtained glasses, their absorption and luminescence spectra. Heat treatment of glass held in different conditions to produce glass-

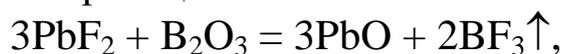
ceramic. The luminescence spectra of a glass-ceramic with Er investigated in visible range as at the direct (377 nm) and anti-Stokes (975 nm) excitation.

Оксифторидные стеклокристаллические материалы (СКМ) являются перспективной матрицей для введения редкоземельных активаторов, т.к. совмещают люминесцентные свойства фторидных кристаллов, обладающих низкочастотным фононным спектром, с технологичностью и высокой механической и химической стойкостью оксидных стекол. Для таких систем характерно самоограничение роста фторидных кристаллитов из-за обеднения матрицы фтором, таким образом, возможно получать близкие по размерам нанокристаллиты, равномерно распределенные в матрице стекла, что способствует высокой прозрачности СКМ [1]. Система $\text{PbF}_2\text{-PbO-V}_2\text{O}_3$ характеризуется очень широкой областью стеклования, стекла обладают низкой температурой синтеза и стеклования, относительно небольшой твердостью, высокой плотностью и показателем преломления, ионной проводимостью и могут быть перспективны в разных отраслях: как лазерные стекла [2], как ионные проводники [3], как прекурсоры для получения СКМ [4-5]. При кристаллизации стекол в этой системе могут формироваться две фторидные кристаллические фазы – низкотемпературная орторомбическая $\alpha\text{-PbF}_2$ (Pnam) и высокотемпературная кубическая $\beta\text{-PbF}_2$ ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), при этом РЗ-активаторы эффективно входят в $\beta\text{-PbF}_2$ [4], а $\alpha\text{-PbF}_2$ является паразитной фазой, значительно увеличивая оптические потери за счет двулучепреломления. Таким образом, термообработку с целью получения СКМ следует проводить при температуре выше фазового перехода ($\alpha\text{-PbF}_2 \rightarrow \beta\text{-PbF}_2$, 335-360 °С).

В данной работе были синтезированы стекла в системе $(80-x)\text{PbF}_2\text{-}20\text{V}_2\text{O}_3\text{-}x\text{ErF}_3$, где концентрация Er x изменялась от 0,1 до 20 мол.% и $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_3\text{-EuF}_3$ с большим содержанием фторида свинца (80 – 95 мол.%) и концентрацией Eu 1 мол.%. Навески для синтеза составляли по 10 г. Синтез проводили в закрытых корундовых тиглях в печи ПМ-12М1 при температурах от 950–1000 °С на воздухе в течение 20 мин., затем расплав

отливали в стальную форму. Пластинки стекла отжигали при температуре 200 °С в течение 4 часов, а затем шлифовали и полировали. Термообработку проводили при температурах 350 и 400 °С, что выше температуры стеклования T_g (225–240 °С). Реальный состав стекла определяли рентгеноспектральным анализом на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ, Tescan VEGA3-LMU) с рентгеноспектральным микроанализатором (EDS Oxford Instruments X-MAX-50). Спектры поглощения снимали на спектрофотометре UNICO 2800 (UV/VIS), спектры люминесценции – на спектрофлюориметре Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon), возбуждение люминесценции Eu – диодом с длиной волны 377 нм, люминесценции Er – прямое тем же диодом, антистоксовое – диодом с длиной волны 975 нм. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Анализ состава эрбиевых стекол показал, что наблюдается значительное улетучивание фтора (30-40%) и вхождение в состав стекла алюминия (до 10 мол.%) из тигля. Алюминий положительно сказывается на прочности и химической стойкости стекол и, практически, не влияет на люминесценцию Er [5]. Состав, содержащий 20 моль.% ErF_3 , при застывании расслаивается на стеклянную и поликристаллическую часть, причем поликристаллическая часть обогащается Er по сравнению со стеклянной. Кристаллическая фаза представлена кубическим твердым раствором состава $Pb_{0,6}Er_{0,4}F_{2,4}$. В стеклах PbF_2 – B_2O_3 – EuF_3 с содержанием фторида свинца 90 мол.% появляются признаки кристаллизации, при 95мол.% расплав кристаллизуется почти полностью, кристаллическая фаза соответствует α - PbF_2 . При увеличении содержания фторида свинца в шихте более 80 мол.% улетучивание фтора уменьшается, это связано с тем, что, по-видимому, меняется механизм улетучивания: при концентрациях фторида свинца менее 80 моль.%, основным механизмом является реакция:



как показано в [1]. При этом происходит сильное диспропорционирование между содержанием в стекле свинца и фтора и уменьшение содержание бора. При больших концентрациях улетучивается в основном сам PbF_2 , что приводит

к сохранению соотношения свинца и фтора, но относительно увеличению содержания бора.

В исходных стеклах, активированных ионами Er^{3+} , при длинноволновом возбуждении (975 нм) наблюдается очень слабая, практически на уровне фона, люминесценция в области 665 нм, интенсивность которой не зависит от концентрации Er , можно предположить, что заселение верхних уровней происходит с помощью механизма поглощения из возбужденного состояния.

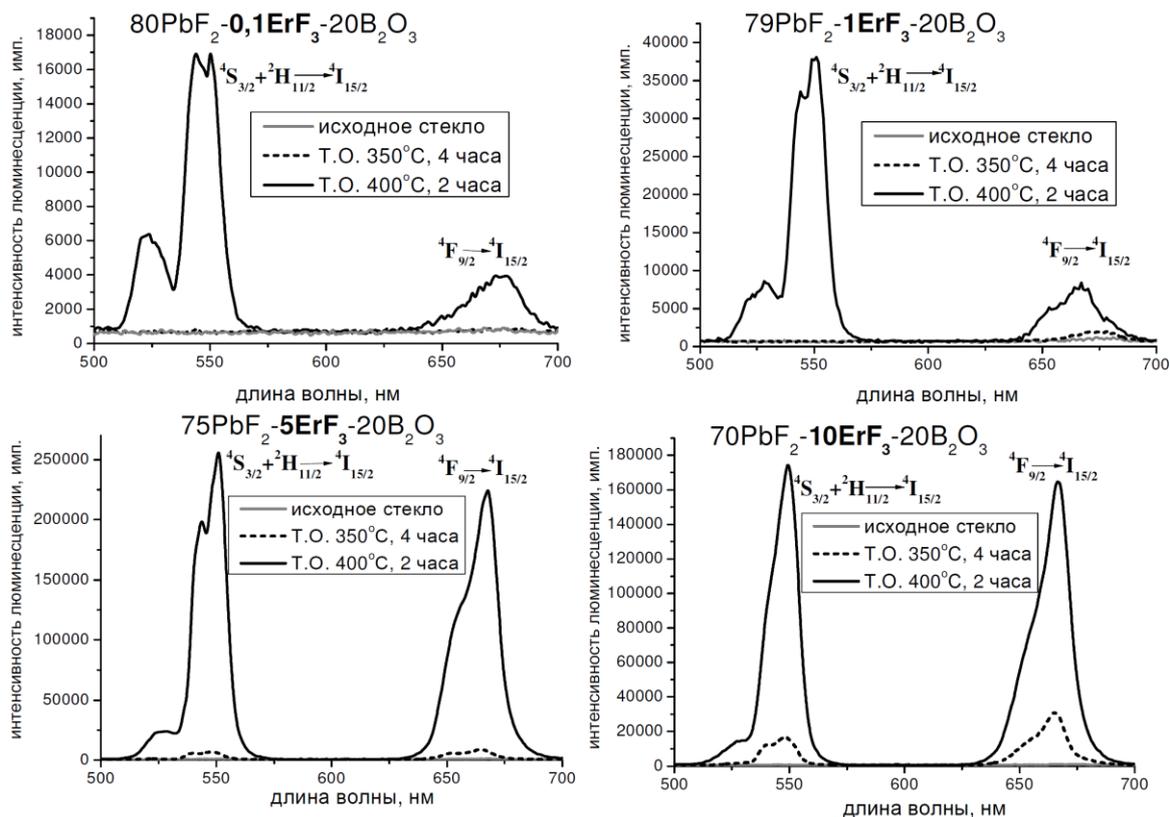


Рис. 1. Спектры люминесценции стекол и СКМ, активированных Er , при возбуждении 975 нм.

При термообработке этих стекол наблюдается эффективное вхождение Er в образующуюся кристаллическую фазу $\beta\text{-PbF}_2$, что сопровождается интенсивной антистоксовой люминесценцией в области 550 и 650 нм (рис.1), которая резко растет с ростом объемной доли кристаллической фазы. Такая зависимость характерна для ап-конверсионного механизма заселения уровней.

Эффективность ап-конверсии связана с уменьшением расстояния между ионами Er по сравнению с исходным стеклом, и, соответственно увеличением ион-ионного взаимодействия, и

изменением локального окружения ионов Er^{3+} , в основном, оксидного в исходных стеклах, на фторидное в кристаллитах, при этом происходит снижение энергии фононов в матрице окружающей ион Er . Так по данным [6] максимальная энергия фонона в кристалле $\beta\text{-PbF}_2$ составляет 250 см^{-1} , а в оксифторидном стекле около 1000 см^{-1} . Благодаря низкой энергии фонона в кристаллитах уменьшается вероятность безызлучательного переноса энергии с уровня ${}^4\text{I}_{11/2}$ ионов эрбия на низко лежащие уровни и увеличивается вероятность апконверсии и заселения уровней ${}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^2\text{H}_{11/2}$ и ${}^4\text{S}_{3/2}$.

В спектре люминесценции стекол и СКМ, активированных Eu^{3+} , можно видеть характерные переходы Eu^{3+} с уровней ${}^5\text{D}_0$ (рис. 2).

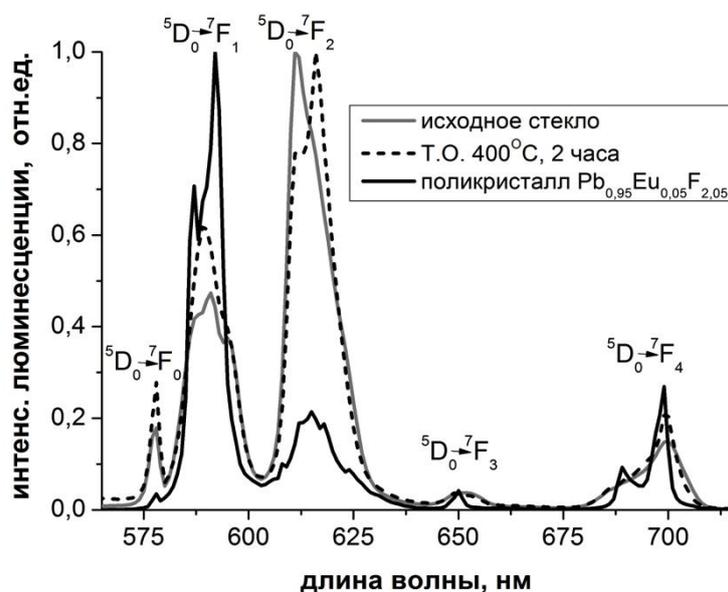


Рис. 2. Спектры люминесценции стекла, СКМ, и поликристаллического фторида свинца, активированных Eu^{3+} , при возбуждении 377 нм.

После частичной кристаллизации стекла на спектре люминесценции наблюдается рост относительной интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. В синтезированном для сравнения поликристаллическом порошке состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{F}_{2.05}$ эта полоса является наиболее интенсивной, как и во фториде лантана [7]. Симметрия кристаллического поля, в которой находятся ионы Eu^{3+} , определяются соотношением переходов ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Переход ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ сверхчувствительный, а переход

${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ нечувствителен к среде. В случае центра инверсии переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~580 нм) является более интенсивным, а без инверсии наиболее интенсивный переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~612 нм) [8]. Eu-центры во фториде свинца имеют центр инверсии, а в СКМ доля таких центров растет по сравнению с исходным стеклом. Таким образом, ионы Eu эффективно входят в кристаллическую фазу.

В работе уточнены границы стеклования в системе $PbF_2 - B_2O_3 - LnF_3$ в области больших концентраций фторида свинца и фторидов РЗЭ. Показано эффективное вхождение РЗЭ в кристаллиты кубического фторида свинца при кристаллизации стекол и влияние изменения окружения РЗЭ на люминесцентные свойства СКМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 14-13-01074.

Литература

1. P.P. Fedorov, A.A. Luginina, A.I. Popov // J. Fluor. Chem. (2015) Vol. 172, pp. 22–50.
2. L.R.P. Kassab, L.C. Courrol, R. Seragioli, N.U. Wetter, S.H. Tatum, L. Gomes // J.Non-Cryst. Sol. (2004) Vol. 348, pp. 94-97.
3. И.А. Соколов, И.В. Мурин, Н.А. Мельникова, А.А. Пронкин // Физ. и хим. стекла (2002) Том 28, № 5, с. 433-439.
4. О.Б. Петрова, А.В. Попов, В.Е. Шукшин, Ю.К. Воронько // Опт. журн. (2011) Том 78, №10, с. 30-35.
5. D.R. Rao, G.S. Baskaran, R.V. Kumar, N. Veeraiah // J. Non-Cryst. Sol. (2013) Vol. 378, pp. 265-272.
6. F. Zeng, G. Ren, X. Qiu, Q. Yang, J. Chen. // J. Non-Cryst. Sol. (2008) Vol. 354, pp. 3428-3432.
7. M.J. Weber, Optical properties of ions in crystals; Crosswhite, H. M., Moose, H. W., Eds.; Interscience: New York, 1967, p 467
8. A.F. Kirby, F.S. Richardson // JPhys. Chem. (1983) Vol. 87, № 14, pp 2544–2556.

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАРЯДА В ДВУМЕРНОМ ЭСИТОНЕ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

А.А.Васильченко, С.А.Онищук, Е.Н.Тумаев

Кубанский государственный университет, 350040, Россия,

г.Краснодар, ул. Ставропольская, 149

tumayev@phys.kubsu.ru

Низкоразмерные системы, в частности, полупроводниковые гетероструктуры, проявляют новые свойства по сравнению с трехмерными образцами тех же соединений [1-2]. Для таких систем характерно возрастание роли кулоновских корреляций. В связи с этим представляет интерес теоретическое исследование пространственного распределения заряда в двумерном экситоне в гетероструктуре $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, представляющий собой двумерный электронно-дырочный газ. Локализация электронов и дырок в направлении, перпендикулярном гетерослою, которое выбирается за ось Oz , моделируется осцилляторными потенциалами $U_{e,h}(z_{e,h})$, причем частотный фактор выбирается одинаковым для электронов e и дырок h . В плоскости Oxy выбирается полярная система координат (ρ, φ) , координаты электрона и дырки в направлении оси Oz обозначаем как z_e, z_h (рис.1).

Уравнение Шредингера для s -состояния экситона, имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m_\rho} \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right) - \frac{\hbar^2}{2m_{ez}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_e^2} + \frac{m_{ez} \omega^2 z_e^2}{2} \psi - \frac{\hbar^2}{2m_{hz}} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z_h^2} + \frac{m_{hz} \omega^2 z_h^2}{2} \psi - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}} \psi = E\psi,$$

где $\psi(\rho, z_e, z_h)$ – волновая функция экситона, E – его энергия, m_ρ – эффективная радиальная масса экситона, m_{ez}, m_{hz} – эффективные массы электрона и дырки вдоль направления Oz .

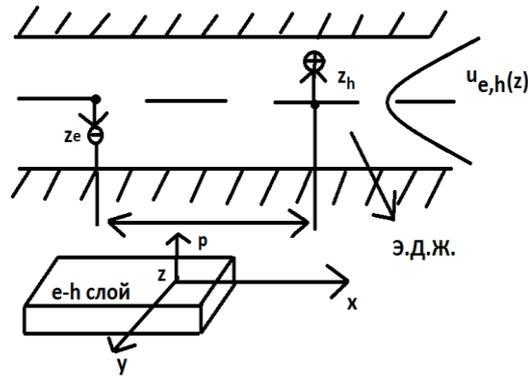


Рис. 1. Наглядное представление параболической ямы, моделирующей гетерослой $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$

Слагаемое $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z_e - z_h)^2}}$ представляет собой энергию взаимодействия электрона и дырки в двухчастичном приближении, которая нами учитывается как возмущение.

Результаты аналитического исследования позволили найти распределение заряда в экситоне и установить, что при определенном расстоянии между электроном и дыркой энергия экситона принимает минимальное значение. Указанное расстояние может быть принято за радиус двумерного экситона, который по порядку величины сопоставим с постоянной решетки $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$, т. е., двумерный экситон является достаточно компактным образованием.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Министерства образования и науки РФ, научный проект № 13-01-96525.

Литература

1. Бурбаев Т.М., Гордеев М.Н., Лобанов Д.Н. и др. Электронно-дырочная жидкость и экситонные молекулы в квазидвумерных SiGe-слоях гетероструктур Si/SiGe/Si // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т.92. Вып.5. С.341–345.
2. Багаев В.С., Кривобок В.С., Николаев С.Н. и др. Влияние барьера для электронов на конденсацию экситонов и спектр многочастичных состояний в квантовых ямах SiGe/Si // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т.94. Вып.1. С.64–67.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ СТЕКЛОУГЛЕРОДА В БЛИЖНЕЙ УФ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

А. Н. Бехтерев, А. М. Рыжов

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г. И. Носова», Россия, 455000, Магнитогорск, пр. Ленина 38, телефон: +7 (3519) 381513, факс: +7 (3519) 23-57-59

physics@masu.ru

We studied the selective absorption bands in the ultraviolet diffuse reflectance spectra of the sample sp^2 -hybridized nanocarbon (glassy carbon). The spectra are compared with theoretical calculations of the energy bands of similar objects.

Представления об электронном строении можно считать наиболее установившимися и актуальными в объяснении оптических свойств конденсированного углерода [1,2]. Валентные состояния атомов углерода в различных кристаллических модификациях углерода и наноуглерода описываются в терминах гибридизации электронных орбиталей [1]. Стеклоуглерод, называемый еще полимерным углеродом, включает в основном фрагменты структуры с атомами углерода в sp - и sp^2 -гибридизации. Основным структурным элементом sp^2 -гибридизированного углерода является графеновая плоскость, в случае наноуглерода – деформированная плоскость (со сферической или цилиндрической симметрией) [3]. В sp -гибридизированных структурах атомы углерода объединены в полимерные цепочки полиинового и кумуленового типа.

Кристаллическая решетка графита имеет явно выраженный слоистый характер, взаимодействие между соседними атомами углерода внутри слоя осуществляется электронами в состоянии sp^2 -гибридизации - ковалентные связи (σ - электроны), между слоями взаимодействие обусловлено π - электронами. В первом приближении при расчетах энергетических зон графита ограничиваются двумерной моделью кристаллической решетки, учитывая большую силу взаимодействия между атомами

углерода внутри слоя в отличие от взаимодействия между слоями [3,4]. Влияние кристаллического потенциала соседнего слоя описывается при этом как возмущающее действие, снимающее вырождение энергетических зон в слоях.

Базовые волновые функции в большинстве двумерных расчетов выбираются на основе линейных комбинаций атомных функций 1s-, 2s-, 2p- симметрии водородоподобного типа [1,2], что реализуется в методе расчета, называемом методом сильной связи [2]. Распространение волновых функций на кристаллическую решетку осуществляется в соответствии с теоремой Блоха. Таким образом, одноэлектронные Блоховские функции имеют вид [1, 2]:

$$\psi_{\mu}(\vec{k}, \vec{r}) = N^{-1/2} \sum_{\mu} e^{i\vec{k}\vec{r}} \varphi_{\mu}(\vec{r} - \vec{R}), \quad (1)$$

$$\varphi_{\mu} = \sum_{\mu} c_{\mu} \varphi_{0\mu},$$

где \vec{r} - радиус-вектор атома в ячейке, \vec{R} - вектор трансляции, $\varphi_{0\mu}$ - атомные орбитали. В плоской элементарной ячейке расположены два атома углерода (А, В), при этом волновая функция слоя запишется:

$$\psi_{\mu} = \psi_{A,\mu} + C(\vec{r} - \vec{R})\psi_{B,\mu}, \quad (2)$$

где $C(\vec{r} - \vec{R})$ - коэффициент, учитывающий перекрытие соответствующих электронных оболочек соседних атомов углерода в плоской ячейке с учетом их расположения. Аргументы у функций в выражении (1) расшифровываются аналогично. Собственные значения энергии и коэффициенты разложения волновых функций определяются из системы уравнений Хартри-Фока-Рутана [3]:

$$\sum_{i,\mu} C_{i,\mu} [F_{\mu,\nu}(\vec{k}) - E_i S_{\mu,\nu}(\vec{k})] = 0, \quad (3)$$

где $C_{i,\mu}$ - коэффициенты разложения молекулярных орбиталей по базису атомных функций, $F_{\mu,\nu}$ и $S_{\mu,\nu}$ - матричные элементы эффективного гамильтониана и интеграла перекрытия, представляющие сумму Блоховского вида, E_i - собственные значения энергии электронов. Суммирование в (3) осуществлялось по всем орбиталям базиса и по всем элементарным ячейкам (кластеру) в конкретной задаче. В расчетах учитывается сходимость результатов в зависимости от

размеров кластера (фрагмента) слоя и формы его границ [4, 5].

Первые расчеты электронных свойств наноразмерных каркасных углеродных структур были проведены Р. Сайто с сотр. методом приближения сильной связи [4]. Особенность данных расчетов по сравнению с аналогичными расчетами в графите состояла в том, что графеновые плоскости имели существенную кривизну в наноструктурах, поэтому невозможно было выбрать для всех атомов направление аналогичное с- оси в слоистых кристаллах, в этой связи в расчетах учитывалось взаимодействие только соседних атомов углерода. Было показано, что вклад всех сферических s- орбиталей незначителен в случае рассмотрения электронных оптических переходов вблизи поверхности Ферми.

Аналогично расчету электронного строения фуллеренов, при расчете энергетических состояний бесконечно протяженной углеродной трубки следует учесть смещение трех координированных связей атомов углерода относительно таковых в плоской графеновой структуре. Очевидно, что характер отклонения должен зависеть от диаметра нанотрубки и ее хиральности, поэтому расчет энергетических зон хиральных, креслообразных и зигзагообразных нанотрубок имеет соответствующую специфику [5].

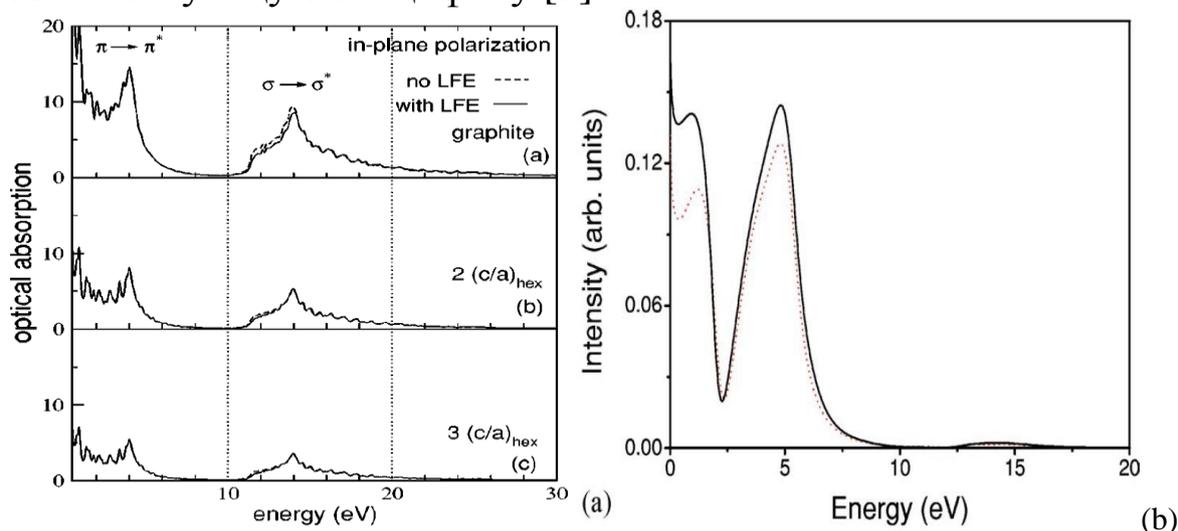


Рис. 1. Результаты расчета оптического спектра поглощения графита и графена, слева (a)[8]. Теоретически рассчитанная спектральная зависимость коэффициента отражения скрученной в спираль графеновой ленты в рамках двух структурных моделей, отличающихся количеством атомов, электрический вектор волны перпендикулярен оси скручивания, справа (b) [9]

В отличие от фуллеренов нанотрубка проявляет ярко выраженные свойства одномерной структуры. Ограниченность размеров нанотрубки по периметру предполагает выполнение условия дискретности значений волнового вектора в данном направлении. Значения волновых векторов электронов (k) должны удовлетворять условию: $n\lambda = \pi d$, где $\lambda = 2\pi/k$ - выражает собой длину волны Де Бройля, что можно выразить в другой форме: $2n + m = 3q$, где q - целое число [6]. Особо следует охарактеризовать одномерную плотность состояний в рамках первой ЗБ рассмотренных нанотрубок, где на фоне монотонно изменяющейся плотности состояний графенового слоя выделяются система узких максимумов, сингулярностей Ван Хоффа. Для металлических нанотрубок (в отличие от графеновой плоскости) в окрестности уровня Ферми плотность состояний отлична от нуля. В случае полупроводниковых нанотрубок плотность состояний вблизи уровня Ферми имеет нулевое значение, а ширина запрещенной зоны равна разности между двумя первыми симметричными сингулярностями Ван Хоффа [7]. При анализе электронной структуры многослойных нанотрубок было показано, что межслоевое взаимодействие мало влияет на электронные свойства отдельных нанотрубок, рис.1 [8,9].

В данной работе для изучения прямых оптических π - π переходов из валентной зоны в зону проводимости вблизи точки М ЗБ исследовались *in situ* спектры диффузного отражения в ближней УФ области спектра образцов на основе sp^2 - конденсированного углерода. В качестве изучаемых объектов были выбраны образцы стеклоуглерода (СУ) с монотонно изменяющимися средними размерами микрокристаллов, которые предварительно определялись методом рентгеноструктурного анализа [10]. Образцы конденсированного углерода были получены стандартным способом – путем пиролиза фенолформальдегидной смолы при высоких температурах (1300 °С) с последующей термической обработкой образцов в инертной среде при температурах 1300 °С (СУ-1300), 2000 °С (СУ-2000), 2500 °С (СУ-2500), 3000 °С (СУ-3000) [10]. При данном воздействии средние размеры нанокристаллов СУ монотонно увеличивались вдоль с- и а- гексагональных осей соответственно с $L_a = 3,5$ нм, $L_c = 2,5$ нм

(СУ-1500) до $L_a = 5,4$ нм, $L_c = 4,2$ нм (СУ-3000) согласно результатам рентгеноструктурного анализа образцов. При этом межплоскостное расстояние изменялось с 0,3510 до 0,3425 нм, что существенно больше такового у графита, равного $d_{002} = 0,3360$ нм. Таким образом, стеклоуглерод можно отнести к двумерно ориентированному конденсированному углероду, содержащему наноразмерные фрагменты кристаллической структуры sp^2 -гибридизации. В работе исследовалась естественная квазизеркальная поверхность образцов, обладавшая незначительной замкнутой микропористостью.

На рис. 2 представлены типичные полученные спектральные зависимости коэффициента диффузного отражения для образцов СУ. В спектральной области 240-260 нм и близи 325 нм наблюдается селективное отражение в образцах, которое можно отнести к проявлению межзонных переходов π - электронов вблизи точки М ЗБ двумерной деформированной графеновой плоскости согласно [5, 10].

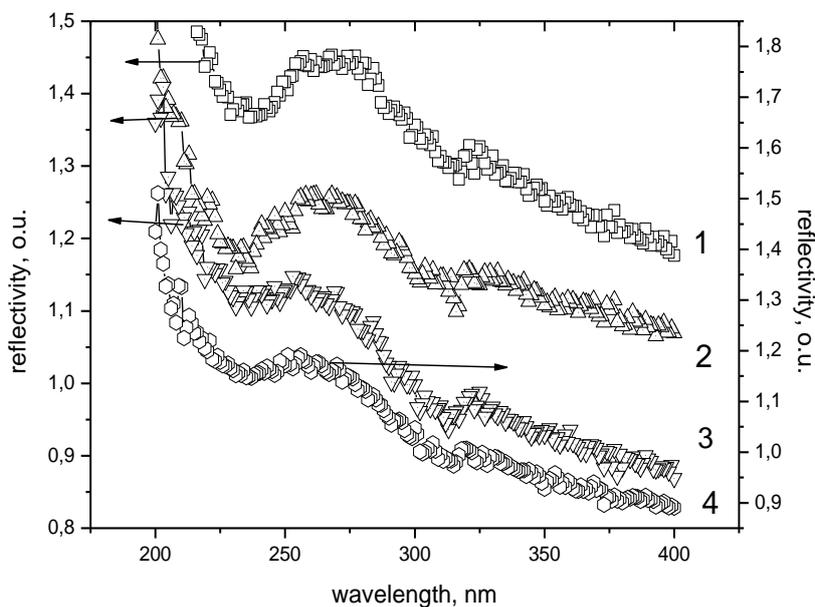


Рис.2. Спектр диффузного отражения образцов sp^2 -гибридизированного конденсированного стеклоуглерода углерода: 1- СУ1300, 2- СУ-2000, 3- СУ-2500, 4- СУ-3000

При переходе от более совершенного поликристаллического образца графита к нанокристаллическому образцу СУ максимум

смещается от 238 нм к 275 нм (2,95 – 2,55 эВ). Так же закономерно изменяется интенсивность данной селективной полосы при переходе от нанокристаллического образца СУ-1300 к СУ-3000, который обладал в 2 раза большими размерами микрокристаллов в направлении вдоль- и перпендикулярно гексагональной оси. Максимум поглощения вблизи 325 нм (2,16 эВ) при переходе к более структурно упорядоченному образцу СУ3000 расщепляется на два близкорасположенных подуровня вблизи 305 нм (2,30 эВ) и 335 нм (2,10 эВ). Полученные экспериментальные результаты находятся в согласии с теоретически рассчитанной спектральной зависимостью коэффициента отражения структур, состоящих из скрученных графеноподобных лент, рис.1 [9]. Максимум в экспериментальном и теоретически рассчитанном спектре отражения углеродных наносистем соответствует междузонным оптическим переходам π - электронов.

Литература

1. Байтингер Е. М. Электронная структура конденсированного углерода / Е. М. Байтингер. - Свердловск: УрГУ.- 1988, 152 с.
2. Tatar R. Electronic properties of graphite: a unified theoretical study / R. Tatar, S. Rabii // Phys. Rev. B. - 1982. - V.25. - P. 4126 - 4141.
3. Carbon molecules and materials / R. Setton [at al]. - L.-N.Y.: Taylor and Fransis. - 2002. - 489 p.
4. Saito R. Electronic structure of graphene tubules based on C_{60} / R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // Phys. Rev. B. – 1992-I.- V. 46.- № 3.- P.1804 - 1811.
5. Пискунов В. Н. Фуллерены и нанотрубки. Оптические свойства и методы расчета / В. Н. Пискунов, И.А. Давыдов, К. Б. Жогова.- Саров: ФГУП “РФЯЦ – ВНИИЯФ”.- 2005.- 92 с.
6. Charlier J.-C. Defects in Carbon nanotubes / J.-C. Charlier // Account of Chemical Research. - 2002. - V. 35. - № 12. - P. 1063-1069.
7. Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy of carbon nanotubes /G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio // Phys. Rep. - 2005. - V. 409. - P47 – 99.
8. Pimenta M. A. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy / M. A. Pimenta [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. -2007.- V. 9.- P. 1276–1291.

9. Pan H. Ab initio study of electronic and optical properties of multiwall carbon nanotube structures/ H. Pan, F. Yuanping, J. Lin // Phys. Rev.B.- 2005.- V. 72.- P.085415(5).

10. Бехтерев А. Н. Колебательные состояния в конденсированном углероде и наноуглероде. Монография.- МаГУ.- Магнитогорск.- 2007, 210 с.

РАСЧЕТ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ КВАЗИДВУМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПЛАЗМЫ

А.А. Васильченко, Д.А. Ермохин, Е.Н. Тумаев

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

Как отмечено в целом ряде работ [1-2], пространственные ограничения движения электронов и дырок в двумерных слоях полупроводников, приводят к ряду эффектов, связанных с возрастанием роли межчастичных взаимодействий. Одним из таких эффектов является возникновение электронно-дырочной жидкости (ЭДЖ), существование которой было предсказано Л.В. Келдышем. В настоящих тезисах приводятся результаты расчетов основного состояния электронно-дырочной плазмы, позволяющее оценить диапазон области стабильности ЭДЖ в двумерных полупроводниковых структурах, и исследовать поведение системы электронов и дырок вне этих областей. При расчетах использовался метод функционала плотности, обобщенный для двухкомпонентных систем.

Расчетная схема базировалась на двух уравнениях Шредингера для электронов e и дырок h (использована система единиц Хартри)

$$\left(-\frac{\mu}{m_i} \frac{d^2}{dz^2} + V_{c,i}(z) + V_{xc,i}(z) \right) \psi_i(z) = E_i \psi_i(z), \quad i = e, h, \quad (1)$$

уравнения Пуассона для электростатического потенциала $V_c(z)$

$$\frac{d^2 V_c}{dz^2} = 8\pi(n_e(z) - n_h(z)), \quad (2)$$

выражений для обменно-корреляционного потенциала

$$V_{xc,e}(z) = \frac{de_{xc}}{dn_e}, \quad V_{xc,h}(z) = \frac{de_{xc}}{dn_h},$$

где, в качестве обменно-корреляционной энергии $e_{xc}(n_e, n_h)$ взято следующее выражение

$$e_{xc}(n_e, n_h) = [\varepsilon_{xc}(n_e)n_e + \varepsilon_{xc}(n_h)n_h]f(y) + [\varepsilon_{xc}^L(n_e)n_e + \varepsilon_{xc}^L(n_h)n_h][1 - f(y)]$$

где $y = \frac{n_e - n_h}{n_e + n_h}$, и интерполирующая функция $f(y)$,

удовлетворяющая условиям $f(0) = 0$, $f(1) = 1$, выбирается в виде $f(y) = \frac{1}{2(2^{1/3} - 1)} [(1+y)^{4/3} + (1-y)^{4/3} - 2]$. В вышеприведенных

формулах через n_e , n_h обозначены локальные плотности электронов и дырок, связанные с их волновыми функциями $\psi_i(z)$ соотношениями

$$n_e(z) = N_e \psi_e^2(z), \quad n_h(z) = N_h \psi_h^2(z),$$

где N_e , N_h – двумерные плотности электронов и дырок соответственно. Через $\varepsilon_{xc}^L(n)$ и $\varepsilon_{xc}(n)$ обозначена обменно-корреляционная энергия нейтральной и однокомпонентной электронно-дырочной плазмы соответственно, величины которых даются следующими эмпирическими формулами

$$\varepsilon_{xc}^L = \frac{1}{2} \frac{a + br_s}{c + dr_s + r_s^2}, \quad \varepsilon_{xc}(n) = - \left(\frac{24}{\pi g_v} \right)^{\frac{1}{3}} \left[\frac{3}{4} n^{\frac{1}{3}} + \frac{3}{28} g_v^{\frac{2}{3}} n^{\frac{1}{6}} \right]$$

где $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}$ – среднее расстояние между квазичастицами, $a = -4.8316$, $b = -5.0879$, $c = 0.0152$, $d = 3.0426$, g_v – число эквивалентных долин. В уравнении (1) μ – оптическая масса.

Система уравнений (1)-(3) дополняется граничными условиями для уравнения (2)

$$\left. \frac{dV_c}{dz} \right|_0 = 8\pi N_t, \quad \left. \frac{dV_c}{dz} \right|_\infty = 0,$$

где $N_t = N_e - N_h$, и условиями равновесия между поверхностью и объемом, выбранными в следующей форме

$$\begin{aligned} 8\pi(N_e z_e - N_h z_h) &= E_e + \frac{2\pi\mu}{g_v m_{d,e}} N_e + \mu_e, \\ -8\pi(N_e z_e - N_h z_h) &= E_h + \frac{2\pi\mu}{m_{d,h}} N_h + \mu_h, \end{aligned}$$

где z_i – среднее удаление электронов (дырок) от поверхности полупроводника, μ_e и μ_h – квазиуровни Ферми для электронов и дырок, $m_{d,i} = (m_{x,i} m_{y,i})^{1/2}$.

Результаты численного исследования приведены на рис.1, где показаны волновые функции и эффективные потенциалы для поверхности кремния (100). Из рисунка видно, что волновые функции электронов и дырок сильно перекрываются.

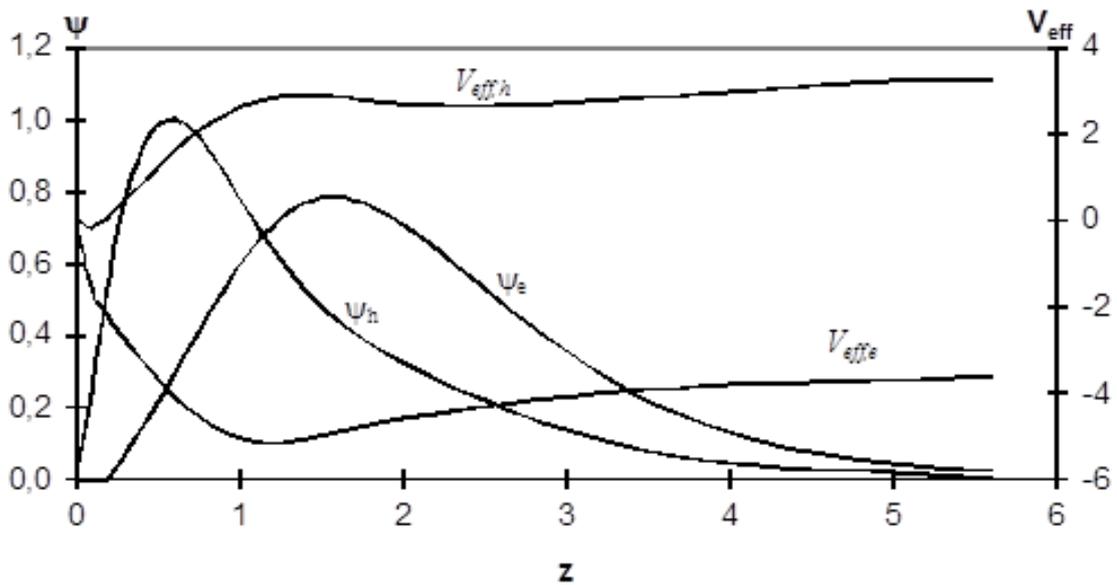


Рис. 1. Самосогласованные потенциалы и волновые функции электронов и дырок для поверхности кремния (100). $N_t = 10^{12} \text{ см}^{-2}$, $N_e = 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Министерства образования и науки РФ, научный проект № 13-01-96525.

Литература

1. Бурбаев Т.М., Гордеев М.Н., Лобанов Д.Н. и др. Электронно-дырочная жидкость и экситонные молекулы в квазидвумерных SiGe-слоях гетероструктур Si/SiGe/Si // Письма в ЖЭТФ. 2010. Т.92. Вып.5. С.341–345.
2. Багаев В.С., Кривобок В.С., Николаев С.Н. и др. Влияние барьера для электронов на конденсацию экситонов и спектр многочастичных состояний в квантовых ямах SiGe/Si // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т.94. Вып.1. С.64–67.

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМНОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ УРОВНЕЙ КОМПОНЕНТ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ПАРЫ НА ВРЕМЯ ЖИЗНИ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ДИБЕНЗОФУРАНА

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

Северо-Кавказский федеральный университет, Институт математики и естественных наук, Россия, 355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1, tishchenko1100@gmail.com

The concentration dependence of sensitized phosphorescence decay time for dibenzofuran is reported. Abnormal increase of dibenzofuran triplet lifetime near 0.2 – 0.5 M has been interpreted as a decrease of its triplet-singlet transition rate because of donor influence.

Как известно, взаимодействие компонент донорно-акцепторных пар между собой и с растворителем приводит к изменению времен жизни и перераспределению интенсивностей спектральных линий соответствующих компонент [1].

В рамках первого приближения теории возмущений на основе выполненных ранее работ [3] было получено выражение для вероятности триплет-синглетного излучательного перехода в молекуле акцептора, записанное через возмущенные состояния с учетом соотношений между прямыми и обратными переходами:

$$\begin{aligned} \tilde{k}_A \propto \left| \langle \tilde{\Psi}_{S_0A} | \hat{U} | \tilde{\Psi}_{TA} \rangle \right|^2 &= \left| \langle \Psi_{S_0A} | \hat{U}_A | \Psi_{TA} \rangle + \frac{\langle \Psi_{S_0A} | \hat{V}_{DA} | \Psi_{S_0D} \rangle \langle \Psi_{TA} | \hat{V}_{DA} | \Psi_D \rangle}{E_{S_0A} - E_{S_0D}} \frac{\langle \Psi_{S_0D} | \hat{U}_D | \Psi_{TD} \rangle}{E_{TA} - E_{TD}} \right|^2 = \\ &= k_{0A} + 2\sqrt{k_{0A}k_{0D}} \frac{\langle \Psi_{S_0A} | \hat{V}_{DA} | \Psi_{S_0D} \rangle \langle \Psi_{TA} | \hat{V}_{DA} | \Psi_D \rangle}{E_{S_0A} - E_{S_0D}} \frac{1}{E_{TA} - E_{TD}} + k_{0D} \left(\frac{\langle \Psi_{S_0A} | \hat{V}_{DA} | \Psi_{S_0D} \rangle \langle \Psi_{TA} | \hat{V}_{DA} | \Psi_{TD} \rangle}{E_{S_0A} - E_{S_0D}} \frac{1}{E_{TA} - E_{TD}} \right)^2, \end{aligned} \quad (1)$$

где E_{S_0} и E_T – абсолютные значения энергии синглетных и триплетных состояний компонент донорно-акцепторной пары, \hat{V}_{DA} – оператор межмолекулярного взаимодействия, \hat{U} – оператор инициирующий переход.

Как видно из последнего выражения, знак перед вторым слагаемым зависит от соотношений между абсолютными значениями энергетических уровней синглетных и триплетных состояний донора и акцептора. При наличии знака «+» ($(E_{S_0A} - E_{S_0D})(E_{TA} - E_{TD}) > 0$) взаимодействие между молекулами приводит к увеличению вероятности дезактивации триплет-синглетного перехода и, как следствие, уменьшению времени затухания сенсibilизированной фосфоресценции (СФ) по сравнению с обычной, причем это изменение должно возрасти с увеличением концентрации раствора. Такого рода уменьшение времени затухания СФ характерно для многих пар и неоднократно описано в литературе, включая классическую работу Ермолаева и Теренина, в которой было впервые исследовано явление СФ.

Нами была предпринята попытка экспериментальной регистрации обратного эффекта – уменьшения вероятности триплет-синглетного перехода в молекуле акцептора из-за возмущающего действия донора и, как следствия, увеличения времени затухания СФ. Для этого были подобраны соединения с такими соотношениями абсолютных значений энергий синглетных и триплетных состояний (рисунок 1), которые дают знак «-» ($(E_{S_0A} - E_{S_0D})(E_{TA} - E_{TD}) < 0$) перед вторым слагаемым в выражении (1).

В качестве донора энергии использовался антрон ($C_{14}H_{10}O$), в качестве акцептора – дибензофуран ($C_{12}H_8O$), растворителем

служил толуол (C_7H_8), стеклующийся при быстром охлаждении до 77 К.

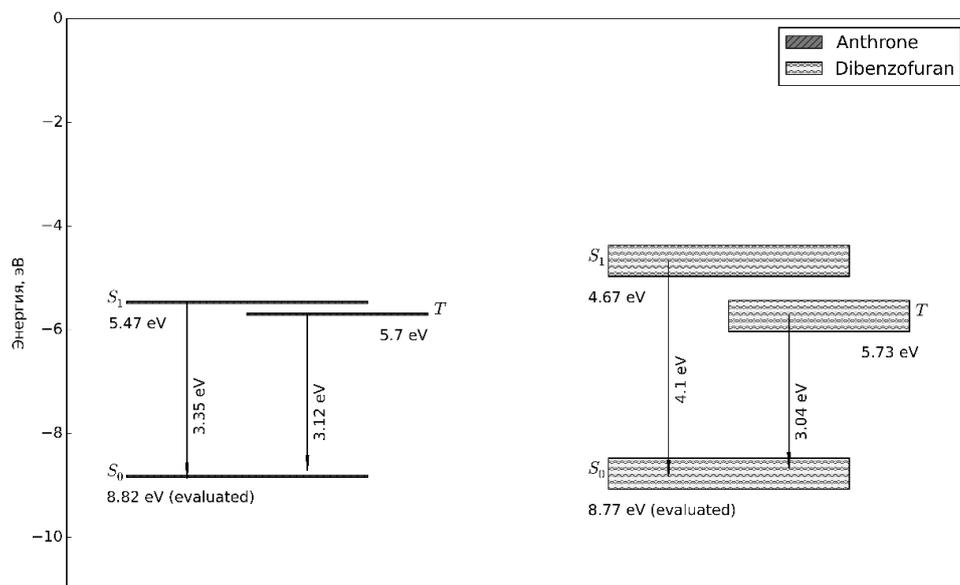


Рис. 1. Расположение электронных уровней молекул антрона [4] и дибензофурана [5].

Экспериментальная установка была собрана на базе светосильного спектрометра СДЛ-1, источником возбуждения являлся азотный лазер АИЛ-3 ($\lambda = 337$ нм), регистрирующая часть включала в себя ФЭУ Hamamatsu H11890, работающий в режиме счета фотонов, и ПК.

Методика проведения эксперимента заключалась в следующем: наводился раствор максимальной концентрации (вблизи предела насыщения), который затем разливался в пробирки и разбавлялся до нужной концентрации (максимальная абсолютная ошибка при этом составила ± 0.07 М), пробирка с раствором выдерживалась на водяной бане для устранения градиента концентрации. После нагревания раствор наливался в кварцевую кювету, которая погружалась в сосуд Дьюара с жидким азотом для замораживания образца. Образец возбуждался лазером до выхода интенсивности СФ на насыщение, далее электромеханическим затвором возбуждение прекрывалось и производилась запись кинетики затухания СФ дибензофурана на максимуме полосы его фосфоресценции ($\lambda_{рег} = 423$ нм), поскольку на длине волны 0–0 перехода ($\lambda_{0-0} = 407$ нм)

имеется большой фон от флуоресценции антрона ($\lambda_{0-0} = 405$ нм). Для образцов каждой концентрации кривые затухания СФ записывались десять раз, абсолютная ошибка времени рассчитывалась для доверительного интервала 0.95. Полученные экспериментальные данные приведены на рисунке 2.

Ход кривой концентрационной зависимости СФ является косвенным подтверждением гипотезы об уменьшении вероятности внутримолекулярных переходов в молекулах компонент донорно-акцепторных пар из-за взаимного возмущения при определенном соотношении между энергиями их электронных состояний. Это следует из выражения (1) и рисунка 1. Увеличение концентрации раствора должно приводить к росту времени затухания СФ.

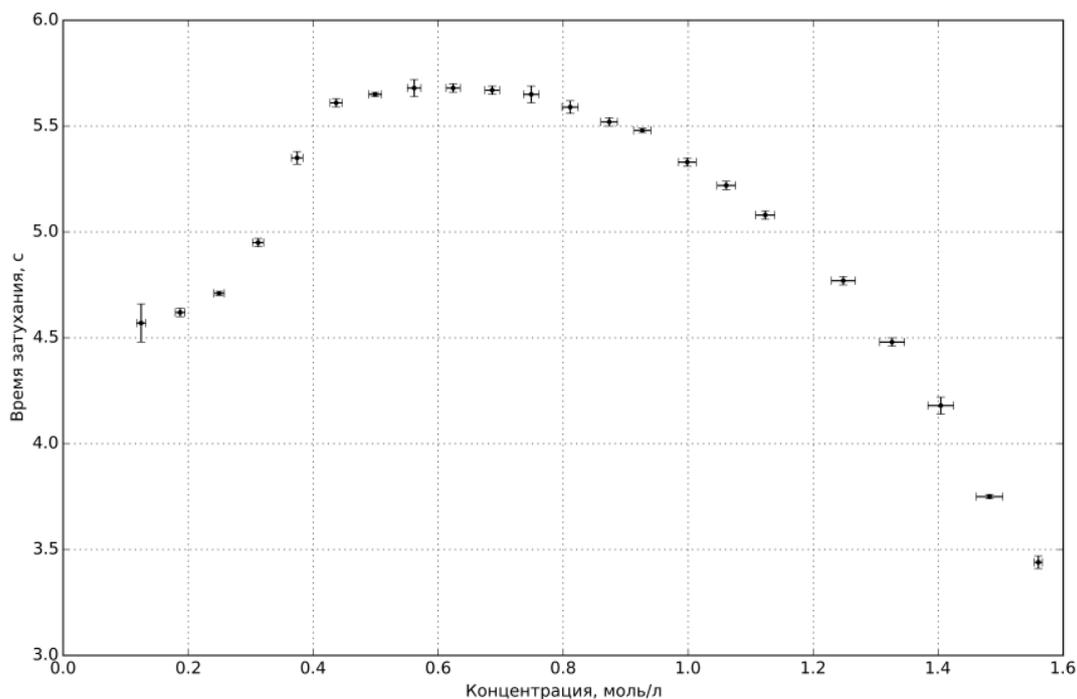


Рис. 2. Концентрационная зависимость времени затухания сенсibilизированной флуоресценции дибензофурана.

Дальнейшая стабилизация, а затем и падение времени СФ очевидно связаны с различного рода эффектами концентрационного тушения [2], количество которых растет по мере увеличения концентрации: растворенный кислород, оказавшийся вблизи возбужденной молекулы; димеры и эксимеры; миграционно-ускоренное тушение. Все они приводят к

дополнительным каналам дезактивации возбужденного состояния и, следовательно, к уменьшению времени жизни последнего. При этом необходимо отметить, что такая интерпретация лишь качественно объясняет полученную экспериментальную зависимость, поскольку не учитывает влияние растворителя на компоненты донорно-акцепторных пар. Однако расположение уровней толуола таково, что его взаимодействие с дибензофураном также должно приводить к росту времени затухания СФ, что свидетельствует в пользу гипотезы о влиянии взаимного расположения уровней компонент на их спектрально-люминесцентные характеристики.

Литература

1. Montalti M. et al. Handbook of Photochemistry. Third Edition. – Boca Raton: Taylor&Francis, 2006. – 635 p.
2. Бодунов Е.Н. Теоретические исследования спектральной миграции возбуждений в трехмерных средах (Обзор) // Оптика и спектроскопия. – 1998. – Т. 84. – №3. – С. 405–430.
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. Potapov V.K.; Sorokin V.V., Photoionization and ion-molecule reactions in quinones and alcohols // High Energy Chem., 1971, 5, 435, In original 487.
5. Terlouw J.K.; Heerma W.; Frintrop, P.C.M.; Dijkstra, G.; Meinema, H.A., Electron-impact induced fragmentation of some heterocyclic-tin compounds // J. Organomet. Chem., 1974, 64, 205.

МЕТОД ЭПР ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ АНТИСАЙТ ДЕФЕКТОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Y_3Al_5O_{12}$ И $YAlO_3$.

***Г.Р. Асатрян, Ю.А. Успенская, А.Г. Петросян**¹*

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

*¹ Институт физических исследований НАН РА, 0203, г.
Аштарак, Республика Армения*

The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of Ce^{3+} and Er^{3+} ions in single crystals of $Y_3Al_5O_{12}$ and $YAlO_3$ have been investigated. It has been found that, in addition to the usually observed EPR signals the spectra contain a group of less intense lines. It has been concluded that the observed satellites belong to the Ce^{3+} and Er^{3+} ions in the vicinity of which there are located the antisite defects.

В монокристаллах иттрий алюминиевого граната (YAG) и ортоалюмината иттрия (YAP) стехиометрического состава в процессе высокотемпературного выращивания могут образоваться несвойственные замещения: ионами Y^{3+} ионов Al^{3+} в октаэдрических узлах, и Al^{3+} на месте Y^{3+} . Это дефекты перестановки или, так называемые “антисайт” дефекты (AD). Из-за значительного отличия ионных радиусов ($R_{Al^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$, $R_{Y^{3+}} = 1.02 \text{ \AA}$) такие замещения ведут к изменению межатомных расстояний, и, соответственно к существенной деформации кристаллической решетки. В результате будут смещаться ионы O^{2-} , одновременно входящие в состав окружения как активаторных центров, так и искаженного узла (Y^{3+} или Al^{3+}). Это приведет к образованию неодинаковых кристаллических полей и соответственно разных парамагнитных центров, в катионном окружении которых присутствует дефектный узел AD. Дефекты перестановки в последние годы стали предметом интенсивного исследования, в том числе и методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Ранее, в работах [1, 2] при исследовании монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$, активированных ионами Ce^{3+} методом ЭПР в X-диапазоне, в спектрах, наряду с обычно наблюдаемыми, нами

был обнаружен ряд новых линий меньшей интенсивности. Новые, сателлитные линии были приписаны ионам Ce^{3+} , в ближайшем окружении которых локализованы антисайт дефекты. По оценкам интегральных интенсивностей линий ЭПР около 6% ионов Ce^{3+} в YAG имеют в окружении дефект перестановки $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, а 1,5% сочетаются с замещениями типа $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$.

Нами были также исследованы монокристаллы YAlO_3 , активированные ионами церия. В кристаллах YAP большинство примесных редкоземельных элементов замещают ионы Y^{3+} в решетке, образуя два магнитно-неэквивалентных положения. В спектрах ЭПР YAP:Ce, наряду с основными интенсивными от четных изотопов ^{140}Ce и ^{142}Ce , нами был обнаружен ряд новых линий ЭПР от ионов Ce^{3+} меньшей интенсивности. На рис. 1 показан фрагмент спектра ЭПР иона Ce^{3+} в $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$, зарегистрированный при температуре 9 К и ориентации внешнего магнитного поля $\theta = 41^\circ$ от кристаллографической оси a в плоскости (ac), где сателлитные линии хорошо разрешены.

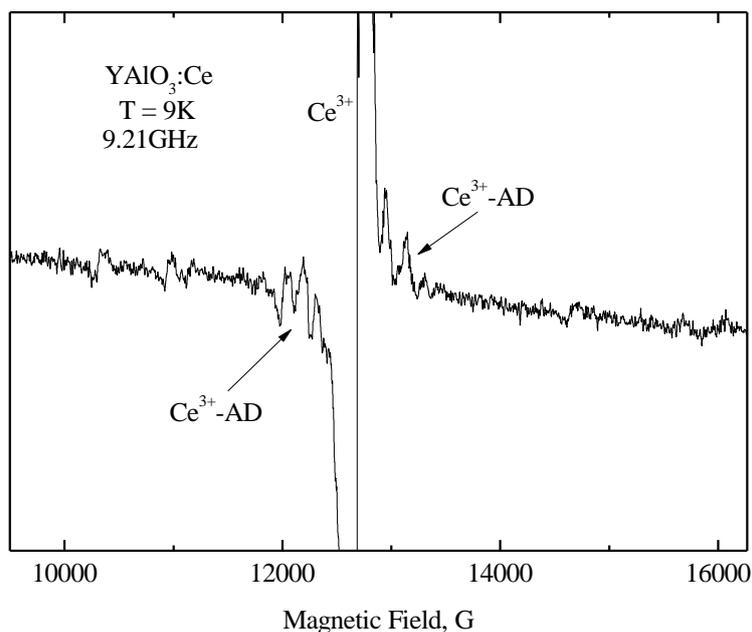


Рис. 1.- Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах ортоалюмината иттрия при ориентации $\theta = 41^\circ$, $T = 9 \text{ К}$ и $\nu = 9.21 \text{ ГГц}$.

Линии меньшей интенсивности сгруппированы вокруг обычно наблюдаемой интенсивной линии ЭПР Ce^{3+} в YAlO_3 . На основании подобных ориентационных и температурных зависимостей, можно утверждать, что сателлитные линии также

обусловлены ионами Ce^{3+} (изотопы ^{140}Ce и ^{142}Ce), замещающими Y^{3+} . Однако, их ближайшее окружение искажено дефектами перестановки. Из рис. 1 видно, что наблюдается, по крайней мере, десять сателлитных линий разной интенсивности. По-видимому, линии большей интенсивности обусловлены замещениями $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, а меньшей, сочетающиеся с замещениями типа $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ в октаэдрических узлах решетки, так как вероятность нахождения ионов Y^{3+} в шестикратном окружении больше, чем Al^{3+} в восьмикратном.

Нами также были исследованы монокристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, активированные ионами эрбия. В спектрах ЭПР монокристаллов YAG:Er , наряду с основными, интенсивными, обнаружены линии малой интенсивности (на два три порядка). На рис. 2 приведена низкополевая часть спектра ЭПР ионов Er^{3+} в YAG при ориентации $\mathbf{B} \parallel [001]$ при температуре 4,2 К и частоте $\nu = 9,21$ ГГц. Однозначность принадлежности дополнительных линий иону Er^{3+} , подтверждается в данном случае характерной магнитной сверхтонкой структурой, обусловленной нечетным изотопом ^{167}Er , (ядерный спин $I = 7/2$, естественная распространенность 22,94 %). Ионы эрбия, обуславливающие дополнительные линии также локализованы в додекаэдрических позициях, на месте ионов Y^{3+} , однако в их ближайшем окружении локализован дефект.

Можно утверждать, что и в этом случае мы наблюдаем влияние антисайт дефектов на спектр ЭПР эрбия. Подробное исследование ориентационных зависимостей не представляется возможным из-за наложения на линии от центров с антисайт дефектами линий от основного, возбужденного состояний и компонент их магнитной сверхтонкой структуры (зашкаленная часть спектра на рис. 2). Следует отметить, что интенсивные линии ЭПР известного центра эрбия в YAG сопровождали слабые сателлитные и в случае исследования нами спектров ЭПР на высоких (37 - 850 ГГц) частотах [3]. В работе [3] сателлитные линии нами не идентифицировались, однако, предположительно, это те же линии от ионов эрбия, сочетающихся с антисайт дефектами в ближайшем окружении парамагнитного центра Er^{3+} в

иттрий алюминиевом гранате, зарегистрированные нами в трехсантиметровом диапазоне в данной работе.

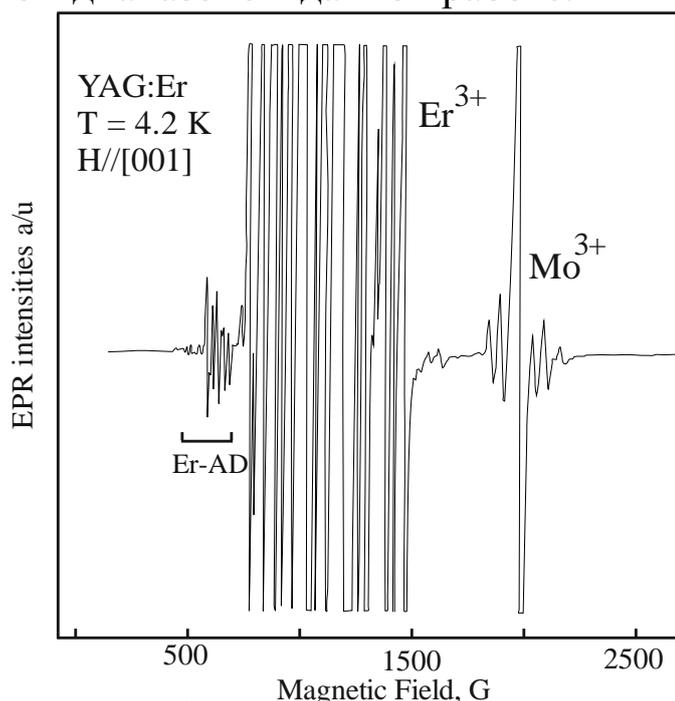


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Er^{3+} в монокристаллах в иттрий алюминиевого граната при $T = 4.2 \text{ K}$, $\mathbf{H} \parallel [001]$ и $\nu = 9.21 \text{ ГГц}$

Таким образом, метод электронного парамагнитного резонанса являясь достаточно чувствительным к изменениям ближайшего окружения парамагнитного центра, может, применяться для обнаружения и исследования дефектов перестановки как в монокристаллах YAG и YAP, так и в других материалах.

Работа частично поддержана грантом РФФИ 5-52-05040 Арм_а.

Литература

1. Асатрян Г.Р., Крамущенко Д.Д., Гомзин Ю.В., Дронов В.М. Материалы XVIII Всероссийской конференции Оптика и спектроскопия конденсированных сред, 2012, Краснодар, с. 35.
2. Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян. ФТТ 56, 1106 (2014).
3. Асатрян Г.Р., Шакуров Г.С. Материалы XIX Всероссийской конференции Оптика и спектроскопия конденсированных сред, 2013, Краснодар, с. 58.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ ВБЛИЗИ И ВНУТРИ НАНОЧАСТИЦ С ОБОЛОЧКОЙ

К.К.Пухов

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

1. Введение. В докладе рассматривается изменение люминесцентных характеристик оптических центров (атомов, ионов, молекул) находящихся вблизи и внутри сферических субволновых наночастиц с оболочкой. Ранее нами [1-2] эта проблема рассматривалась для сферических субволновых наночастиц (НЧ) без оболочки. В работе [3] нами рассматривалась изменение параметров интенсивности Джадда-Офельта редкоземельных (РЗ) ионов, находящихся вблизи и внутри сферических субволновых диэлектрических наночастиц с оболочкой. Результаты, представленные здесь, обобщены на все оптические центры (ОЦ) малого радиуса. Помимо того, как и было обещано в работе [3], полученные результаты обобщены на НЧ с металлическим ядром. Для связности изложения здесь воспроизведены рисунок и некоторые формулы работы [3].

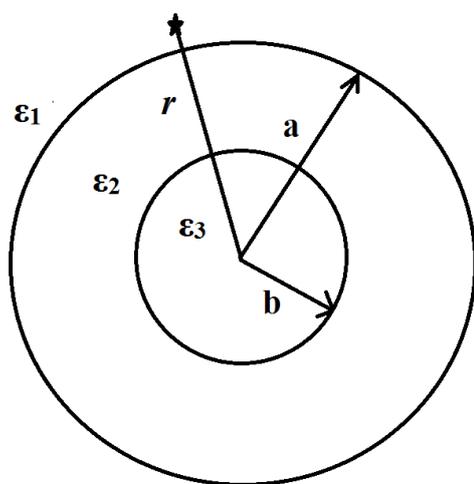


Рис.1. Геометрия задачи: **a** - радиус наночастицы, **b**- радиус ядра наночастицы, **r** – радиус-вектор ядра ОЦ относительно центра наносферы; ϵ_1 , ϵ_2 , и ϵ_3 есть диэлектрические проницаемости среды, окружающей НЧ, оболочки и ядра наночастицы соответственно.

Рассмотрим субволновую сферическую наночастицу с оболочкой (рис. 1), находящуюся в поле \mathbf{E} внешней электромагнитной волны. Для субволновых частиц справедливо электростатическое приближение и хорошо известно [4-5], что в этом приближении электрическое поле вне частицы является суперпозицией внешнего электромагнитного поля \mathbf{E} и электрического поля диполя, имеющего электрический дипольный момент $\mathbf{p}_1 = \gamma_1 \mathbf{E}$, где γ_1 есть поляризуемость частицы, задаваемая формулой

$$\gamma_1 = a^3 (N_1 / \Delta). \quad (1)$$

Числитель дроби в (1) равен

$$N_1 = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + (b/a)^3 (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2), \quad (2)$$

а знаменатель определяется выражением

$$\Delta = (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) + 2(b/a)^3 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2) \quad (3)$$

Дипольный момент $\mathbf{p}_1 = \gamma_1 \mathbf{E}$ создает в месте расположения оптических электронов ОЦ потенциал

$$V_1 = \gamma_1 \sum_a (\mathbf{r} + \boldsymbol{\xi}_a) \mathbf{E} / |\mathbf{r} + \boldsymbol{\xi}_a|^3 \quad (r > a), \quad (4)$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор ядра ОЦ относительно центра наносферы (см. рис. 1), а $\boldsymbol{\xi}_a$ – мгновенный радиус-вектор a -того оптического электрона ОЦ относительно его ядра.

Аналогично, электрическое поле внутри оболочки является суперпозицией поля однородного поля $\mathbf{E}_2 = [3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) / \Delta] \mathbf{E}$ и электрического поля диполя, имеющего электрический дипольный момент $\mathbf{p}_2 = \gamma_2 \mathbf{E}$, где

$$\gamma_2 = b^3 (N_2 / \Delta) \quad (5)$$

с $N_2 = 3\varepsilon_1(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)$ есть поляризуемость ядра частицы.

Соответствующий потенциал поля диполя \mathbf{p}_2 равен

$$V_2 = \gamma_2 \sum_a (\mathbf{r} + \boldsymbol{\xi}_a) \mathbf{E} / |\mathbf{r} + \boldsymbol{\xi}_a|^3 \quad (b < r < a), \quad (6)$$

Внутри ядра НЧ поле однородно и коллинеарно внешнему полю:

$$\mathbf{E}_3 = (9\varepsilon_1\varepsilon_2 / \Delta) \mathbf{E}. \quad (7)$$

2. Электродипольные переходы в ОЦ, расположенных в ядре наночастицы. Для вероятности (A_{core}^{ed}) электродипольного (ЭД) спонтанного перехода в ОЦ, находящегося в ядре диэлектрической частицы, нами найдено следующее выражение:

$$A_{core}^{ed} = n_1 \left[\frac{9\varepsilon_1\varepsilon_2}{\Delta} \right]^2 f_L(n_3) \frac{4\omega^3 |d|^2}{3\hbar c^3}. \quad (8)$$

Здесь $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$ и $n_3 = \sqrt{\varepsilon_3}$ есть соответственно показатели преломления среды и ядра НЧ, ω и d есть соответственно частота и дипольный момент перехода. Множитель f_L (так называемая поправка на локальное поле) в общем случае определяется как $f_L = (E^{loc}/E)^2$, где E^{loc} и E , соответственно микроскопическое и макроскопическое значения напряженностей электрических поля, действующих в месте расположения ОЦ. Величина f_L определяется моделью локального поля, но во всех моделях локального поля f_L есть функция от показателя преломления среды, окружающей ОЦ. Из (8) следует, что при перемещении ОЦ из объемного кристалла в НЧ с ядром того же состава и той же структуры, изменение скорости излучательного распада возбуждения ОЦ будет задаваться формулой

$$A_{core}^{ed} / A_{bulk}^{ed} = (n_1 / n_{bulk}) [9\varepsilon_1\varepsilon_2 / \Delta]^2, \quad (9)$$

где n_{bulk} - показатель преломления объемного кристалла. Отметим, что согласно (9) отношение $A_{core}^{ed} / A_{bulk}^{ed}$ не зависит от положения ОЦ в ядре. Вывод формулы (8) и формул, полученных ниже, проведен на основе метода, развитого в работах [6-10]. Ранее справедливость выражения (9) была доказана только для ОЦ, расположенных в центре НЧ (см. напр., [11]). При $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ частица становится однородной и формула (9) переходит в известную формулу, найденную впервые в работе [12].

3. Электродипольные переходы в ОЦ, расположенных вне наночастицы Для ОЦ, находящегося вне наночастицы, учёт совместного действия э.-м. поля E и поля диполя всей наночастицы приводит к следующему выражению для вероятности ЭД спонтанного перехода:

$$A_{out}^{ed} = n_1 f_L(n_1) \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \left[|\mathbf{d}|^2 - 2\text{Re}\gamma_1 \frac{|\mathbf{d}|^2}{r^3} + 6\text{Re}\gamma_1 \frac{|\mathbf{dn}|^2}{r^3} + |\gamma_1|^2 \frac{|\mathbf{d}|^2 + 3|\mathbf{dn}|^2}{r^6} \right], \quad (10)$$

где $\gamma_1 = \text{Re}\gamma_1 + i\text{Im}\gamma_1$ есть поляризуемость НЧ, \mathbf{r} есть радиус-вектор ОЦ относительно центра наночастицы и $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$.

Полученное выражение совпадает с ранее найденными выражениями для случаев, когда дипольный момент перехода \mathbf{d} коллинеарен ($|\mathbf{dn}|^2 = |\mathbf{d}|^2$) или перпендикулярен ($|\mathbf{dn}| = 0$) радиусу-вектору \mathbf{r} . (см. напр. [13]). Для других ориентациях дипольного момента аналитических выражений для A_{out}^{ed} , насколько нам известно, нет.

4. Электродипольные переходы в ОЦ, расположенных в оболочке наночастицы. Учёт совместного действия поля \mathbf{E} и поля диполя всей наночастицы приводит к следующему выражению для вероятности ЭД спонтанного перехода в ОЦ, находящегося вне наночастицы:

$$A_{shell}^{ed} = n_1 f_L(n_2) \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \left| \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2)}{\Delta} \right|^2 * \left[|\mathbf{d}|^2 - 2\text{Re}\tilde{\gamma}_2 \frac{|\mathbf{d}|^2}{r^3} + 6\text{Re}\tilde{\gamma}_2 \frac{|\mathbf{dn}|^2}{r^3} + |\gamma_2|^2 \frac{|\mathbf{d}|^2 + 3|\mathbf{dn}|^2}{r^6} \right], \quad (11)$$

$$\text{где } \tilde{\gamma}_2 = \gamma_2 \left| \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 3\varepsilon_2)}{\Delta} \right| / \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 3\varepsilon_2)}{\Delta} = b^3 \frac{\varepsilon_3 - \varepsilon_2}{\varepsilon_3 + 3\varepsilon_2} \left| \frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 3\varepsilon_2)}{\Delta} \right|.$$

5. Псевдоквадрольные переходы в ОЦ, расположенных вне и внутри наночастицы. Разлагая потенциалы V_1 и V_2 в ряд по степеням электронных координат ξ_a и сохраняя только члены второго порядка мы получаем следующее выражение для вероятности спонтанного перехода из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$:

$$A_{if}^{quad} = n_1 \frac{4\omega_{fi}^3}{3\hbar c^3} \left| \frac{e\gamma}{r^4} \right|^2 \left[|\hat{\mathbf{q}}_{if}|^2 + \frac{5}{4} |\mathbf{n}\hat{\mathbf{Q}}_{if}\mathbf{n}|^2 \right]. \quad (12)$$

Здесь e – заряд электрона, $\hat{Q}_{if} = (i | \hat{Q} | f)$, \hat{Q} – оператор квадрупольного момента ОС, \hat{q} – векторный оператор с компонентами $\hat{q}_\alpha = \sum_\beta n_\beta \hat{Q}_{\alpha\beta}$ (n_β компоненты вектора $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$).

Величина $\gamma = \gamma_1$ для ОС вне наночастицы и $\gamma = 3\gamma_2 \varepsilon_1 (\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) / \Delta$ для ОС, расположенного в оболочке.

Правила отбора рассматриваемых переходов совпадают, очевидно, с правилами отбора квадрупольного излучения.

Применительно к РЗ ионам взаимодействия eV_1 и eV_2 приводят к увеличению параметров интенсивности Джадда-Офельта РЗ ионов Ω_2 на величину $\Delta\Omega_2$. Используя формулу (12), получаем для РЗ иона, расположенного вне наночастицы, выражение:

$$\Delta\Omega_2^{\text{out}} = (28/5) |\gamma_1|^2 \langle \xi^2 \rangle^2 r^{-8} (r > a), \quad (13)$$

где $\langle \xi^2 \rangle$ есть средняя величина квадрата радиуса $4f$ -электрона.

Добавка $\Delta\Omega_2$ для РЗ ионов в оболочке равна

$$\Delta\Omega_2^{\text{shell}} = (28/5) |3\varepsilon_1 (\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) \gamma_2 / \Delta|^2 \langle \xi^2 \rangle^2 r^{-8} (b < r < a). \quad (14)$$

(Пользуясь случаем, отметим, что в работах [3], где эта проблема рассматривалась для диэлектрических наночастиц, в формуле (9) для $\Delta\Omega_2^{\text{shell}}$ волей случая пропущен фактор $|3\varepsilon_1 (\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) / \Delta|^2$).

Соответственно, для РЗ ионов, находящихся вне наночастицы, увеличение вероятности межмультиплетного спонтанного $J \rightarrow J'$ перехода составит величину

$$\Delta A_{\text{out}}^{\text{quad}}(J, J') = n_1 \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3 (2J+1)} f_L(n_1) \Delta\Omega_2^{\text{(out)}} (\gamma J \parallel U^{(2)} \parallel \gamma' J')^2. \quad (15)$$

Для РЗ ионов, находящихся в оболочке наночастицы, соответствующее увеличение составит величину

$$\Delta A_{\text{shell}}^{\text{quad}}(J, J') = n_1 \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3 (2J+1)} f_L(n_2) \Delta\Omega_2^{\text{(shell)}} (\gamma J \parallel U^{(2)} \parallel \gamma' J')^2. \quad (16)$$

Литература

1. К.К. Пухов, С.К. Секацкий. Сверхчувствительные переходы РЗ ионов как квантовые детекторы наноантенн // Материалы XIX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 29 сент. - 5 окт. 2013, стр. 134.
2. К.К. Пухов, С.К. Секацкий // Опт. и Спектр. 116, 62 (2014).
3. К.К. Пухов. Излучательные свойства РЗ ионов вблизи и внутри наночастиц с оболочкой // Материалы XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 14-20 сентября 2014, стр. 180.
4. A.L. Aden and M. Kerker // J. Appl. Phys. 22, 1242 (1951).
5. A.E. Neeves and M.H. Birnboim // J. Opt. Soc. Am. B, 6, 787 (1989).
6. К.К. Пухов, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский // Письма в ЖЭТФ 88, 14 (2008).
7. К. К. Pukhov // J. of Rare Earths 27, 637 (2009).
8. К.К. Pukhov, Т. Т. Basiev // Opt. Mater. 32, 1664 (2010).
9. К.К. Пухов, Т.Т. Басиев, Chang-Kui Duan, Ю.В. Орловский // Опт. и Спектр. 114, 68 (2013).
10. К.К. Pukhov // Opt. Mater. 35, 1762 (2013).
11. В.В. Климов. Наноплазмоника. – М: Физматлит, 2009.
12. Н. Chew // Phys. Rev. A 38, 3410 (1988).
13. G. Colas des Francs, A. Bouhelier, E. Finot, J.C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, E. Dujardin // Opt. Express 16, 17654 (2008).

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ И ДВУХЭЛЕКТРОННЫЕ СИСТЕМЫ В МЕТАЛЛ-АММИАЧНЫХ РАСТВОРАХ

Н.И.Каширина

*Институт физики полупроводников НАН Украины; Украина,
03128 Киев, Проспект Науки 45, n_kashirina@mail.ru*

The work is devoted to calculations of two-electron color centers energy in metal-ammonia solutions: bipolaron, F' -centers and exchange-coupled pairs of F-centers. The energy of the two-electron centers has been calculated taking into account interelectron correlations related to the direct dependence of the WF on the distance between the electrons. Electron-phonon interaction was considered in the strong-coupling approximation. The highest binding energy have F' -centers and exchange-coupled pairs (F_2 -centers). Bipolarons are also stable formations.

Введение

Предположение о том, что природа основной полосы поглощения света в металл-аммиачных (м.-а.) растворах связана с поглощением света поляронами впервые было высказано в работе А. С. Давыдова [1]. Давыдов отождествил максимум основной полосы поглощения света с теоретически вычисленной частотой перехода электрона из $1s$ в $2p$ - состояние. Предполагалось, что самосогласованная поляризационная яма, в которой движется автолокализованный электрон, не успевает изменить своей формы за время фотоперехода (т.е. выполняется приближение Франка-Кондона). В дальнейшем М.Ф. Дейгеном была построена теория электронных процессов в м.-а. растворах на основании представлений о локальных центрах в диэлектриках [2].

Основное предположение работ Дейгена состояло в том, что в м.-а. растворах (как в жидком, так и в замороженном состояниях) не происходит полной диссоциации атомов металла, введенного в раствор. Т.е. м.-а. раствор содержит не только автолокализованные поляронные состояния, но и аналоги водородоподобных мелких примесей в полупроводниках, или

ионных кристаллах, а также агрегатные центры, такие как F_2 -центры, аналоги обменно - связанных пар мелких примесных центров и более сложные образования – тройные центры окраски, роль которых может возрасти по мере роста концентрации металлической примеси в растворе. Возможным является также образование двухэлектронных центров: F' - центры (F - центр, захвативший дополнительный электрон, аналог отрицательно-заряженного иона мелкого водородоподобного центра), биполярны (БП) (двукратно-заряженное состояние, соответствующее двум связанным поляронам).

Экспериментальными доказательствами существования аналогов мелких водородоподобных центров, связанных с неполной диссоциацией атомов металла в жидкой фазе м.-а. растворов, служили эксперименты по ЯМР Мак-Коннела и Холма [3], в которых было доказано, что в растворе удаётся идентифицировать парамагнитные центры (ПЦ), в которых неспаренный электрон внешней оболочки атома натрия, введенного в м.-а. раствор, занимает орбиту большого радиуса, подобно тому, как это происходит с атомом фосфора в кремнии. Т.о. полной диссоциации атомов металла, введенных в м.-а. раствор, на положительно заряженный ион металла и свободный электрон не происходит, а концентрации различных центров, связанных с атомами металла, включая агрегатные центры окраски, должны определяться после вычисления энергии связи электронов, локализованных на этих центрах. На втором этапе следует провести статистический расчёт, целью которого служит определение равновесных концентраций различных центров окраски как функции температуры раствора и концентрации металла, введенного в раствор.

В настоящее время предположение работы [2], состоящее в том, что в металл-аммиачных растворах не происходит полной диссоциации электронов, находит подтверждение в многочисленных радиоспектроскопических исследованиях [4]. Схема статистического расчёта концентрации различных центров окраски (ЦО) м.-а. раствора (поляронов, F и F_2 - центров) при заданных температурах и концентрациях растворённого металла, предложенная в работе Дейгена [2], может служить образцом для

воспроизведения данных результатов с учётом наличия в растворе БП и F' - центров. В настоящее время именно диамагнитные F' - центры считаются причиной возрастания диамагнетизма растворов при увеличении концентрации растворённого в них металла [4].

Расчёты энергии связи F' - центров и БП, проведенные в более поздних работах [5,6], показали, что учёт электронных корреляций (ЭК), связанных с учётом прямой зависимости волновой функции (ВФ) электронов от межэлектронного расстояния, может привести к гигантскому увеличению энергии связи подобных образований в полярных средах. В работах Дейгена [2], посвящённых изучению ЦО в м.-а. растворах, подобные образования не рассматривались. Последнее было связано с тем, что без учёта ЭК энергия связи, соответствующая БП и F' - центрам в м-а растворах, отрицательна. Поэтому, при проведении статистических расчётов, подобные образования не принимались во внимание из-за их энергетической нестабильности. Уменьшение парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости м.-а. растворов с ростом концентрации растворённого металла, связывалось исключительно с образованием F_2 - центров. В то же время, основному состоянию F' - центров и БП также соответствует синглетное состояние, а энергия связи подобных состояний в м.-а. растворах, рассчитанная с учётом ЭК, может оказаться сопоставимой по сравнению с энергией связи F_2 - центров. Для того, чтобы убедиться, какие ЦО присутствуют в м-а. растворах, необходимо заново провести расчёты энергии ЦО с учётом ЭК и на втором этапе воспроизвести статистические расчёты концентраций устойчивых ЦО.

Функционалы энергии и волновые функции центров окраски в металл-аммиачных растворах.

Для расчёта энергии связи центров окраски необходимы следующие параметры: высокочастотная ϵ_0 и статическая ϵ_∞ диэлектрическая проницаемости, эффективная масса зонного электрона μ , энергия продольных длинноволновых оптических фононов $\hbar\omega$. Параметры μ и $\hbar\omega$ определялись из составления теоретических расчётов энергии полярона и ширины полосы

поглощения с экспериментально определёнными величинами, соответствующими максимуму линии и полуширине линии поглощения ПЦ (полярона). Положение максимума не зависит от природы металла и соответствует, примерно, длине волны 1.8μ . Полуширина полосы поглощения также не зависит от того, какой металл растворен и составляет, примерно 0.48 эВ. Таким образом, отношение эффективной массы электрона к массе свободного электрона в вакууме составило $\mu/m \approx 1.28$; энергия длинноволнового оптического фонона $\hbar\omega \approx 0.095$ эВ; оптические характеристики: $\epsilon_0 \approx 22, \epsilon_\infty = n^2, n \approx 1.325$, где n – показатель преломления. Данные параметры будут положены в основу наших расчётов энергии центров окраски в м.-а. растворах. Обратим внимание на то, что при проведении расчётов в приближении сильной связи (именно в этом приближении были получены параметры теории) из расчётов выпадает величина $\hbar\omega$. Однако для вычисления ширины полосы поглощения и безразмерной Фрёлиховской константы электрон-фононного взаимодействия этот параметр необходим. Для проведения более точных расчётов энергии связи центров окраски, связанных с методами произвольной связи, а также оценок температурного перехода м.-а. раствора в сверхпроводящее состояние, необходимо знать константу Фрёлиха

$$\alpha = (\mu e^4 / 2 \hbar^3 \omega)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \quad (1)$$

Для приведенных выше параметров в металл-аммиачных растворах $\alpha \approx 7.1$.

В настоящее время основное предположение работы [2], состоящее в том, что в металл-аммиачных растворах не происходит полной диссоциации электронов, находит подтверждение в многочисленных радиоспектроскопических исследованиях [4]. А схема статистического расчёта концентрации различных составляющих металл-аммиачного раствора (поляронов, F и F_2 - центров) при заданных температурах и концентрациях растворённого металла, предложенная в работе Дейгена [2], может служить образцом для воспроизведения данных результатов с учётом наличия в растворе БП и F' - центров.

Функционал F_2 - центра в приближении сильной связи в изотропных полярных средах имеет вид:

$$E_{F_2} = T_{12} + V_{a1} + V_{b1} + V_{a2} + V_{b2} + V_{12} + V_R + V_{pf}, \quad (2)$$

$$\text{где } T_{12} = \left\langle \Psi_{12} \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu} (\Delta_1 + \Delta_2) \right| \Psi_{12} \right\rangle, \Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2},$$

$$V_{a(b)i} = \left\langle \Psi_{12} \left| -\frac{e^2}{\varepsilon_0 r_{a(b)i}} \right| \Psi_{12} \right\rangle, i = 1, 2, V_{12} = \left\langle \Psi_{12} \left| \frac{e^2}{\varepsilon_\infty r_{12}} \right| \Psi_{12} \right\rangle,$$

$$V_{ph} = \left\langle \Psi_{12} \left| \tilde{V}_{ph}(r_1) + \tilde{V}_{ph}(r_2) \right| \Psi_{12} \right\rangle,$$

$$\tilde{V}_{ph}(r_i) = \left\langle \Psi_{34} \left| -\frac{e^2}{\tilde{\varepsilon} r_{i3}} \right| \Psi_{34} \right\rangle,$$

$V_R = \frac{e^2}{\varepsilon_0 R}$; $\frac{1}{\tilde{\varepsilon}} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} = \frac{1-\eta}{\varepsilon_\infty}$, $\eta = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}$; $\mathbf{r}_{a1}, \mathbf{r}_{b1}$ – координаты первого (второго) электронов, в двухцентрковой системе координат с центрами, расположенными в точках a и b . Начало координат выбрано посередине между точками a и b ; ось OX проходит через точки a и b в направлении вектора $\mathbf{R} = \{R, 0, 0\}$, соединяющего точки a и b . В выбранной подобным образом двухцентрковой системе координат

$$\mathbf{r}_{a1(2)} = \mathbf{r}_{1(2)} + \mathbf{R}/2, \mathbf{r}_{b1(2)} = \mathbf{r}_{1(2)} - \mathbf{R}/2. \quad (3)$$

Пробная ВФ двухэлектронных систем выбиралась в виде: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^{2n} C_i \exp(-a_{1i} r_{a1}^2 - a_{2i} \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - a_{3i} r_{b2}^2)$,
(4)

где $C_i, a_{1i}, a_{2i}, a_{3i}$ – вариационные параметры.

С учётом выражений (3), ВФ (4) в выбранной нами двухцентрковой системе координат может быть переписана в эквивалентном виде:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^{2n} C_i'(R) \exp(-a_{1i} r_1^2 - a_{2i} \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - a_{3i} r_2^2 + a_{3i} R \cdot \mathbf{z}_1 - a_{1i} R \cdot \mathbf{z}_2), C_i'(R) = C_i \exp[-(a_{1i} + a_{3i}) R^2/4]. \quad (5)$$

Рассматривая в качестве самостоятельных вариационных параметров величины $a_{4i} = a_{3i} R, a_{5i} = -a_{1i} R$ и $C_i'(R)$ можно получить ВФ более общего вида по сравнению с (5):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \sum_{i=1}^{2n} C_i' \exp(-a_{1i} r_1^2 - a_{2i} \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - a_{3i} r_2^2 + a_{4i} \mathbf{r}_1 + a_{5i} \mathbf{r}_2). \quad (6)$$

ВФ полярона и F – центра выбиралась в виде:

$$\Psi(r) = \sum_{i=1}^n C_i \exp(-a_i r^2). \quad (7)$$

ВФ, записанные в виде (3), (5), (6), предполагают процедуру автоматической симметризации (АС), при этом суммы по n разбиваются на пары слагаемых, в которых симметризация обеспечивается не перестановкой векторов \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , а перестановкой вариационных параметров ВФ. Тогда $a_{1i} = a_{3(i+1)}$, $a_{4i} = -a_{5(i+1)}$, $C_i = C_{i+1}$. АС позволяет значительно упростить аналитические выражения для функционала обменно-связанной пары. Обратим внимание на то, что из функционала (2) можно получить функционалы более простых систем. Полагая равными нулю все выражения, соответствующие взаимодействию электронов со статическими кулоновскими центрами, расположенными в точках (а) и (б) и центров между собой, получим функционал двух поляронов с центрами поляронных ям, расположенными в точках (а) и (б). Выбор между двухцентровой (ДЦ) и одноцентровой (ОЦ) моделями будет сделан в результате вариационных расчётов. ВФ (5) позволяет описать как ОЦ, так и ДЦ конфигурацию БП: для ОЦ конфигурации расстояние между поляронами $R = 0$. Если более глубокий минимум будет связан с ОЦ конфигурацией, то предпочтение следует отдать именно ОЦ БП. Единственным дополнительным условием при поисках минимуму функционала (2) является требование нормировки ФВ БП. Нормировочный множитель $N = \langle \Psi_{12} | \Psi_{12} \rangle$ может быть выбран в качестве лагранжевого множителя, либо введён непосредственно в определение электронной ВФ исследуемой системы.

Результаты расчётов

На рис. 1. Представлены зависимости энергии F_2 – центра от расстояния между статическими зарядами, расположенными в точках (а) и (б) двухцентровой системы координат. По мере возрастания гибкости ВФ, энергетический минимум значительно понижается. Т.о. электронные корреляции, рассматриваемого вида, играют значительную роль не только для ОЦ конфигурации БП и F' - центра, но и для обменно-связанных пар ПЦ. В таблице приведены значения энергии основного состояния ЦО, а так же энергии связи, рассматриваемых нами систем в м.-а.

растворах. Видно, что наибольшей энергией связи обладает F' -центр (для связанного состояния $W > 0$). Несколько меньшая энергия связи соответствует F_2 – центру. Обратим также внимание на то, что энергия связи F -центра меньше энергии связи двухэлектронных систем. Подобная ситуация характерна для систем с сильным электрон-фононным взаимодействием, в которых образование F' -центров и поляронов энергетически более выгодно по сравнению с формированием F -центров.

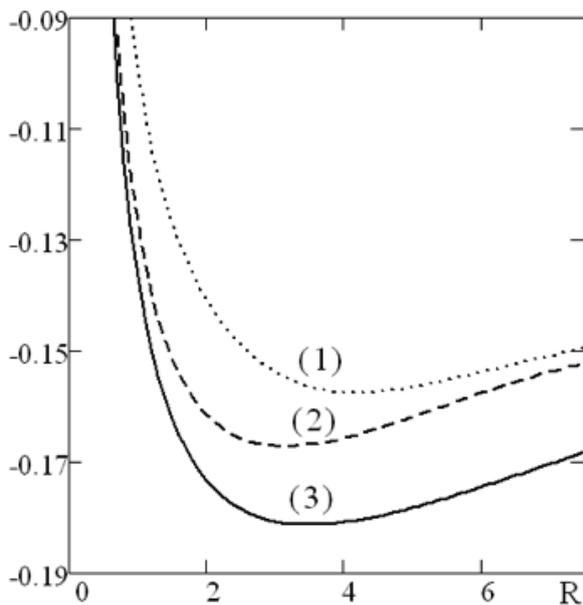


Рис. 1. Зависимость энергии F_2 – центра в металл-аммиачном растворе от расстояния между кулоновскими зарядами для различных ВФ: (1) – $a_1 = a_3, a_2 = 0$; (2) – $a_1 \neq a_3, a_2 = 0$; (3) – ВФ выбрана в виде (6). По вертикальной оси отложена Энергия в эффективных Хартри ($Ha^* = \frac{\hbar^2}{\mu a^{*2}}$), по горизонтальной – расстояние в эффективных боровских радиусах ($a^* = \frac{\hbar^2 \epsilon_\infty}{\mu e^2}$).

Таблица. Энергия основного состояния и энергия связи центров окраски (ЦО) в металл-аммиачных растворах. Единица энергии – эффективный Хартри $Ha^* = \hbar^2/\mu a^{*2}$, единицей расстояния эффективный боровский радиус $a^* = \hbar^2 \epsilon_\infty/\mu e^2$.

ЦО	Энергия	Энергия связи	ВФ
P (полярон)	$E_P = -0.045942$	–	(7), $n = 5$
F - центр	$E_F = -0.072255$	$W_F = 0.026313$	(7), $n = 5$
B (биполярон)	$E_B = -0.102512$	$W_B = 0.010628$	(5), $R = 0; n = 5$
F' - центр	$E'_F = -0.153143$	$W'_F = 0.034946$	(5), $R = 0; n = 5$
F_2 – центр	$E_2 = -0.176698$	$W_2 = 0.032188$	(6), $n = 5$

ОЦ БП также энергетически устойчив, в то время как ДЦ БП в металл-аммиачных растворах соответствует неустойчивому состоянию. На рис. 2 показаны зависимости энергии связи БП от

расстояния между центрами поляризационных ям поляронов для ВФ различной гибкости. Для наиболее гибкой ВФ, учитывающей межэлектронные корреляции, существует единственный минимум, соответствующий ОЦ БП.

В настоящее время именно диамагнитные F' - центры считаются причиной возрастания диамагнетизма растворов при увеличении концентрации растворённого в них металла [4]. Наши расчёты подтверждают данное предположение.

Статистические расчёты температурных зависимостей концентрации различных центров окраски в м.-а. растворах требуют самостоятельного рассмотрения.

Аналитические выражения для средних величин, входящих в выражение (2), которые необходимы для расчётов энергии ЦО в полярных кристаллах приведены в монографии [7].

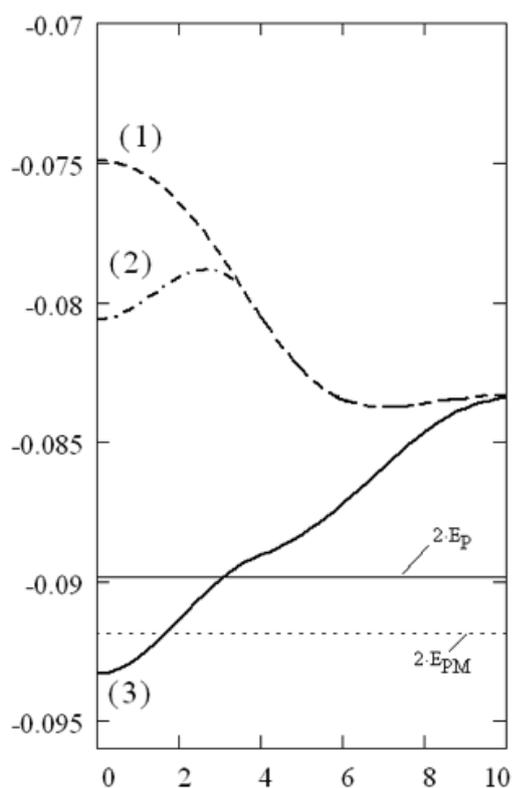


Рис.2. Зависимость энергии основного состояния биполарона в металл-аммиачных растворах от расстояния между поляронами для различных ВФ. Кривая (1) –соответствует полному отсутствию корреляций, связанных с прямой зависимостью ВФ от межэлектронного расстояния: $a_1 = a_3, a_2 = 0$; (2) – $a_1 \neq a_3, a_2 = 0$; (3) – $a_1 = a_3, a_2 = 0$. ВФ БП выбрана в виде (4), $n = 1$. Горизонтальные линии соответствуют удвоенной энергии полярона $2E_p$ (поляронная ВФ $\Psi_p = N_p \exp(-ar^2)$) и точному в пределе сильной связи значению поляронной энергии E_{PM} . По вертикальной оси отложена Энергия БП в эффективных Хартри ($Ha^* = \frac{\hbar^2}{\mu a^{*2}}$), по горизонтальной – расстояние между поляронами R в эффективных борзовских радиусах ($a^* = \frac{\hbar^2 \epsilon_\infty}{\mu e^2}$).

Расчёты энергии ЦО, выполнявшиеся в настоящей работе, проведены с использованием программного комплекса «Экстреман», описание которого приведено в [7, гл.5].

Литература

1. А.С. Давыдов. ЖЭТФ 18, 913 (1948).
2. М. Ф. Дейген. Тр. Ин-та физики АН УССР 5, 105 (1954).
3. Н. McConnell, С. Н. Holm. J. Chem. Phys. 26, 1517 (1957).
4. Р. J. Edwards. Supercond. 13, 933 (2000).
5. D.M. Larsen. Phys. Rev. B 23, 628 (1981).
6. С.Г. Супрун, Б.Я. Мойжес. ФТТ 24, 1571 (1982).
7. Н.И. Каширина, В.Д. Лахно. Математическое моделирование автолокализованных состояний в конденсированных средах. Москва, ФИЗМАТЛИТ. 2013.

РЕГИСТРАЦИЯ РАССЕЯННЫХ ЛАЗЕРНЫХ СИГНАЛОВ ОТ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКОГО КОНДЕНСАТА, СОЗДАННОГО ИЗ ФОТОНОВ И (ИЛИ) АТОМАРНОГО ГАЗА

А.Н. Колеров, М.М. Симунин, Ю.А. Юсипова

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

В работах [1-6] приведены данные, полученные при взаимодействии лазерного излучения с материальными частицами в результате Релеевского рассеяния на системах, содержащих Бозе-Эйнштейновский конденсат (БЭК системах), образованных из атомов щелочных металлов, находящихся в оптической ловушке. Эти результаты показывают, что зарегистрированные особенности определяются положением когерентных атомных облаков в пространстве. Они возникают в результате рассеяния Релея лазерного излучения на материальных (не фотоны!!) частицах – атомах щелочных металлов. На созданном из атомов щелочных металлов БЭК было реализовано новое устройство – атомный лазер. Результаты эксперимента [2-4,6] приведены на рис.1, который демонстрирует взаимодействие лазерного потока излучения с БЭК из материальных частиц – атомов щелочных металлов.

В предлагаемой работе приведены экспериментальные результаты с использованием гигантского комбинационного (Рамановского) рассеяния (ГКР) на изучаемых тождественных частицах. Взаимодействие потока фотонов перестраиваемого лазера, сопровождается образованием импульсов отдачи фотонов от частиц БЭК. Это указывает на факт существования частиц атомов – металл-углеродных наночастиц (МУНТ) и (или) фуллеренов (C_{60}), образующихся в гетерогенной плазме при термическом синтезе.

Когерентные атомные облака, образуются из атомных частиц, на которых происходит рассеяние потока лазерного света, с появлением световых импульсов отдачи от атомных когерентных материальных облаков в пространстве [2, 6]. В верхней части рисунка (а) показана блок-схема эксперимента. БЭК расположен в вытянутой оптической ловушке, которая облучалась потоком лазерного излучения. Когда направление поляризации лазерного излучения направлено, параллельно оси конденсата, наблюдается слабое Релеевское рассеяние (б, в, г).

При направлении поляризации лазерного потока перпендикулярно оси конденсата наблюдаются интенсивные и узконаправленные потоки рассеянного излучения (атомные облака) вдоль оси конденсата (д, е, ж). Различие двух режимов связано с тем, что поляризация рассеянного поля излучения должна совпадать с поляризацией возбуждающего лазерного поля. В первом случае распространение излучения вдоль оси конденсата маловероятно, так как направление поляризации поля и направление потока излучения должны быть ортогональны. После выключения оптической ловушки, атомам БЭК предоставляется возможность свободно перемещаться в пространстве под действием полученных, при рассеянии лазерного потока, импульсов отдачи фотонов света испущенных лазером. Спустя ~ 20 мс положение рассеянных атомных облаков в пространстве регистрировалось методом фотопоглощения (рис. 1). Процесс Релеевского рассеяния лазерного излучения на материальных частицах, выводы и физика явления приведены в [2, 6].

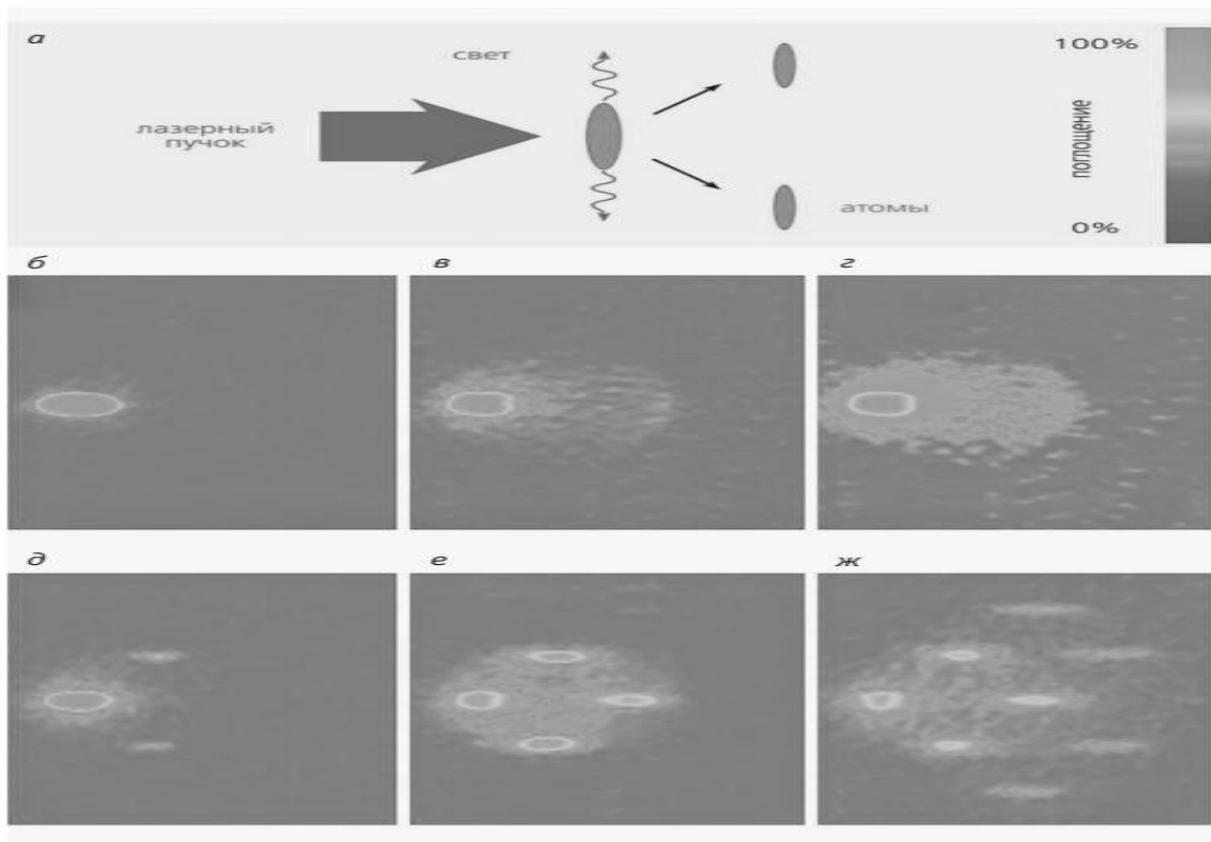


Рис. 1. Результаты экспериментов по взаимодействию лазерного излучения с атомными «облаками», созданных из щелочных атомов [4].

В нашем случае наблюдение взаимодействия лазерного широкополосного (перестраиваемого) излучения с БЭК, созданного из лазерных фотонов и (или) атомов осуществлялось в гетерогенной плазме с использованием возникновения гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) на БЭК из лазерных фотонов перестраиваемого лазера или атомов синтезируемых гетерогенной плазмой, облучаемого потоком, перестраиваемого по частоте, светом. Принципиальных различий между опытами в [2-4, 6] и данными [7-8] в проведенных исследованиях не установлено. Эксперименты [7-8] осуществлялись при комнатной температуре в оптической ловушке в присутствии гетерогенной плазмы с синтезируемыми в ней металлуглеродными наноматериалами – металлуглеродные нанотрубки (МУНТ) и (или) фуллерены (C_{60}) при их облучении потоком излучения, перестраиваемого по частоте, лазера с последующим возникновением ГКР.

При дальнейших исследованиях взаимодействия перестраиваемого лазерного потока излучения с гетерогенной плазмой легированной атомами церия были зарегистрированы особенности, указывающие на возникновение атомного и (или) фотонного БЭК. Эти особенности показывают, что принципиальных отличий между БЭК состояниями для атомных и (или) фотонных конденсатов нет.

В настоящем сообщении приведены результаты изучения особенностей, возникающих при взаимодействии перестраиваемого широкополосного лазерного потока излучения с гетерогенной углеродной плазмой легированной атомами церия, способствующих образованию БЭК-состояний при возникновении в ней фуллеренов (C_{60}) и (или) МУНТ (при их термическом синтезе в гетерогенной плазме).

Были проделаны эксперименты с участием МУНТ и фуллеренов (C_{60}) при участии ГКР. Предварительные результаты экспериментов приведены в [7, 8]. Регистрация рассеянных когерентных атомных облаков осуществлена методом ВРЛС, а результаты фиксировались с помощью малоинерционных приемников подключенных к запоминающему осциллографу.

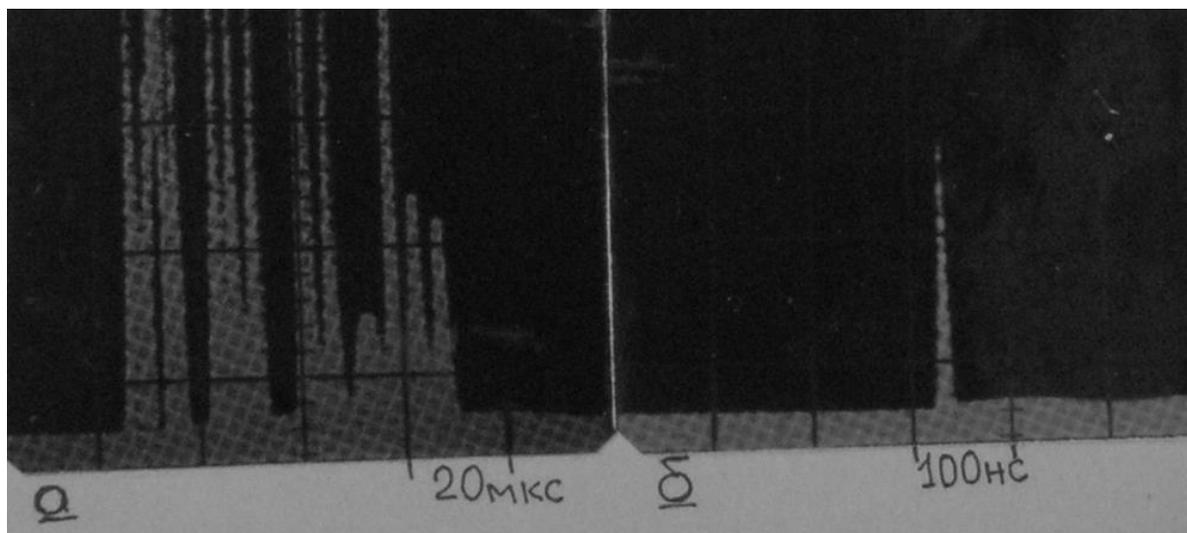


Рис. 2. Результаты взаимодействия перестраиваемого излучения с МУНТ: *а*. Импульсы генерации для не контролируемого положения поляризации в перестраиваемом по частоте лазерном потоке излучения относительно оси БЭК. *б*. Импульс генерации при положении поляризации потока излучения перпендикулярно оси БЭК (режим полной КС)

Это наблюдалось в условиях реализации ГКР с использованием ВРЛС (см. ниже))

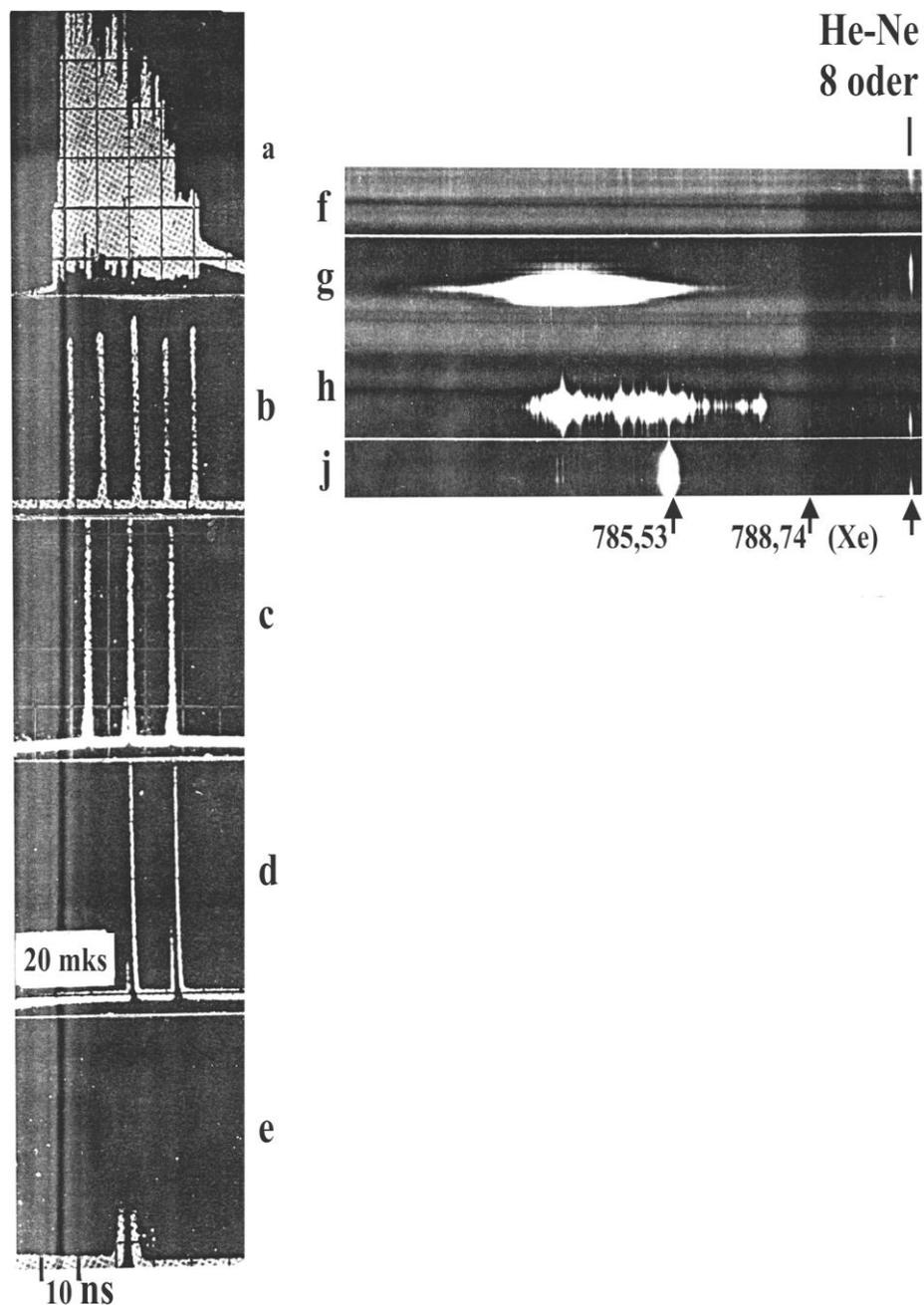


Рис. 3. Динамика импульсов отдачи и генерационных спектров для лазера ГСГГ:Cr⁺³: свободный режим генерации и генерационный спектр импульса отдачи – *a*, *g*; для режима частичной КС – фрагменты *b-d*, и их генерационный спектр – *h*; для режима полной КС показана динамика импульса отдачи – *e*, его генерационный спектр изображен на фрагменте – *j*; спектр собственного излучения гетерогенной плазмы приведен на фрагменте *f*.

Динамика лазерных импульсов отдачи, характеризует изменение интенсивности сигнала рассеяния на когерентных атомных (фотонных) облаках при рассеянии фотонов от БЭК. На рис.4. показан вариант регистрации разлетающихся когерентных атомных (или фотонных) облаков рассеянными импульсами отдачи фотонов от БЭК, осуществленный не фоторегистацией, а с использованием системы электронной регистрации когерентной атомной волны. Верхнее фото относится к исходному спектру генерации (режим свободной генерации)

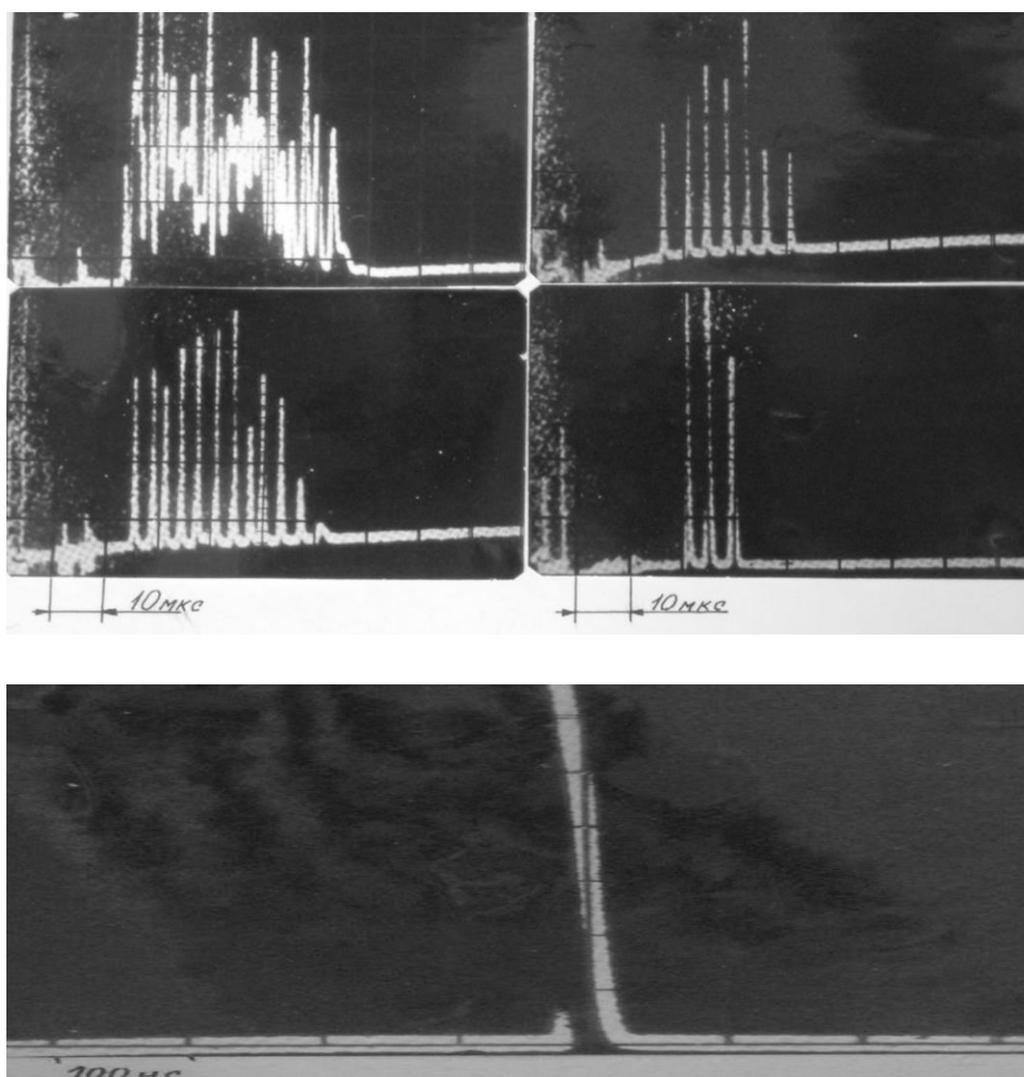


Рис. 4. Динамика лазерного импульса (от режима свободной генерации до осцилляторного и моноимпульсного при возникновении когерентного сверхизлучения (КСИ))

Ниже приведен генерационный спектр (рис.5.б) на котором приведен этот же интенсивный участок спектра, совмещенный с реперными линиями молекулярного кислорода, приведенные для определения дисперсии используемого полихроматора.

Наблюдается сужение генерационного спектра и фиксируется интерференция на тождественных БОЗЕ частицах, с появлением пика интенсивного излучения (рост интенсивности на 4-6 порядков превышает прилегающие области спектра).

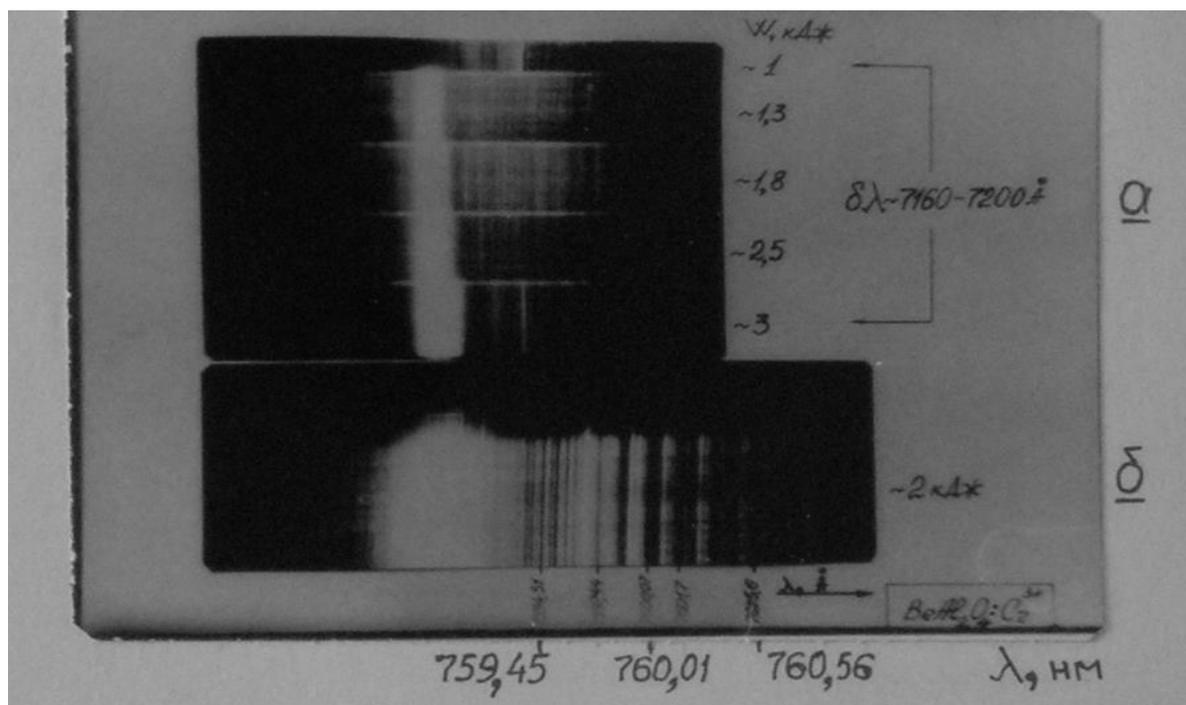


Рис. 5. Генерационный спектр излучения кристалла александрита (зарегистрирован с фотопленки спектрофотометром) в зависимости от энергии ламповой накачки лазерного кристалла

Наблюдение сужения спектра позволяет поставить следующие вопросы: возможно ли сужение генерационного спектра и такой аномальный рост интенсивности потока излучения? Можно ли это отнести к возникновению Бозе-конденсата из лазерных фотонов, или это генерация от когерентного атомного излучения?

На рис.7. показано аномальное изменение интенсивности импульса лазерного потока излучения от кристалле александрита, взаимодействующего с гетерогенной плазмой углерода, легированной атомами церия, от энергии световой ламповой

накачки – наблюдается аномальный характер изменения интенсивности спектра генерации (на 4-6 порядков больше) аналогичного спектра генерации когерентных волн – (предположительно, напоминает характер излучения частотного атомного лазера) зарегистрировано спектрофотометром с фотопленки – снятой после (на выходе) высокоразрешающего полихроматора), Возможно, это вариант атомного усиления на Бозе-частицах.



Рис. 6. Тот же фрагмент тонкой структуры (спектра генерации излучения лазера на кристалле александрита) снятого при сверхвысоким разрешении полихроматора (см. \updownarrow)

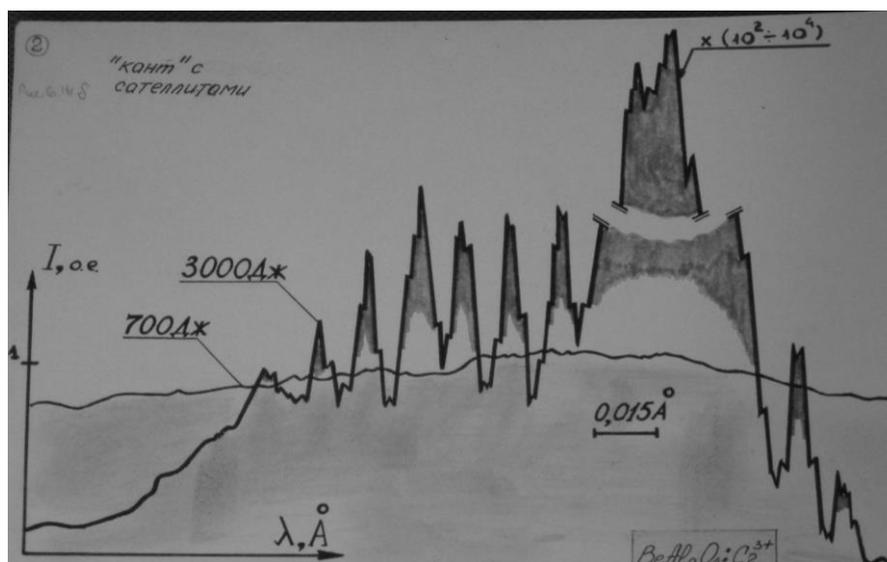


Рис. 7. Аномальное изменение интенсивности импульса лазерного потока излучения от кристалле александрита, взаимодействующего с гетерогенной плазмой

Разницы наблюдаемых эффектов при взаимодействии перестраиваемого излучения с системами БЭК, созданных из атомов или БЭК созданных из фотонов – не наблюдается

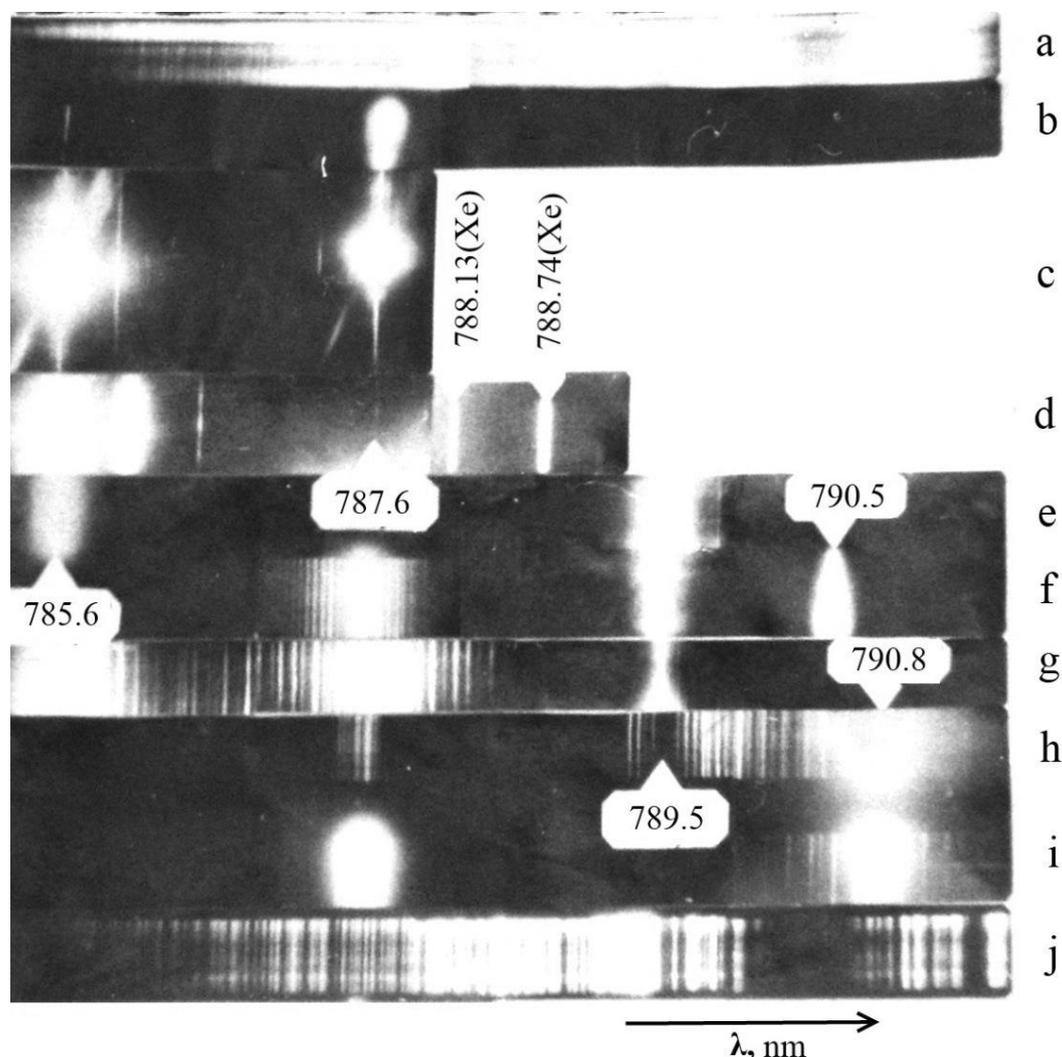


Рис. 8. Генерационные спектры, зарегистрированные с участием ВРЛС: спектр при синтезе чистого углерода (C_{60}) – (фрагмент *j*); для углерода легированного церием (МУНТ) – фрагменты (*b-i*); исходный спектр излучения перестраиваемого лазера – фрагмент *a*.

Фрагмент *f* на рис.8 фиксирует интерференцию двух независимых, разделенных в пространстве, потоков когерентного излучения – двух не зависимых когерентных потоков излучения в пространстве за счет образования БЭК из атомов и (или) фотонов) в результате проведенного эксперимента при наличии гетерогенной плазмы в резонаторе ВРЛС, облучаемой потоком

излучения перестраиваемого лазера. Принципиальной разницы между БЭК состояниями образованных из атомов и (или) фотонов не отмечается.

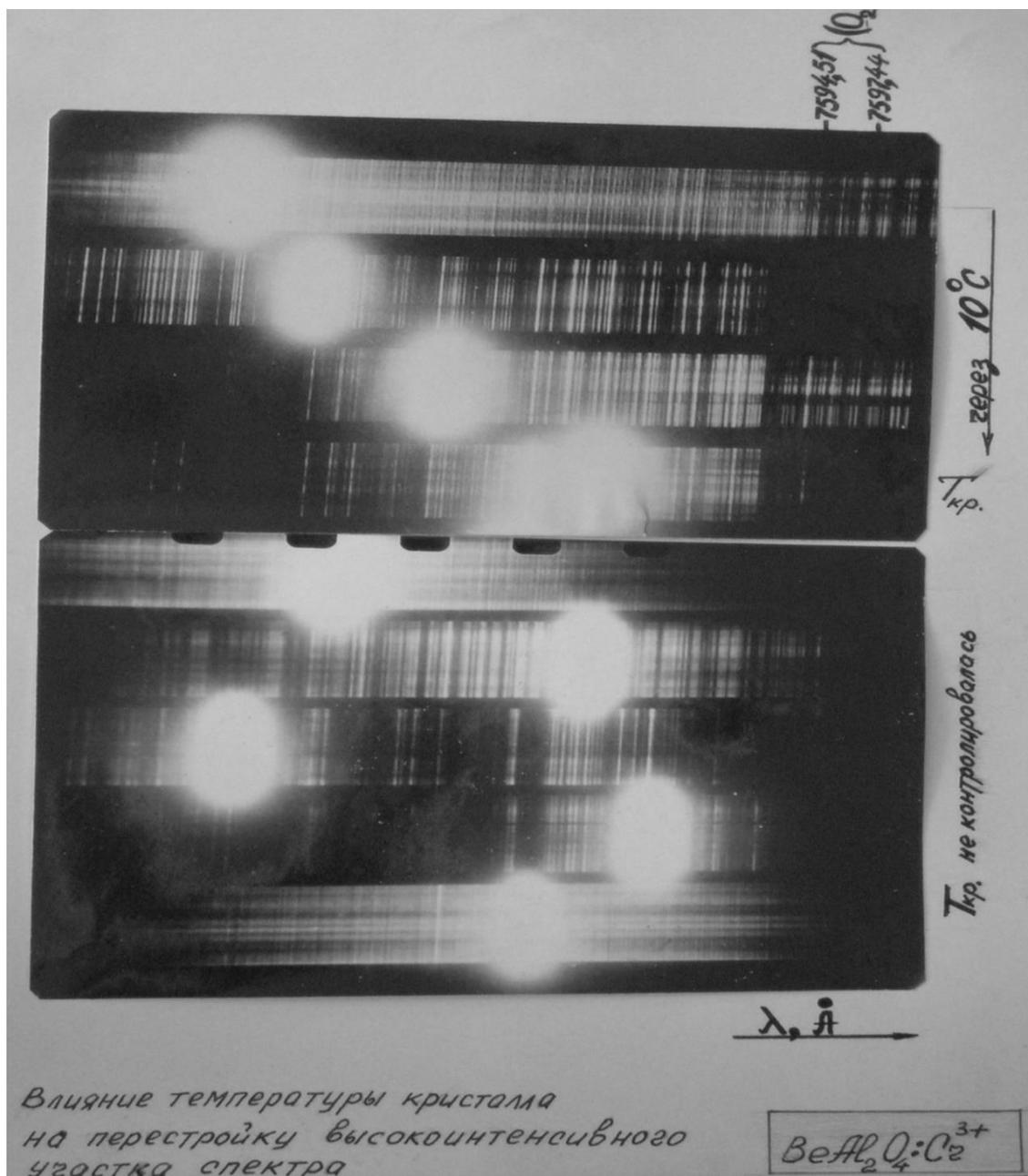


Рис. 9. Лазерная перестройка излучения в зависимости от температуры активной среды (с контролем через 10 °С – для четырех верхних фрагментов; без контроля температуры активной среды – для пяти нижних фрагментов).

Заключение и выводы.

Проведенные эксперименты по изучению взаимодействия перестраиваемого потока излучения лазерного источника с гетерогенной плазмой выявили оптические особенности такого взаимодействия, характеризующие новые варианты получения атомного и (или) фотонного БЭК, указывающие на двойственность такого взаимодействия при исследовании гетерогенной плазмы, упрощающих создание атомного лазера при участии гетерогенной металлуглеродной гетерогенной плазмы при реализации когерентного квантового источника излучения, работающего при комнатных условиях и без криогенной магнито-оптической ловушки. Это позволяет определить новые условия и особенности получения БЭК состояния изучаемых сред (материи) с использованием в экспериментах нанотехнологий с помощью которых использовано получение МУНТ и (или) фуллеренов C_{60} термически синтезируемых в гетерогенной плазме и облучаемой перестраиваемым по частоте потоком лазерного излучения.

В дальнейшем, эти условия можно будет использовать для получения упрощенных условий создания атомного лазера с использованием для возбуждения гетерогенной плазмы потоком излучения перестраиваемого источника когерентного (лазерного) излучения. Такой способ создания атомного лазера более прост в эксплуатации и может работать при комнатной температуре без магнито-оптической ловушки (т.е. в лабораторных условиях). Все эти доводы требуют продолжения экспериментальных исследований.

Литература

1. Jnoue S., 15. Каттерле В. //«Когда атомы ведут себя как волны», УФН, т.173, N.12, с.133. et. al., Scainse, 1999, v.285, ;.576-574
2. Schagadle D., et, al., Scainse, 2003, v.200, p.475-478
3. Jnoue S. , et. al., Phus. Rev. Lett, v.85, p,4225-4228
4. Аветисян Ю.А., Трифонов Е.Д., Природа , 2009, N9, с.19

5. Аветисян Ю.А., Трифонов Е.Д. Оптика и спектроскопия, 2008, т.105, с.613
6. Аветисян Ю.А., Трифонов Е.Д., *ЖЭТФ*, т.133, вып.3, с.495, 2008
7. Колеров А.Н. «Гетерогенная плазма. Применение гетерогенной плазмы для нанотехнологий», LAP Lambert Academic Publishing (2012-10-18), 152с.
8. Колеров А.Н.и др., Труды Всерос. Конф. «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2013г., с. 70, 2014 г., с.90

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО ПЛАЗМЕННОГО ФИЛЬТРА НА ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ЛАЗЕРОВ

А.Н. Колеров, М.М. Симунин, Ю.А. Юсипова

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

Использование перестраиваемых когерентных источников излучения для определения характеристик вещества связано с разработкой новых методов и средств измерений. Это обуславливает необходимость применения эффективных способов управления основными характеристиками лазерных потоков излучения. В равной мере это относится к изменению и определению характеристик широкополосных лазерных потоков излучения: длительность, частота, фаза и интенсивность электромагнитного потоков в результате его взаимодействия с изучаемым объектом [1-6].

В настоящем сообщении приведены экспериментальные данные по использованию плазменного гетерогенного фильтра для управления энергетическими, временными и спектральными характеристиками излучения твердотельных импульсных, перестраиваемых по частоте, лазеров: $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{3+}$, $\text{GSGG}:\text{Cr}^{3+}$,

KZpF₃:Cr⁺³, LiF:F⁺² и др., генерирующих в интервале длин волн $\lambda \sim 600-1100$ нм. Для создания гетерогенного плазменного фильтра использовались: углеродная электрическая дуга ($T \leq 8000^\circ\text{C}$ с током разряда ≤ 100 А) и лазерный светозерозионный факел, возникающий при облучении интенсивным потоком лазерного излучения ($\lambda \sim 1,06$ мкм), углеродных мишеней легированных атомами церия (и другими редкоземельными добавками), размещенных в лазерном резонаторе. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

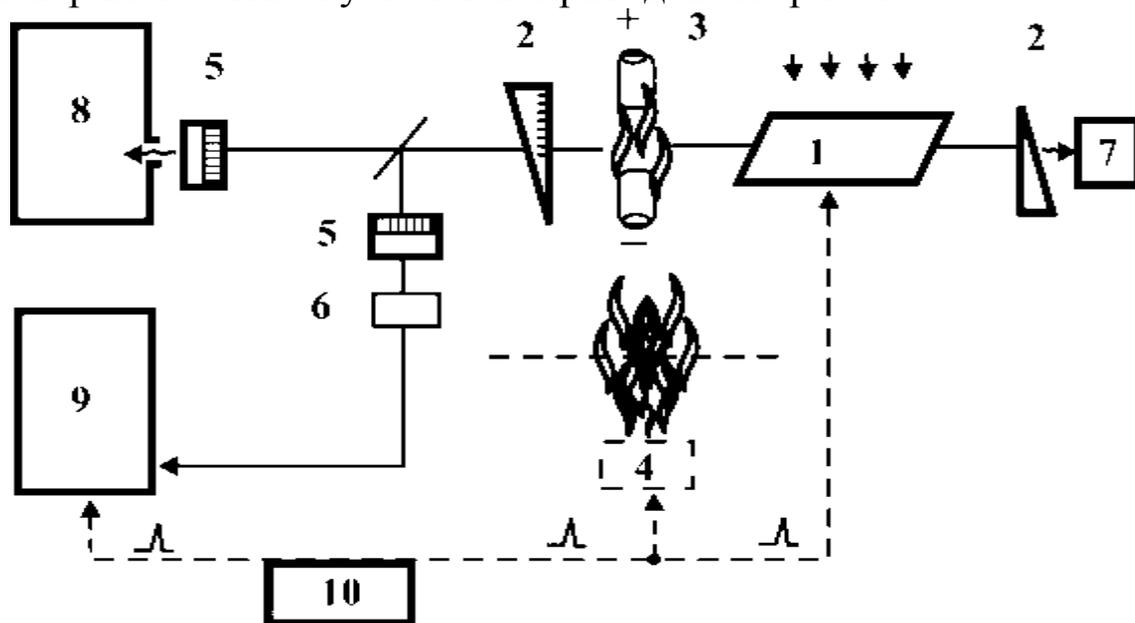


Рис. 1. Блок-схема установки: 1,2 – элементы перестраиваемого лазера, 3,4 – гетерогенная плазма, 5 – светофильтр, 6 – фотоприемник, 7 – юстировочный He-Ne лазер, 8 – полихроматор, 9 – запоминающий осциллограф, 10 – генератор парных импульсов

Изучались импульсные твердотельные широкополосные лазерные источники излучения с энергией электрической накачки $W \leq 2$ кДж, накопленной в конденсаторной батарее. Длина конфокального резонатора не превышала 50 см, а использованные сферические зеркала с $r \sim 50$ см имели спектральные коэффициенты отражения $\sim 100\%$. Лазерные кристаллы возбуждались светом ксеноновых ламп серии ИФП в термостатированном осветителе. Кристаллы и ксеноновая лампа накачки охлаждались жидкостным хладагентом. Спектр лазерного излучения был «гладкий», для получения которого

лазерные кристаллы разворачивались к оптической оси на угол 5-15°. Использовались кристаллы со скошенными и оптически просветленными торцами, а внешние грани лазерных зеркал имели 10°-й скос к оптической оси. Все это относилось к требованиям получения «гладкого спектра излучения» и достижения высокого спектрального разрешения при использовании перестраиваемого лазера в качестве внутрирезонаторного лазерного спектроанализатора (ВРЛС) [3]. Использованные лазерные кристаллы генерировали излучение длительностью ≤ 500 мкс и шириной спектра ≤ 30 нм при энергии электрической накачки $\leq 0,2$ кДж (для свободного режима генерации).

Ранее было замечено, что возбужденные переходы церия вызывают возникновение эффекта конденсации спектра (КС) излучения [1-3]. Вид генерационных импульсов и их спектры приведены там же (рис. 2, 4, 5). При проведении исследований регистрировались характеристики лазерного излучения (до и после взаимодействия потока лазерного излучения с изучаемым объектом), обусловленные наличием гетерогенного плазменного фильтра, размещенного в лазерном резонаторе. При этом регистрировались режимы генерации, определяемые по изменению кинетики импульса генерации и генерационного спектра излучения (от частичной до полной КС) [3]. Регистрируемые результаты сводились к следующему.

Используемые лазеры, в отсутствие гетерогенной плазмы в резонаторе, генерировали излучение в свободном режиме, с длительностью интегрального импульса ≤ 500 мкс (длительность отдельного пика генерации не превышала 5 мкс), а его спектральная ширина достигала ≤ 20 нм при энергии электрической накачки ≤ 2 кДж. Режим частичной КС сопровождался регуляризацией пиков генерации – рис. 2 (b-d), скважность между которыми зависела от используемого лазерного кристалла и менялась от единиц до десятков микросекунд, а длительность отдельного пика генерации менялась в интервале 10-200 нс. Спектр излучения возникал в районе локализации линии поглощения ионизированного церия, спектральная ширина которой (отдельная линия конденсации)

достигала $\delta\lambda \leq 0,005$ нм. Наиболее интересным оказался режим полной КС [1,3]. В этом случае спектр излучения представлен интенсивной линией с шириной спектра $\delta\lambda \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ нм, а сам лазер генерировал импульсы достаточно короткой длительности ($\delta\tau \leq 10-50$ нсек) [1]. Причем, характеристики импульса менялись от импульса к импульсу [1,3], что указывало на конкурентный процесс при возникновении режима полной КС.

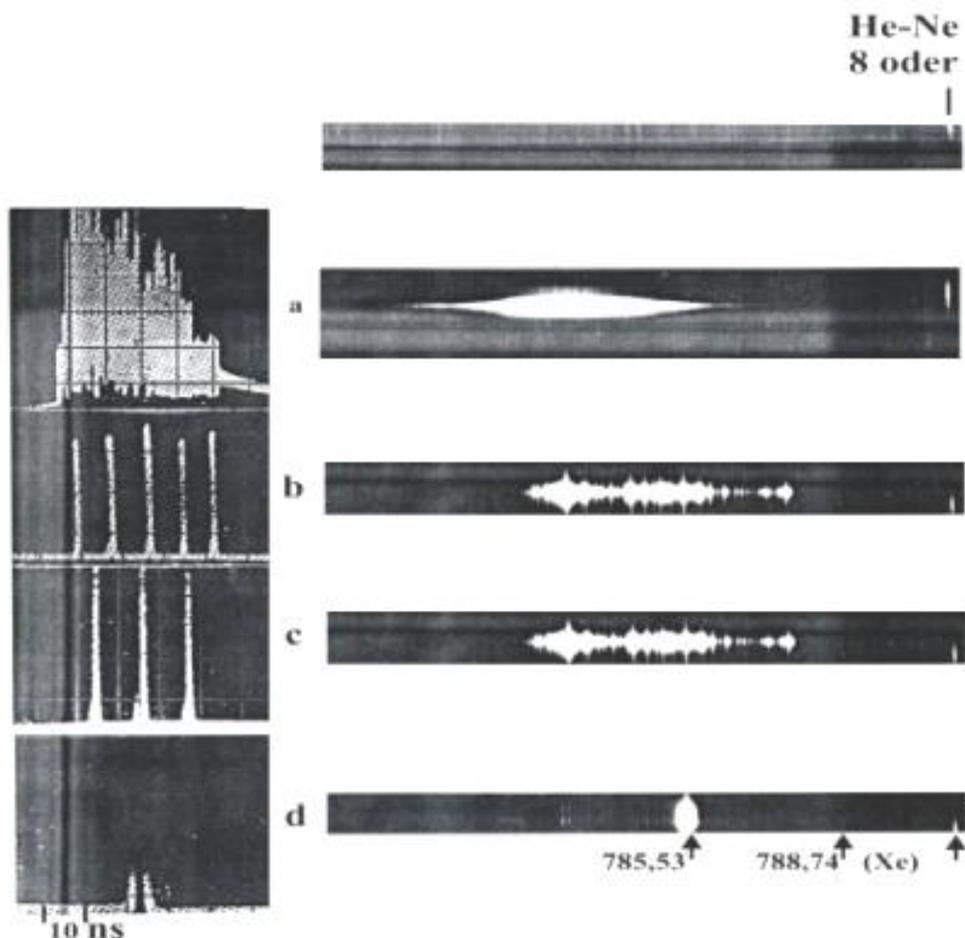


Рис. 2. Изменение длительности импульсов и их спектров при возникновении КС: а- свободный режим генерации, б, с - режим частичной, д - режим полной КС

Для определения спектральной ширины линии в режиме КС был проделан следующий эксперимент. В фокальной плоскости полихроматора ($D \sim 0,05 - 1$ нм/мм и $R \sim 10^6$) устанавливался световолоконный диссектор, с приемной апертурой отдельного канала $0,0005 \times 1$ см², большая сторона которых располагалась,

параллельно выходной (фокальной) плоскости полихроматора и изображенных в ней спектральных линий - рис. 3 (в). Противоположные концы световодов с помощью короткофокусных линз согласовывались с малоинерционными фотоприемниками, сигнал от которых регистрировался запоминающими осциллографами или ПК. Специальный юстировочный столик позволял перемещать диссекторы относительно линий КС с точностью 1-2 мкм. В использованной установке использовалась сборка, состоящая из 5 световолоконных диссекторов (рис. 3) расположенных в фокальной области полихроматора с шагом 0,1 см, что позволяло одновременно регистрировать изменение спектральной интенсивности лазерного излучения в самой линии КС и ее окрестности. Ширина линий конденсации в режиме полной КС достигала значений $\delta\lambda \sim 10^{-2} - 10^{-3}$ нм, а величина сигнала возрастала на четыре – шесть порядков в центре линии КС. Измеренная величина энергии лазерного излучения на кристалле александрита – $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}^{+3}$ с гетерогенной углеродной плазмой легированной атомами церия достигала значения $W \sim 0,5$ мДж, а без нее $W \sim 25-40$ мДж [6], что позволило оценить пиковую интенсивность лазерного сигнала в режиме полной КС ($P \leq 1-3$ МВт) [1]. Приведенная мощность была выше для лазерных кристаллов легированных соединениями хрома. Появление дефектов на поверхности зеркал резонатора и на просветленных торцах лазерных кристаллов косвенно подтверждало наличие большой энергии накопленной в резонаторе - (высокая интенсивность потока излучения). Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы.

Гетерогенная плазма с ионизированными атомами редкоземельных атомов, помещенная в лазерный резонатор является хорошим объектом для получения и наблюдения режима КС в перестраиваемых лазерах. Количество зарегистрированных линий КС достигало нескольких десятков, сведения о которых внесены в таблицу (длины волн приведены в нм):

755,33	784,63	795,48	826,56
757,33	785,16	816,15	826,90
763,05	785,52	819,40	829,26
782,86	786,14	822,76	830,51
782,98	787,46	824,91	835,34
784,49	790,50	825,59	

В таблице приведены линии КС только для двух лазерных сред. Сведения о других лазерных средах работающих в режиме КС приведены в [3].

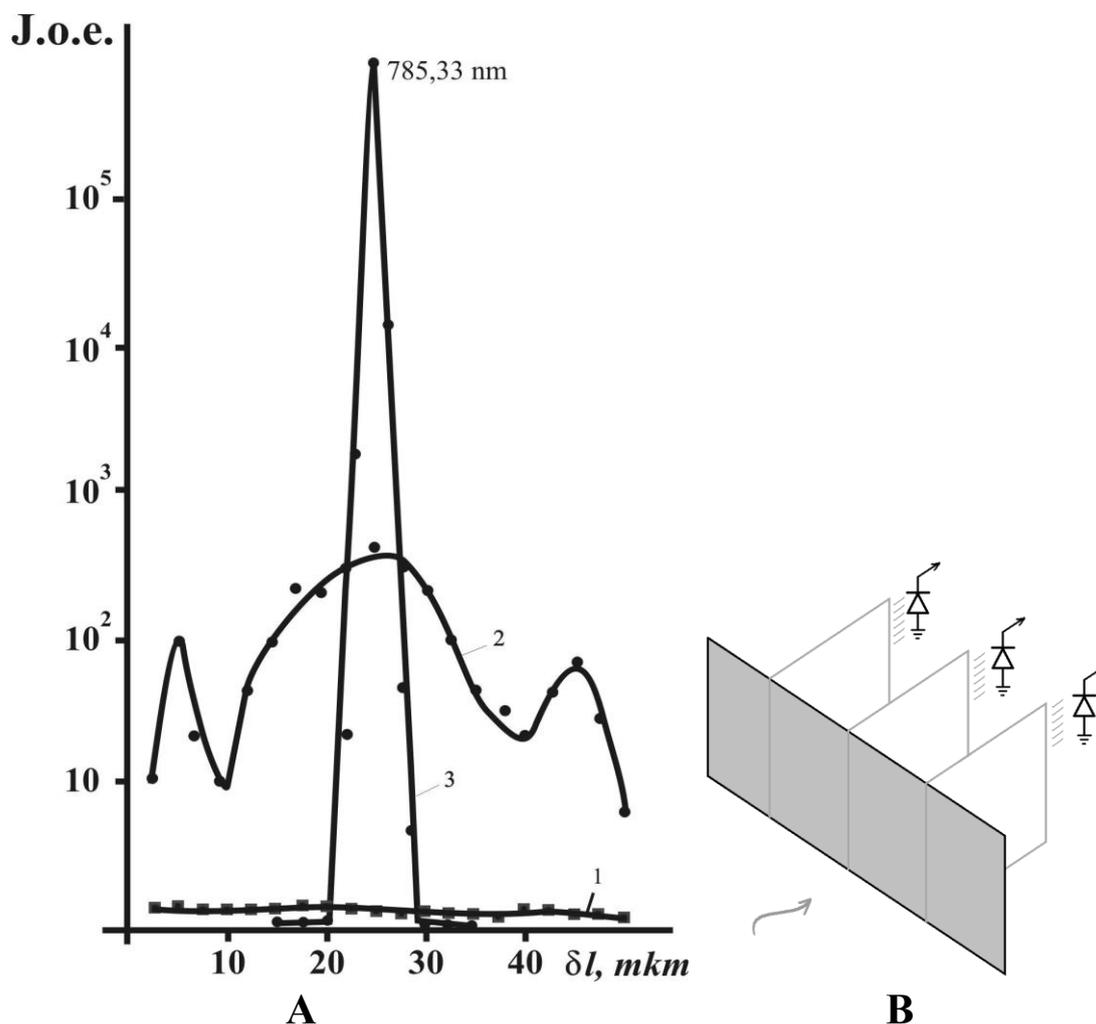


Рис. 3. А. Изменение интенсивности излучения для разных режимов генерации: 1 – плазма в резонаторе ВРЛС отсутствует, 2,3 – нахождение плазмы в резонаторе и ее влияние на спектральную интенсивность излучения; В. Каналы световолоконной сборки, установленной за полихроматором, концы которых подключены в ПК после приемника

В работе [5] линии КС фиксировались около слабо возбужденных поглощающих переходов He, Ne и Na. Их спектральная ширина менялась в интервале ($\omega \sim 1-5$ ГГц) измеряемая с помощью сканирующего интерферометра Фабри-Перо. Переход из основного состояния в возбужденное (метастабильное) характеризуется радиационной шириной линии, поэтому для получения узких линий КС желательно использовать химические элементы с большим атомным весом, которые могут дать выигрыш за счет частичной компенсации доплеровского уширения линии в возбужденном состоянии. Ионизированные в дуге атомы церия позволяли получить в режиме полной КС ширины линий в несколько десятков-сотен МГц (атомный вес церия ~ 140 ат. ед.), тогда $\rightarrow \omega_d \sim \geq 2 \cdot 10^9$ Гц.

При достижении полной КС перестраиваемый лазер мог работать в режиме, близком к одномодовому, с узкой линией, локализованной в области линии поглощения ионизированного церия [1]. При этом импульс генерации имел малую длительность, а спектральная ширина по порядку величины близка к естественной ширине линии слабо возбужденного атома церия и межмодовому расстоянию. Последнее можно использовать для исследования сред методом нелинейной резонансной флуоресценции.

Полученные результаты позволяют выдвинуть следующее толкование эффекта КС. Условия, при которых наблюдается КС, близки к условиям спектроскопии насыщения на встречных пучках [4] для лазерного потока излучения. Практически исключается (существенно снижается) доплеровское уширение линий поглощения. Действительно, в экспериментах, используется перестраиваемый лазер с «глухими» зеркалами резонатора, поглощающая среда гетерогенная плазма легированная атомами церия, коллинеарные встречные потоки лазерного излучения. Исключением является более широкая полоса лазерного излучения, но при этом контур люминесценции активной среды однородно уширен. Размещение плазмы с линейчатым спектром поглощения в лазерный резонатор является условием для возникновения КС. Гетерогенная плазма обладает сложным спектром энергетических состояний реагентов в

отличие от атомарного газа [4]. В сильном поле лазерного излучения возбужденные (ионизированные) частицы гетерогенной плазменной среды могут служить нелинейными поглотителями, что вызывает различные макроскопические явления из-за изменения поляризации изучаемой среды. Если бегущие навстречу друг другу электромагнитные волны в лазерном резонаторе совпадают по частоте с каким-нибудь возбужденным переходом среды, то может происходить их насыщение поглощения. Тогда в неоднородно уширенной линии поглощения на фиксированной частоте под действием поля лазерного излучения [3] в спектре поглощения может развиваться провал, обусловленный тепловым распределением частиц по скоростям. Обе волны в «глухом» резонаторе имеют равные, но противоположные по знаку доплеровские частотные сдвиги, а сумма их частот будет характеризоваться величиной тепловых скоростей частиц гетерогенной плазмы. В процессе двухфотонного взаимодействия могут участвовать все плазменные частицы с фиксированным возбужденным энергетическим переходом. В этом случае величина сигнала возрастает, что и регистрируется при возникновении режима КС (рис. 2, d).

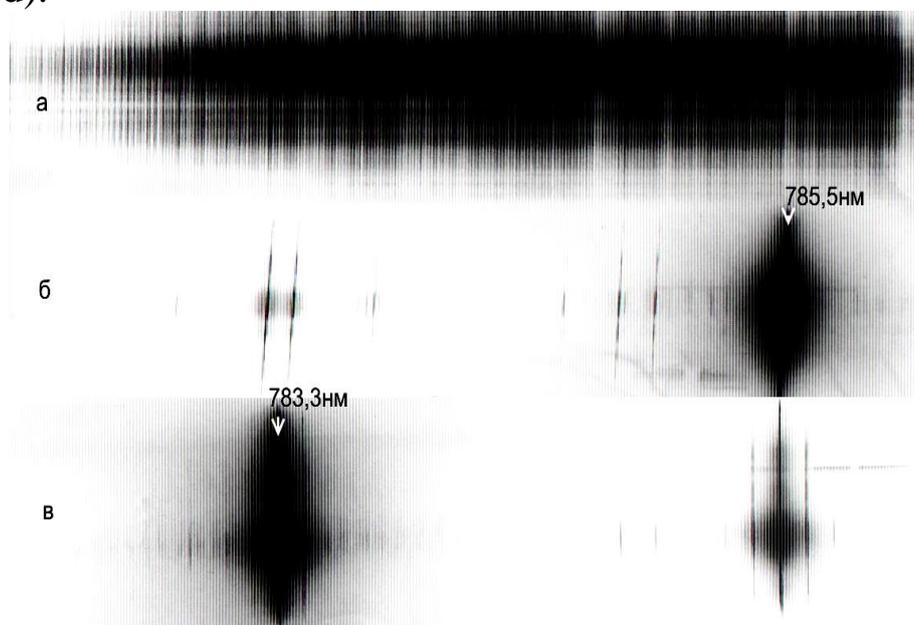


Рис. 4. Спектры генерации для разного положения плазмы в резонаторе: *а* – исходный генерационный спектр излучения, *б*, *в* – генерационные спектры в зависимости от легирования плазмы атомами церия

Согласно [3] провал в неоднородно уширенной линии поглощения зависит от времени взаимодействия возбужденных частиц плазмы с полем волны (пролетный параметр), частоты столкновений между ними (ударное уширение) нарушающие когерентность между основным и возбужденным переходами, из-за сбоя фаз осцилляторов и уширения линии поглощения. А также геометрического фактора, т.е. отклонения пучков излучения от коллинеарности (например, из-за наличия слабого градиента оптической плотности плазмы и неоднородности интенсивности лазерного пучка в его сечении).

В результате нелинейного поглощения потока излучения уширенный контур люминесценции лазерной среды может деформироваться, способствуя образованию пика генерации за счет эффективного усиления в районе просветленного провала в линии поглощения. Поглощение на других участках улучшает резонансную ситуацию, вблизи линии поглощения из-за возрастания добротности резонатора в узком спектральном интервале, т.е. возникает режим генерации с узкой линией (вблизи просветленного провала в линии поглощения), это и фиксируется при возникновении КС [1-3].

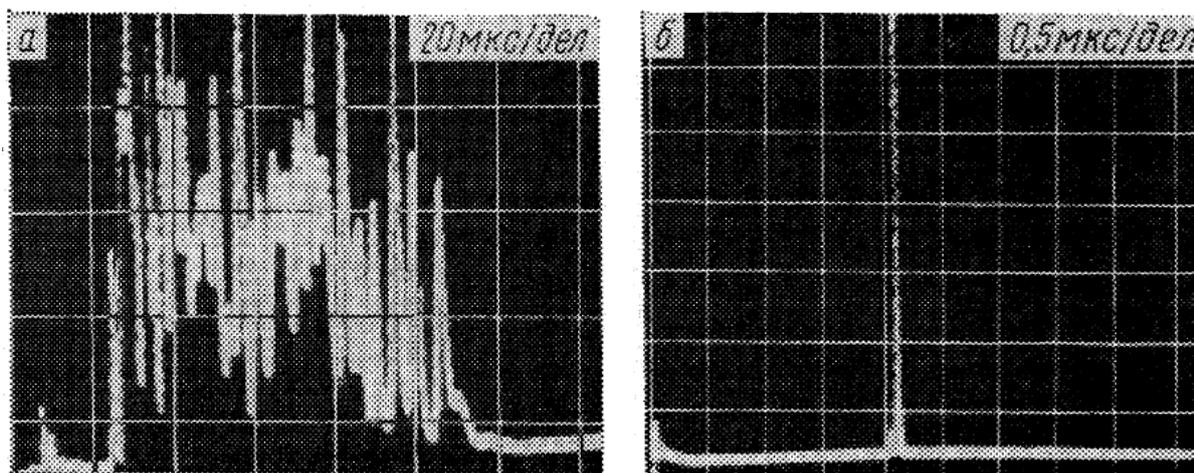


Рис. 5. Изменение длительности генерации для разных режимов: а) для свободного режима, б) режим пной КС

Просветление перехода (с метастабильным уровнем) происходит на фиксированной частоте, энергия которого

(основной уровень) опустошается за время пропорционально естественной ширине линии поглощающих частиц ($\omega \sim 10^7 - 10^{10}$ Гц). Последнее приводит к возникновению резонансно-индуцированного излучения с достаточно короткой длительностью ($\tau \sim 10^{-7} - 10^{-10}$ сек). При насыщении линий поглощения градиент спектрального коэффициента преломления *n* сильно меняется, вследствие чего, оптическая длина лазерного резонатора модулируется с частотой, пропорционально времени выравнивания населенностей основного и возбужденного уровней перехода. Если эта частота соизмерима с межмодовым расстоянием ($\omega \sim c/2nL$), то в области с минимальными потерями может реализовываться режим, близкий к их фазовой синхронизации [3,4]. В этом случае моды будут энергетически связаны между собой, т.к. это возникновение обусловлено одной и той же населенностью фиксированного возбужденного лазерного перехода (за счет эффективного усиления на просветленном переходе поглощающими частицами гетерогенной плазмы). Мода со спектральным положением в области просветленного провала будет подавлять соседние моды, и перекачивать из них энергию, т.к. потери энергии для них в резонаторе будут выше (т.е. возникает режим генерации, близкий к одномодовому режиму).

Выводы

Использование плазменного гетерогенного фильтра может способствовать управлению основными характеристиками перестраиваемого потока излучения твердотельных перестраиваемых лазеров. Это расширяет возможности измерительной аппаратуры используемой для их применения в задачах нанотехнологии.

Литература

1. Колеров А.Н., Щербаков И.А. «Корреляция конденсации спектра излучения с временными характеристиками импульса лазерной генерации», Квантовая электроника, 1987, 14, N5, с.909
2. Жариков Е.В. и др., ДАН СССР, т.85, N1, 1985г.
3. Колеров А.Н., автореферат диссертации д.ф.-м.н. (и цитируемая там литература), ИОФ РАН, М., 2000г.

4. Летохов В.С., Чеботаев В.П. «Принципы нелинейной лазерной спектроскопии», М. Наука, 1975, гл.2-5
5. Рубинов А.Н. и др., Квантовая электроника, 1979, т.6, N4, с.723
6. Колеров А.Н., ПЖТФ, 2011, т.32, вып.6, с.33

БОЗЕ-КОНДЕНСАЦИЯ ЛАЗЕРНЫХ ФОТОНОВ ПРИ УЧАСТИИ МЕТАЛЛУГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ТЕРМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ В ГЕТЕРОГЕННОЙ ПЛАЗМЕ

А.Н. Колеров, М.М. Симунин, Ю.А. Юсипова

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

Исследования, связанные с получением Бозе-Энштейновского конденсата – БЭК [15] (новое агрегатное состояние материи) вызвало появление интересных исследований веществ в конденсированном состоянии. Это новое (пятое) фазовое состояние вещества открывает пути для получения сред в новых агрегатных состояниях, перспективных технологий и создание измерительной аппаратуры с новыми функциональными и экспериментальными возможностями. Специфические требования для проведения исследований БЭК состояния (не высокая концентрация атомарного газа в изучаемой среде, сверхнизкие температуры и обеспечение вакуума в магнитооптической кювете и др.) осложняют осуществление экспериментов. Это фазовое, называемое Бозе состоянием, наблюдалось физиками с привлечением сред подчиняющихся статистике Бозе-Энштейна.

Анализ основ этого явления и уже известные экспериментальные факты позволят, со временем, выработать более мягкие требования и найти приемлемые условия для экспериментального изучения этой задачи. Уже появились работы, в которых приведены результаты исследований этого

физического явления с привлечением разных атомных сред, изучение некоторых из которых уже реализовано на практике [15].

Поиски новых объектов для получения БЭК состояния осуществляются быстро, если в первых опытах число используемых атомных сред насчитывало единицы химэлементов, то скоро их количество возможно увеличится. Неожиданным стало появление экспериментального исследования БЭК состояния с участием лазерного фотонного конденсата [14], реализацию которого физики-теоретики считали не возможной.

Тем не менее, исследователи из Боннского университета попытались показать, что это не совсем так. Их опыты с получением фотонного лазерного конденсата, выполненные в 2010 году, были опубликованы в журнале NATURE [14]. В этой работе приведены результаты экспериментального изучения БЭК состояния выполненного с привлечением лазерных фотонов и раствора органического красителя R6G в качестве хладагента. Авторы работы [14] попробовали показать, что существенной разницы нет для сред, состоящих из тождественных атомов или фотонов, для получения БЭК. Однако температура, при которой достигается БЭК состояние для фотонов (или атомов), может фиксироваться уже при комнатной температуре в обычных лабораторных условиях.

С появлением работ по изучению материи в БЭК состоянии стали публиковаться близкие по смыслу, с обсуждаемой задачей, работы. Так в [17] была предпринята попытка объяснить эксперименты с использованием поляритонов для объяснения механизма возникновения БЭК состояния в условиях ВРЛ спектроскопии. Появляются работы учитывающие влияние состояния (квазисостояния) изучаемой среды, при возникновении когерентного излучения от приповерхностных наноструктур и проявление новых функциональных особенностей для прикладных задач. Например, регистрация когерентного лазерного сверхизлучения Дике [10,11] и др. с участием металлуглеродов синтезируемых в гетерогенной плазме [10]. В [10,12,19-21], приведены особенности получения когерентного

поверхностного излучения и лазерной генерации от углеродных наноматериалов с участием гетерогенной плазмы, в которой осуществляется процедура термического синтеза металлуглеродных нанотрубок (МУНТ) на которых уже получен процесс когерентного вынужденного излучения [10,12,19-21]. Показана возможность осуществления новых прикладных и функциональных возможностей лазерной аппаратуры с использованием высокоразрешающих зондовых микроскопов и ВРЛ-спектроанализаторов [10,19-21]. Они расширяют сведения о микро и макроструктуре изучаемых углеродных наносред легированных атомами металлов и создают, (отличающиеся от традиционных), условия создания нового класса лазерно активных сред – металлуглеродные наноструктуры.

Несколько десятилетий проводились исследования, связанные с конденсацией спектра излучения перестраиваемых лазеров, работающих в условиях ВРЛС [10,21] связанных с анализом газов и гетерогенных плазменных сред чему посвящена начальная часть предлагаемого материала. Экспериментальные исследования проводились на плазменных объектах, размещенных в резонаторе ВРЛ-спектроанализатора. Для проведения экспериментов использовалась своеобразная геометрия сферических зеркал резонаторов и лазерноактивных сред с однородно уширенной полосой люминесценции [21]. Внешние грани оптических элементов, находящихся в оптическом тракте лазерного резонатора исключали внесение искажений при изучении спектральной интенсивности генерационных спектров. Это также исключало возможность возникновения паразитной интерференции (это явление для БЭК из атомных сред и (или) фотонного конденсата сопровождалось появлением и наблюдением интерференции, возникающей от разделенных в пространстве, не зависимых когерентных потоков излучения. При проведении экспериментов по получению вынужденного излучения от УНТ или МУНТ в генерационных спектрах регистрировалась, и наблюдалась интерференция от двух независимых потоков лазерного излучения, хотя предварительная настройка зеркал резонатора исключала такую возможность при использовании оптических элементов в

установке ВРЛС – все отражающие грани оптических элементов имели скос к оптической оси. Это однозначно исключало возникновение и наблюдение интерференции с помощью используемой установки – (ВРЛС).

Исследование фотонного БЭК [14], переключается с вопросами изучения объектов в условиях ВРЛ спектроскопии [21]. В такой плазме синтезируются металлуглеродные наноматериалы, которые могут иметь перспективы для практических приложений. Сравним особенности экспериментов [21] с условиями реализации фотонного БЭК состояния [14]. Для проведения экспериментов использована установка, блок-схема которой изображена на рис. 3, а на рис. 3а показан фрагмент, показывающий взаимодействие широкополосного лазерного излучения с металлуглеродной наносредой термически синтезируемой в гетерогенной плазме [10]. Сравним условия, использованные в осуществленных опытах и используемые оптические элементы для проведения экспериментов, связанного с получением фотонного БЭК состояния [14] при комнатной температуре с опытами с гетерогенной плазмой (и наносредами синтезируемые в ней), помещенных в резонатор ВРЛ-спектроанализатора [21].

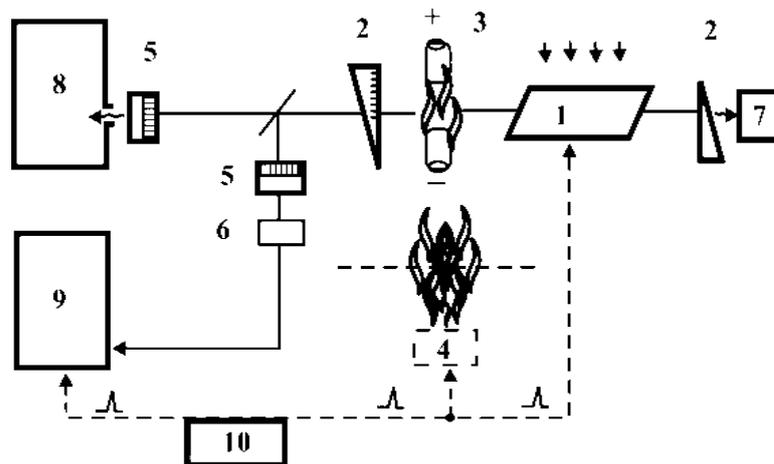


Рис. 1. Блок-схема установки: 1, 2 – элементы перестраиваемого лазера, 3, 4 – гетерогенная плазма с наноматериалами, 5 – светофильтр, 6 – фотоприемник, 7 – юстировочный He-Ne лазер, 8 – полихроматор, 9 – запоминающий осциллограф, 10 – генератор парных импульсов

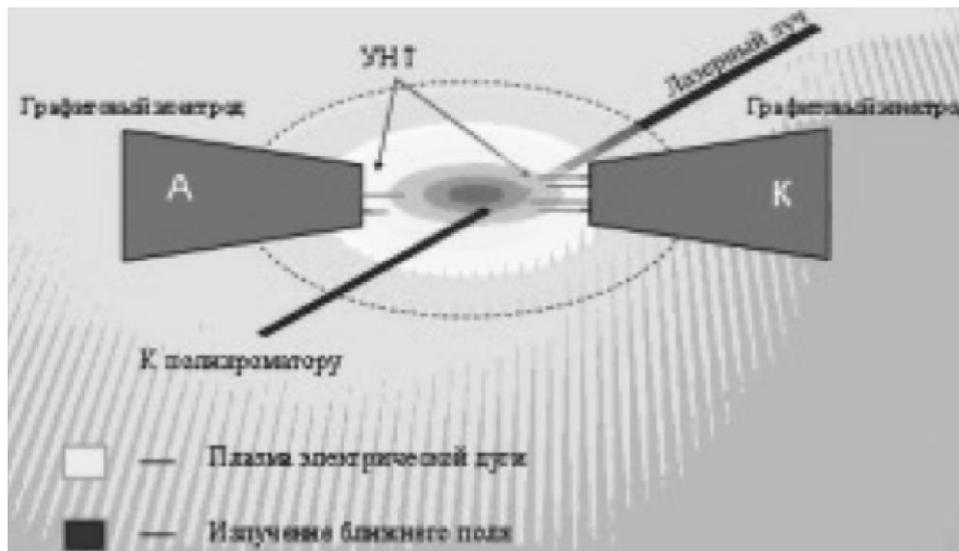


Рис. 2. Фрагмент взаимодействия потока широкополосного перестраиваемого излучения с гетерогенной плазмой в которой термически синтезируются МУНТ и (или) фуллерены C_{60}

Полученные на использованной установке данные во многом аналогичны результатам приведенные в [14]. Отличие состоит лишь в том, что вместо раствора красителя использовались: кристалл гадолиний-скандий-галлиевого гранат с ионами хрома (или другие кристаллические лазерно-активные среды [21]), позволяющие реализовать генерацию широкополосного излучения в разных спектральных интервалах. Конфигурация зеркал ($R \sim 0.5$ м) для используемых резонаторов была конфокальная (расстояние между ними $\sim 0,5$ м). Между зеркалами устанавливались диафрагмы (с обеих сторон от лазерного кристалла) с диаметром отверстия $\varnothing \leq 1-2$ мм, выделяющие одну или несколько мод лазерного излучения для взаимодействия с гетерогенной плазмой. Кроме диафрагм, установленных в резонаторе ВРЛ спектроанализатора, в нем же, осуществлялась процедура термического синтеза металлуглеродных нанотрубок (МУНТ) в гетерогенной плазме [10,19-21], метрические размеры, которых были соизмеримы с длиной волны падающего на них лазерного света. В выделенном объеме МУНТ осуществлялась локализованная концентрация фотонов, на что указывали авторы [14] как одного из условий достижения фотонного БЭК состояния.

Сферические зеркала резонатора в работах [21] имели спектральные коэффициенты отражения близкие к 100% ($R \sim 99,9\%$) в полосах генерации $\Delta\lambda \sim 0,6-1,4$ мкм. Эта полоса могла расширяться или смещаться по спектру за счет использования других зеркал резонатора с высокими спектральными коэффициентами отражения в областях, задаваемых диапазоном излучения использованных перестраиваемых лазерных сред. Задние грани зеркал резонаторов имели углы скоса $\sim 5-15$ градусов к оптической оси для исключения возникновения паразитной интерференции излучения на гранях оптических элементов. Это обычное условие для практического осуществления метода ВРЛ спектроскопии, используемого для получения «гладкого» спектра излучения и достижения высокого спектрального разрешения. Лазерный квантрон, вместе с оптическими элементами и ксеноновой лампой накачки, охлаждались до комнатной температуры (или нагревался до ~ 100 °С и выше) при использовании кристалла александрита, легированного ионами хрома, в качестве лазерной среды. Нагрев александрита увеличивал эффективность лазерной генерации.

У исследователей из Боннского университета [14] использовался резонатор со сферическими зеркалами ($R \sim 1$ м.) которые имели спектральный коэффициент отражения близкий в 100% (как и в работах [21]), расположенные на расстоянии $L \sim 1,5$ мкм друг от друга. Это позволяло «разредить» спектр лазерных мод, из них выделить несколько (~ 7) и осуществить локальную концентрацию фотонов в выделенном объеме резонатора. Между зеркалами заливался раствор органического красителя R6G, который возбуждался излучением аргонового лазера ($P \leq 2.0$ Вт).

В [21], использовалась система регистрации, позволяющая фиксировать параметры потока излучения перестраиваемого лазера (до и после) взаимодействия с гетерогенной плазмой. Она же регистрировала изменение динамических характеристик импульсов излучения и генерационных спектров после прохождения светового потока через полихроматор ($R \sim 10^6$ и $D \sim 0.01-1$ нм/мм). Система измерений характеристик световых потоков, подключенная к ПК и другим средствам индикации

излучения, регистрировала изменения всех характеристик световых потоков. При взаимодействии потока перестраиваемого излучения с гетерогенной плазмой, которая участвовала в процессе термического синтеза металлуглеродных нанотрубок – МУНТ, появление которых в ВРЛ– спектроанализаторе сопровождалось появлением разнообразных оптических явлений. При этом изменялась динамика регистрируемых импульсов генерации [10] и наблюдалось возникновение когерентной генерации от углеродных нанотрубок [10-12,19,20], фиксировалось возникновение лазерного когерентного сверхизлучения Дике [11]. Наблюдалось преобразование перестраиваемого лазерного потока излучения с возникновением условий для возникновения фотонного БЭК состояния [13.14], фиксировался нелинейный характер наблюдаемых оптических явлений. На рис.3, приведены характерные изменения генерационных спектров при осуществлении диагностики гетерогенной плазмы, содержащей МУНТ и фуллерены – C_{60} , регистрируемые методом ВРЛ спектроскопии. Для сравнения результатов, на рисунках 34 и 4 приведены фрагменты генерационных спектров полученные в настоящей работе и в [14].

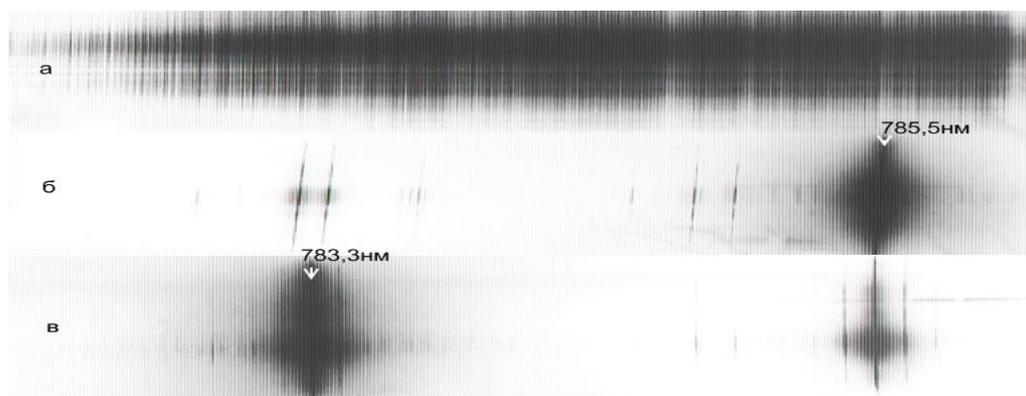


Рис.3. Изменение спектра генерации при возникновении БЭК состояния в условиях реализации ВРЛС (при изучении МУНТ в гетерогенной плазме): а–исходной спектр широкополосной генерации излучения, б и в спектры характеризующие изменение спектральной интенсивности излучения при возникновении условий для фотонного БЭК состояния.

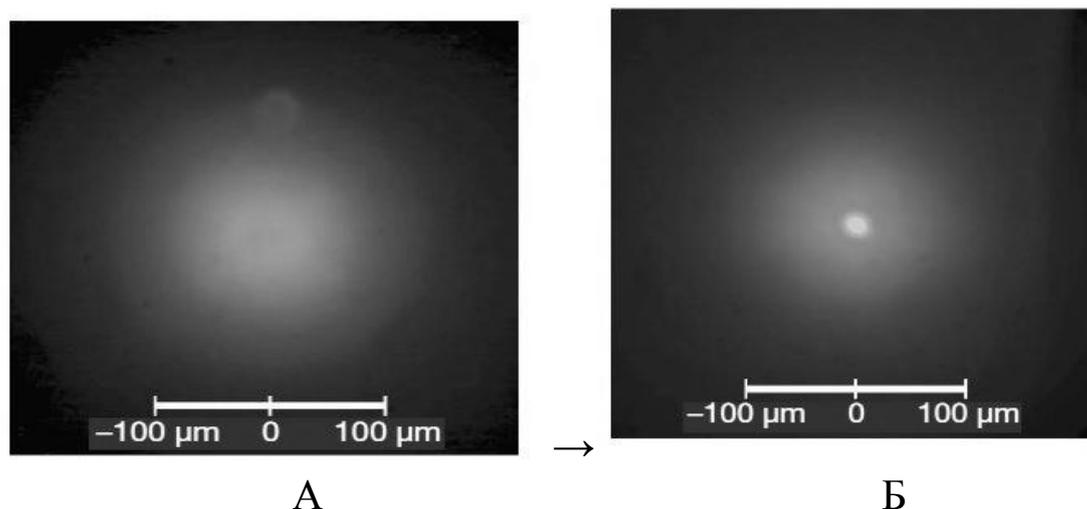


Рис. 4. Изменение спектральной интенсивности потока лазерного излучения (вид с торца резонатора) при переходе через оптимальное значение концентрации фотонов (А→Б) в резонаторе, характеризующего условие возникновения БЭК состояния [14]

Фрагменты спектров, приведенные на рис.3, характеризуют изменение спектральной интенсивности при изучении гетерогенной плазмы легированной добавками атомов церия, термически синтезируемых в стенках УНТ и возможно влияющих на проявление фотонного БЭК состояния: *а.* – исходный спектр лазерной генерации, *б.* и *в.* – генерационные спектры, характеризующие возникновения фотонного БЭК состояния. На рис.4 приведены данные результатов работы [14] для лазерных фотонов характеризующих изменение интенсивности при наступлении фотонного БЭК состояния.

В качестве другого экспериментального примера на рис.6 изображена зависимость изменения спектральной интенсивности (снято сканирующим зондовым микроскопом [10]) зарегистрированные в [9-11] и данные для БЭК состояния в лазерном резонаторе [14]. Эти области являются зонами, в которых происходит формирование БЭК состояния для фотонов (атомов) в лазерном резонаторе, полученные в разных экспериментальных условиях.

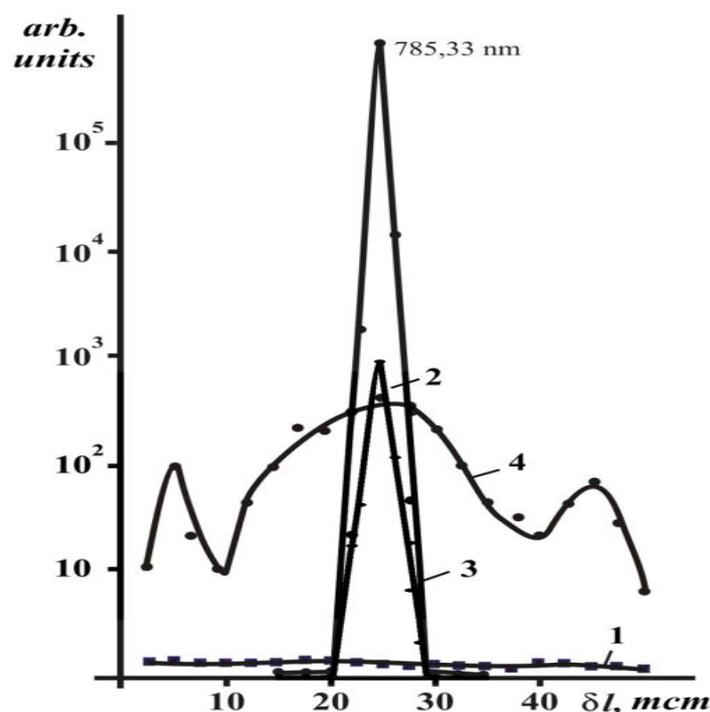


Рис. 5. Влияние изменения расстояния между острием зонда сканирующего микроскопа ближнего поля [10] и металлуглеродной мишенью на относительную интенсивность потока когерентного излучения: для исходного внешнего лазерного излучения (1), расстояние меньше Ферстеровской области (2), больше Ферстеровской области (4) и оптимальное расстояние между зондом и мишенью (3); δl – смещение фотоприемника (с апертурой ~ 1 мм) относительно выходного окна полихроматора

Таким образом, наблюдается формирование и изменение спектральной интенсивности в зависимости от зоны регистрации оптического сигнала из района ближнего поля (область, около острия зонда сканирующего микроскопа [10]). Т.е. область между зондом высокоразрешающего микроскопа и металлуглеродной мишенью облучаемая потоком перестраиваемого лазерного излучения с однородно уширенным контуром усиления. Эта зависимость фиксировалась скоростным фотоприемником, подключенного к запоминающему осциллографу или ПК. Они установлены после (на выходе из) высокоразрешающего полихроматора. Затем эта зависимость фиксировалась, а полученные результаты обрабатывались. Проведенный анализ известных пионерских работ и зафиксированные в этой работе

данные позволяют высказать некоторые итоговые предположения и выводы.

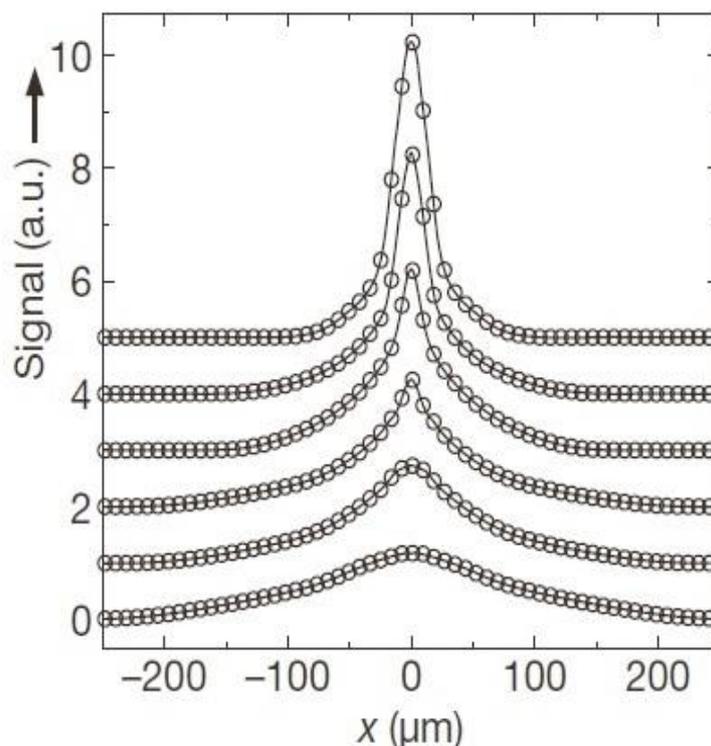


Рис. 6. Изменение спектральной интенсивности потока фотонов при наступлении БЭК состояния (фрагмент рисунка взят из работы [14])

Выводы

1. Экспериментальная установка, примененная исследователями из Бонна [14], 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 МУНТ [10,21],

2. В рассмотренных случаях использовались, в качестве когерентных источников излучения, перестраиваемые лазеры с однородно уширенным контуром усиления, возбуждаемые оптическими источниками излучения (в обычных лабораторных условиях) 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 возможных явлений расширят знания о фотонном БЭК состоянии и позволят наблюдать другие кооперативные эффекты, возникающие при облучении лазерным широкополосным излучением гетерогенной плазмы легированной атомами металлов,

5. В работе [14] не приведены исчерпывающие параметры излучения, характеризующие динамические и спектральные особенности излучения в БЭК состоянии и возможные нелинейные проявления. Это могло бы расширить картину и уточнить интерпретацию наблюдаемых явлений,

6. Эти исследования позволят найти и выработать условия для создания нового класса лазерноактивных сред и их практическое применение,

7. Полученные в этой работе результаты отличаются от экспериментов, приведенных в работах [14-17] и упрощают проведение экспериментальных исследований, связанных с наблюдением БЭК состояния лазерных фотонов (или атомов),

8. В работе рассмотрен простой вариант получения и наблюдения БЭК состояния с привлечением гетерогенной плазмы, в которой могут термически синтезироваться металлуглеродные наноматериалы, упрощающие эксперимент по изучению БЭК состояния лазерных фотонов,

9. Просматривается аналогия всех наблюдаемых оптических явлений, которые регистрируются при образовании и реализации условий для атомного импульсно-периодического (частотного) лазера,

10. В работе рассмотрены и реализованы условия для фотонного и атомного конденсата в новых условиях (с привлечением гетерогенной плазмы) при которых реализуется процесс термического синтеза МУНТ и фуллеренов (C_{60}), появление новых возможностей создания лазерных сред и условий для реализации получения вынужденного когерентного излучения на фотонах или атомах при комнатной температуре.

Литература

1. Жариков Е.В. и др., «Лазерный спектроанализатор на основе кристалла ГСГГ:Cr³⁺» ДАН СССР, 285, 92 (1985)
2. Колеров А.Н., «Аномалия спектра излучения и кинетики импульса генерации в лазерном кристалле BeAl₂O₄:Cr³⁺», ПЖТФ, 12, с.477 (1986)
3. Колеров А.Н., Щербаков И.А., «Корреляция конденсации спектра излучения с временными характеристиками импульса лазерной генерации», Квантовая электроника, 14, .5, (1987)
4. Колеров А.Н., «Внутрирезонаторный спектроанализатор на LiF с ламповым возбуждением ЦО», Квантовая электроника, т.13, N.12, с.1645 (1986)
5. Колеров А.Н., «Малогабаритные внутрирезонаторные лазерные спектроанализаторы», Квантовая электроника, 30, с.268 (2000)
6. Елецкий А.В., «Фуллерены и соединения углерода», УФН, 164, с.1007 (1994)
7. Елецкий А.В., «Углеродные нанотрубки», УФН, 167, с.945 (1997)
8. Бражкин В.В. и др., «Превращения фуллероида C₆₀ при высоких давлениях и температурах», УФН, 166, с.893 (1996)
9. Колеров А.Н. «Влияние светоэрозионной плазмы, находящейся в резонаторе перестраиваемого лазера, на характеристики его излучения», Квантовая электроника, 32, с.528 (2002)
10. Колеров А.Н., «Гетерогенная плазма. Применение гетерогенной плазмы для нанотехнологий», LAP Lambert Academic Publishing (2012-10-18), 152с.
11. Колеров А.Н., «Наблюдение лазерного сверхизлучения (эффект Дике) при участии гетерогенной плазмы с углеродными нанотрубками», Наноинженерия, N6(24), с.10, (2013)
12. Колеров А.Н., Симунин М.М., «Когерентное излучение от углеродных нанотрубок», Фотоника, N.5, с.81, (2013)
13. Колеров А.Н., Симунин М.М. «Бозе-конденсация на лазерных фотонах при участии углеродных нанотрубок, синтезируемых в гетерогенной плазме», Наноинженерия, N10(28), с.7, (2013)
14. Weitz M. et. al. «Bose-Einstein condensation of photons in an optical microcavite», NATURE, v.468, p.545, (2010)

15. Каттерле В. //«Когда атомы ведут себя как волны», УФН, т.173, N.12, с.133
16. Ораевский А.Н.// «Бозе-конденсаты с точки зрения лазерной физики», УФН, с.681, (2001)
17. Аверченко В.А. и др., //«Высокотемпературная БЭК поляритонов: реализация в условиях ВРЛ накачки вещества», Квантовая электроника, т.36, №6, с.532, (2006)
18. Dicke R.H // Phys. Rev., v.93, p.99, (1954)
19. Колеров А.Н.// «Когерентное излучение от углеродных нанотрубок при их лазерном возбуждении» Наноинженерия, N12, с.54 (2012)
20. Колеров А.Н.// «Изучение проблем создания генераторов когерентного излучения на углеродных нанотрубках» Наноинженерия, , N8, с.8 (2013)
21. Колеров А.Н.//«Высококчувствительные лазерные методы измерений параметров веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях», Автореферат диссертации д.ф.-м.н., ИОФ РАН СССР, М. 2000г.
22. Колеров А.Н. «Бозе-конденсация на фотонах при участии углеродных нанотрубок, синтезируемых в гетерогенной плазме» Труды 19 и 20 конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2013 г. с. 70 и 2014 г. с.90
23. Колеров А.Н. «Бозе конденсация на лазерных фотонах с участием углеродных нанотрубок, синтезируемых в гетерогенной плазме», Фотоника, п.6, 42, (2013)
24. Колеров А.Н., Симунин М.М. «Когерентное излучение от углеродных нанотрубок», Фотоника, п.5,41, , с.84 (2013)
25. Колеров А.Н. и др.,«Особенности и различия Бозе-конденсации лазерных фотонов и атомарного газа», Наноинженерия, N5 (в печати)
26. Аветисян Ю.М., Трифонов Е.Д., ЖЭТФ. Т.133, вып.3, с.495-504

СПЕКТРОСКОПИЯ НЕОДИМ-ДИСПРОЗИЕВЫХ ФЕРРОБОРАТОВ $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$

Е.П. Чукалина, Д.А. Ерофеев

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

Ферробораты $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($R =$ лантаноиды или Y) со структурой хантита (пространственная группа $R\bar{3}2$), отнесённые к новому классу мультиферроиков, активно исследуются в последнее десятилетие. В $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ сосуществуют упругие, магнитные и электрические параметры порядка. Редкоземельные (РЗ) ферробораты представляют интерес наличием двух взаимодействующих d (железа) и f (редкой земли) магнитных подсистем. Магнитные, магнитоупругие (МУ), магнитоэлектрические (МЭ), спектроскопические, рентгеноструктурные исследования, эксперименты по рассеянию нейтронов, изучение теплоёмкости, спектров комбинационного рассеяния света (КРС), в том числе и во внешних магнитных полях, выявили серию фазовых переходов в $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и установили их природу. В настоящее время достигнут существенный прогресс в понимании механизмов и характера проявлений магнитных, МЭ и МУ взаимодействий.

Разнообразные свойства РЗ ферроборатов и количество фазовых переходов в них зависят от элемента R в формуле $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$, спектры КРС и спектроскопическое исследование показали, что ферробораты $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$, у которых радиус иона R^{3+} меньше радиуса Sm^{3+} , испытывают структурный фазовый $R\bar{3}2 \rightarrow P\bar{3}_121$ переход при температурах от 58 К ($R = \text{Eu}$) до ~ 350 К ($R = \text{Y}$). В области температур от 22 К (для $R = \text{La}$) до 40 К (для $R = \text{Er}$) происходит трехмерное антиферромагнитное упорядочение Fe-подсистемы ферроборатов. При этом РЗ подсистема оказывается подмагниченной вследствие $f-d$ взаимодействия. В зависимости от магнитной анизотропии соединения магнитные моменты железа либо ориентируются

вдоль кристаллографической оси c , либо лежат в плоскости ab кристалла, либо, как в случае $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_{\text{SR}}=9\text{ К}$ и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_{\text{SR}}=5\text{ К}$, переориентируются из легкоплоскостного в легкоосное состояние. Представляет интерес изучение конкурирующих вкладов различных РЗ ионов в магнитную анизотропию ферроборатов бинарных составов. Удобными для получения замещенного ферробората являются ионы Nd^{3+} и Dy^{3+} . В $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температуре Нееля $T_{\text{N}}=32\text{ К}$ происходит антиферромагнитное упорядочение в легкоплоскостную магнитную структуру. В то же время $\text{DyFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурах ниже $T_{\text{N}} = 39\text{ К}$ имеет легкоосную магнитную структуру. Для смешенного соединения $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ обоснованно ожидать спонтанных переориентационных переходов подобно переходу в $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_{\text{SR}}=9\text{ К}$. Действительно, проведённые исследования магнитных, МЭ и МУ свойств монокристалла, замещенного состава $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ показали, что ниже $T_{\text{N}}=32\text{ К}$ антиферромагнитное состояние является легкоплоскостным, а при 25 К происходит спонтанный спин-переориентационный переход в легкоосную магнитную структуру [1]. Измерение пиротока $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ показало наличие ниже $T_{\text{N}}=32\text{ К}$ спонтанной электрической поляризации с компонентами вдоль осей a и b кристалла [1]. При более низких температурах $T < T_{\text{SR}} = 25\text{ К}$ спонтанная поляризация исчезает. Квадратичная МЭ поляризация в ab -плоскости $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ в полях $\sim 100\text{ кЭ}$ достигала значения $\sim 200\text{ мкКл/м}^2$, что превышает величину поляризации большинства чистых РЗ ферроборатов но в 2,5 раза меньше, чем в $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$. Замещение ионов Nd^{3+} на ионы Dy^{3+} , имеющие больший магнитный момент, не привело к повышению МЭ эффекта, что связано, по мнению авторов работы [1], с малым вкладом ионов Dy^{3+} в магнитные и МЭ свойства в ab -плоскости и с появлением искажений в кристаллической решётке $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при замещении ионов Nd^{3+} на ионы Dy^{3+} с меньшим ионным радиусом. Однако, исследование температурных зависимостей теплоёмкости, намагниченности $M(T)$ и магнитной восприимчивости $\chi(T)$ монокристаллов $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, представленные в другой работе [2],

показали наличие дополнительных особенностей при $T_1=24$ К, $T_2=22$ К и $T_3=16$ К, связанных с изменениями состояний магнитных подсистем. Низкотемпературные исследования поведения упругих характеристик монокристалла $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ выявили особенности на температурных и магнитополевых зависимостях скорости и поглощения поперечного звука при $T_N=32$ К, $T_{\text{CR1}}=25$ К и $T_{\text{CR2}}=16$ К (скачки), причём при наложении внешнего магнитного поля $H\parallel C_3$ особенности при T_{CR1} и T_{CR2} сдвигаются в сторону более низких температур [3]. Таким образом, в работе [3] показано, что в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при температурах $T < T_{\text{CR2}}=16$ К существует ещё одна низкотемпературная магнитоупорядоченная фаза, которая не была обнаружена авторами работы [1]. Изучение другого смешанного состава $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ выявило антиферромагнитное упорядочение в легкоплоскостную структуру при $T_N=30$ К и спин-переориентационный переход в легкоосное состояние при $T_{\text{SR}}=4.3$ К [4]. Таким образом, при уменьшении концентрации диспрозия в соединениях $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ температура спин-переориентационного перехода уменьшается.

Спектроскопический метод при изучении фазовых переходов в кристаллах с редкими землями может дать дополнительную информацию об их природе и особенностях. В тоже время для объяснения магнитных и МЭ эффектов в РЗ ферроборатах важно знать электронную структуру РЗ иона в кристаллическом поле $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и, прежде всего, структуру основного состояния. В связи с полученными данными исследований монокристаллов $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ представляется целесообразным провести спектроскопическое исследование этого соединения и соединения с меньшим содержанием диспрозия $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Монокристаллы $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($x=0.05, 0.25$) выращены из раствора-расплава на основе тримолибдата висмута по формуле $(100-n)\text{масс}\%[\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + p\text{V}_2\text{O}_3 + q\text{Nd}_2\text{O}_3 + n\text{Dy}_2\text{O}_3] + p\text{масс}\%\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ по методике, подробно описанной в работе [2]. Выращенные кристаллы имели естественную огранку, хорошее оптическое качество и характерную для ферроборатов

зелёную окраску. Ориентированные пластинки, вырезанные из монокристаллов, шлифовались и полировались до толщины в 1 мм. Ориентация образцов проводилась по габитусу и коноскопической картине. Спектры пропускания образцов были зарегистрированы с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR в спектральной области от 1000 до 20000 см^{-1} с разрешением до 0.5 см^{-1} . Низкотемпературные измерения в диапазоне температур от 5 до 300 К проводились с помощью криостата замкнутого цикла Cryomech ST403, для регулировки температуры использовался термоконтроллер Scientific Instruments 9700. Измерения проводились в неполяризованном свете на пластинках с нормалью, параллельной оси c ($\mathbf{k}||c$, $\mathbf{E}, \mathbf{H} \perp c$ — α -поляризация).

Сравнение спектров поглощения соединений $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ с $x=0.05$ и $x=0.25$ при $T > T_N$ показало идентичную структуру мультиплетов РЗ ионов, что говорит о близких кристаллических полях в них. Однако, неоднородное уширение спектральных линий в области $f-f$ переходов в РЗ ионах в кристаллах с $x=0.25$ больше, чем для соединения с $x=0.05$. Это подтверждает справедливость вывода авторов статьи [1] о появлении искажений кристаллической решетки при замещении ионов неодима ионами диспрозия с меньшим радиусом.

При температуре $T_N \sim 32$ К спектральные линии в области $f-f$ переходов в крамерсовских ионах Nd^{3+} и Dy^{3+} расщепляются вследствие магнитного упорядочения в кристаллах $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($x=0.05, 0.25$). На рисунке 1 приведены температурные зависимости расщеплений $\Delta_1(T)$ линии $\sim 2088 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\Delta_2(T)$ линии $\sim 1951 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$. В соединении с $x=0.05$ в области температур $5 \text{ К} < T < 40 \text{ К}$ отмечается только один фазовый переход второго рода — магнитное упорядочение.

Тот факт, что зависимость $\Delta_1(T)$ при $T < 15$ К не выходит в область насыщения, которая характерна для температурного поведения магнитных моментов ионов железа, свидетельствует о подготовке системы к очередному фазовому переходу. Действительно, спин-переориентационный переход в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{VO}_3)_4$ был зарегистрирован при 4.3 К [4].

Расщепление основного состояния иона неодима при 5К в кристаллах $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с $x=1$ и 0.05, соответственно равны: 8.8 см^{-1} , 8.2 см^{-1} .

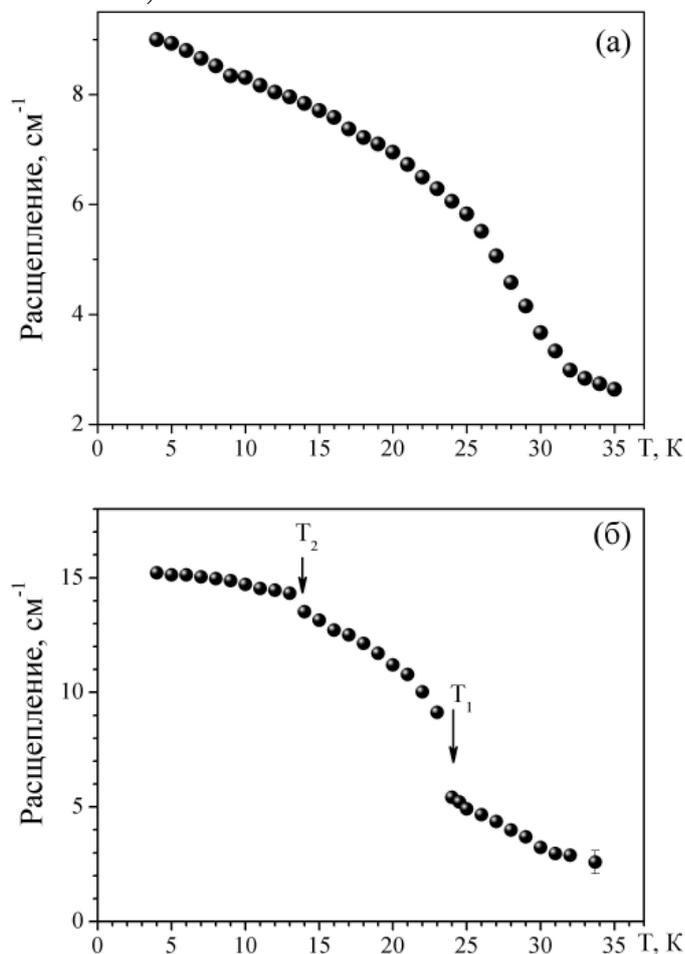


Рис. 1. Температурная зависимость расщепления спектральной линии 2088 см^{-1} для $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (а) и $\Delta_2(T)$ линии 1951 см^{-1} для $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ (б).

Значение расщепления 8.2 см^{-1} хорошо согласуется с аномалией типа Шоттки при 5.5 К, отмеченной на зависимости $\chi(T)$ [4]. Температурная зависимость $\Delta_2(T)$ носит более сложный характер и демонстрирует наличие двух дополнительных фазовых переходов I рода при $T_1=24 \text{ К}$ и $T_2=14 \text{ К}$. При T_1 в спектре кристалла $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдается резкое изменение величины расщепления и интенсивностей расщепленных компонент линий. Это изменение согласуется с обнаруженным спин-переориентационным переходом при 24 К [2]. Изменения спектральных характеристик линий при T_2 происходят скачкообразно, но с меньшей амплитудой. По-видимому, они соответствуют новой магнитной фазе при 16 К, указанной в [3]. Отличие значений температур может быть объяснено

особенностями измерений в криостате замкнутого цикла. Для получения достоверных значений температур фазовых переходов в $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ и выявления спин-переориентационного перехода в $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T < 5$ К необходимо провести дополнительные измерения этих кристаллов в парах гелия. Данные о штарковской структуре и обменных расщеплениях уровней основных мультиплетов ионов Nd^{3+} ($^4\text{I}_{9/2}$) и Dy^{3+} ($^6\text{H}_{15/2}$) в $\text{Nd}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$, могут быть получены из анализа спектров поглощения ориентированных образцов в поляризованном свете.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-02-00787.

Литература

1. Попов Ю.Ф., Кадомцева А.М., Воробьёв Г.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Кузьменко А.М., Прохоров А.С., Безматерных Л.Н., Темеров В.Л. Обнаружение спонтанной спиновой переориентации в ферроборатах $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с конкурирующим R-Fe обменом. // Письма в ЖЭТФ, том 89, вып. 7, с. 405-411 (2009)
2. Gudim I.A., Eremin E.V., Temerov V.L. Flux growth and spin reorientation in trigonal $\text{Nd}_x\text{Dy}_{1-x}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ single crystals. // Journal of Crystal Growth v.312, p.2427-2430 (2010)
3. Звягина Г.А., Жеков К.Р., Билыч И.В., Звягина А.А., Безматерных Л.Н., Гудим И.А. Низкотемпературные фазовые переходы в редкоземельном ферроборате $\text{Nd}_{0.75}\text{Dy}_{0.25}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$. // Физика низких температур, т. 36, №3, с. 352-355 (2010)
4. А.И. Бегунов, А.А. Демидов, И.А. Гудим, Е.В. Еремин. Магнитные свойства ферробората $\text{Nd}_{0.95}\text{Dy}_{0.05}\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ с малым замещением в подсистеме редкоземельных элементов. // ЖЭТФ, том 144, вып. 5(11), с. 990-1003 (2013)

ВЫСОКОПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ

***М.Г. Иванов**, *Ю.Л. Копылов*, *В.Б. Кравченко*, *К.В. Лопухин*,
*В.Л. Хрустов**, *К.И. Шабанова**, *В.В. Шемет***

*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, vbk219@ire216.msk.su*

** Институт электрофизики УрО РАН; Россия, 620016,
г.Екатеринбург, ул.Амундсена, д. 106; тел. 8 (343) 267-87-96,
max@ier.uran.ru*

За последние годы был достигнут значительный прогресс в создании высококачественных оксидных лазерных керамик на основе соединений со структурой граната и оксидов трехвалентных редкоземельных элементов, что отражено в целом ряде недавних обзоров (например, [1-9]). Оптическое качество таких керамик сейчас соответствует качеству лучших кристаллов аналогичного состава. Задачи в области технологии этих керамик сводятся к стабильному получению образцов с минимальными оптическими потерями (соответственно, с максимальным пропусканием) и оптимизации параметров процесса для получения таких образцов. Важнейшим элементом технологии здесь является выбор оптимальных спекающих добавок, которые должны обеспечивать хорошие оптические характеристики при наименьших температурах спекания и приемлемых размерах керамических зерен, что существенно для обеспечения термостойкости и долговечности работы активных лазерных элементов.

В данной работе проведено сравнение влияния ряда спекающих добавок на технологию и характеристики образцов керамики иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ). Ранее в ряде работ (например, [10-16] и ссылки в этих работах) были изучены отдельные спекающие добавки, в основном, SiO_2 , MgO ,

MgO-SiO₂, ZrO₂, SiO₂-B₂O₃, но их сопоставление, как правило, не производилось. В данной работе изучено влияние на процесс спекания керамики ИАГ как этих добавок, так и некоторых других – CaO, Вi₂O₃, и комбинаций этих добавок. В качестве добавок использовались оксиды, вводимые либо в виде порошка, либо в виде подходящего раствора. Образцы керамик готовились по обычной для реактивного спекания схеме – смешение-помол в планетарной мельнице, сухое прессование с холодным изостатическим прессованием на завершающей стадии и спекание в вакууме.

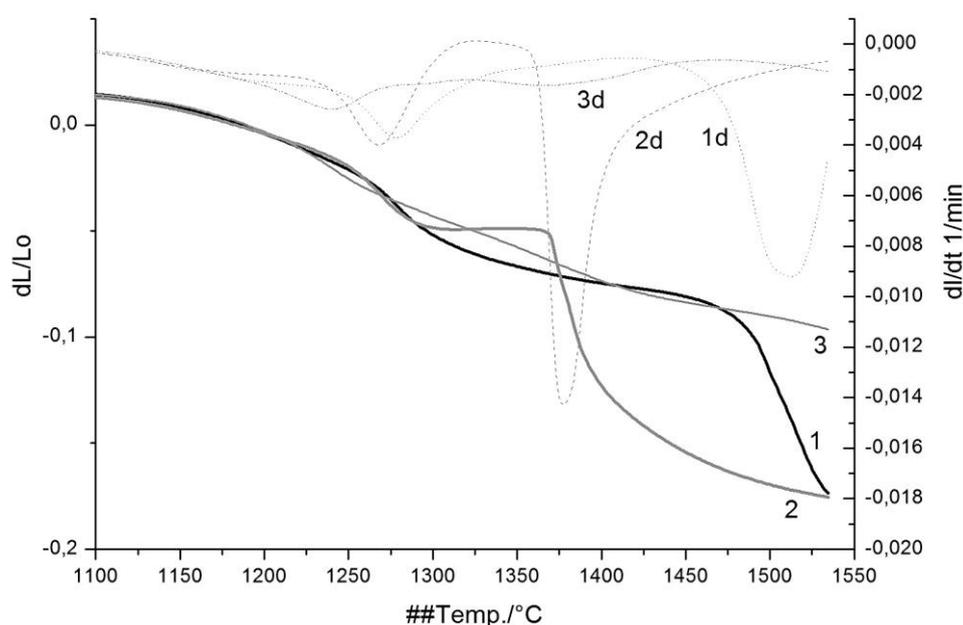


Рис. 1. Дилатометрические характеристики спекания керамики YAG, Yb:YAG при использовании различных спекающих добавок. 1,2,3 – кривые усадки. 1d,2d,3d - производные по времени кривых усадки. 3 – керамика, содержащая только SiO₂, 1 и 2- керамики, содержащие дополнительно ZrO₂ и B₂O₃

Изучались кинетика спекания по результатам дилатометрических измерений, рентгенофазовый состав керамик, спектры оптического пропускания/поглощения; спектры люминесценции.

Найдено, что возможна комбинация состава спекающих добавок, при которой достаточная для достижения 100% плотности температура спекания может быть снижена более чем

200°C по сравнению с традиционно используемой добавкой SiO₂. На рис.1, как пример, приведены кривые усадки образцов и их скорости. Видно, что для образца 3 (только SiO₂) максимальная скорость усадки приходится на диапазон температур выше 1600 °С, а при температуре 1600°C фаза собственно граната составляет не более 85 объемных процента. В тоже время, в образцах содержащих дополнительно V₂O₃ и ZrO₂, уже при температуре 1550°C полностью завершается формирование фазы граната и практически полностью заканчивается спекание. Тот факт, что спекание “стартует” при довольно низких температурах (особенно кривая 2,2d на рис.1) обеспечивает более полное устранение пор. В этом случае небольшие погрешности (неоднородности) при прессовании имеют полный шанс быть сглаженными. С другой стороны, относительно низкотемпературное завершение формирования фазы граната говорит о том, что диффузионные процессы идут быстрее, чем в случае SiO₂, что дает возможность нивелировать гранулометрические погрешности приготовления порошковых смесей. Таким образом, можно сделать вывод, что найденные комбинации спекающих добавок действительно способствуют упрощению технологии и повышению ее воспроизводимости.

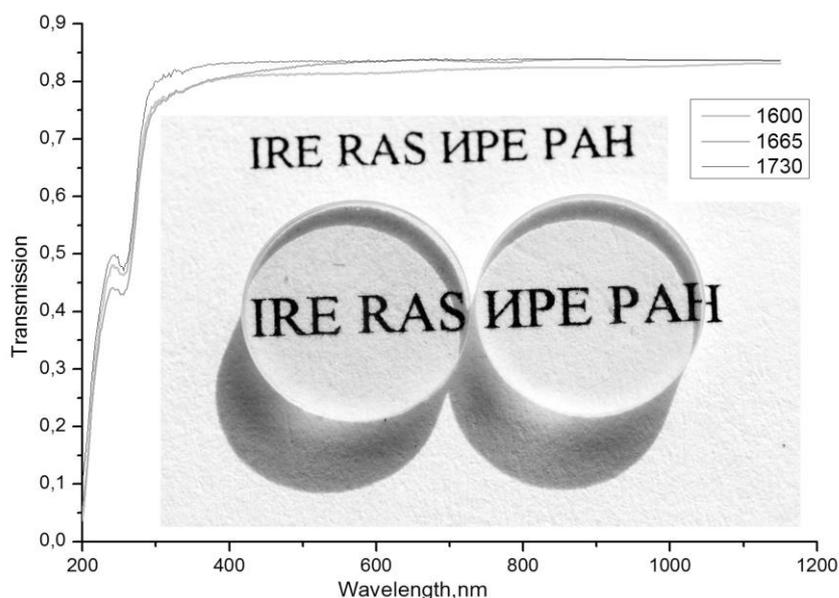


Рис. 2. Внешний вид образцов керамик YAG (на вставке) и оптические спектры пропускания. На правой вставке приведены температуры выдержки при спекании.

С использованием разработанных технологических методик получены образцы керамик YAG и Yb:YAG, Nd:YAG, Cr:YAG и композиты на их основе. В качестве примера качества полученных образцов на рис. 2 и 3 приведены общий вид и спектры пропускания образцов граната. Пропускание (in line) на обычной длине волны лазерной генерации (порядка 1 мкм) достигает величины 84.5 процента для толщин образцов 1 мм, что соответствует теоретически достижимому уровню.

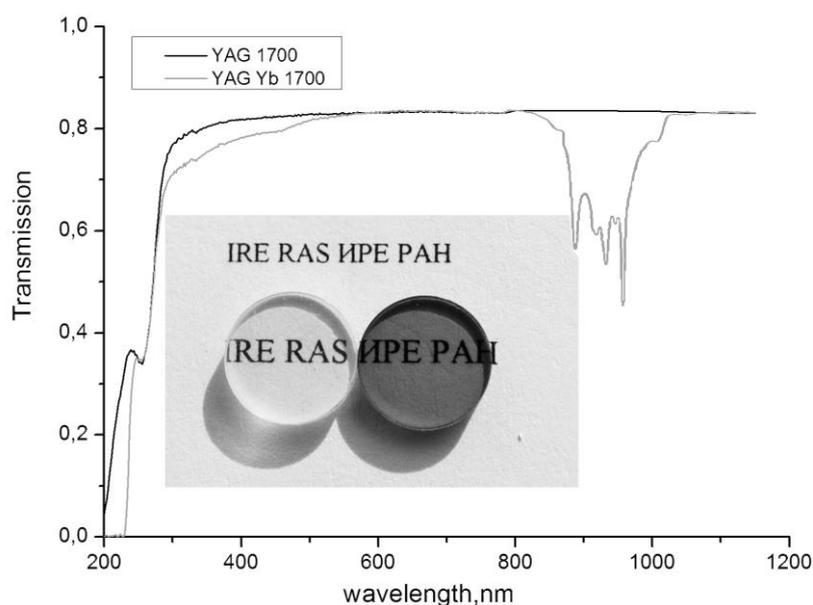


Рис. 3. Общий вид и спектры пропускания образцов керамик YAG и Yb:YAG. На нижней вставке правый образец Yb:YAG сразу после спекания, левый после дополнительного отжига при температуре 1100°C. На вставке сверху температуры спекания.

Работа поддержана грантом РФФИ № 14-02- 90446 а.

Литература

1. J. Sanghera, B. Shaw, W. Kim, et al. Proc. of SPIE, v. 7912 (2011), p. 7912 1Q-1-15
2. J. Sanghera, W. Kim, G.Villalobos, et al..Proc. of SPIE, v. 8039 (2011), p. 8039 03-1-8
3. С.Г.Гаранин, А.В.Дмитрюк, А.А.Жилин, и др. Оптический журнал, т. 77 [9] (2010), с. 52–68
4. J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos, etal. Opt. Mater., v. 35 (2013), p. 693-699

5. V.B. Kravchenko, Yu.L. Kopylov. Oxide laser ceramics. Handbook of solid-state lasers, edited by Denker and Shklovsky. Chapter 3. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2013. P. 54-81
6. J. Guo, J. Li, H. Kou. Inorganic Synthetic Chemistry. 2011 Amsterdam. Elsevier. Chapter 19. P. 429-453
7. S.F.Wang, J. Zhang, D.W. Luo, et al..Progress in Solid State Chemistry, v. 41 (2013), p. 20-54
8. G. Boulon. Opt. Mater., v. 34 (2012), p. 499-512
9. С.Н.Багаев, А.А.Каминский, Ю.Л. Копылов, и др. Квантовая электроника, т. 43 [3] (2013), с. 271-275
10. R. Boulesteix, A. Maître, J.-F. Baumard, et al. Opt. Mater. 31(5) (2009), p. 711- 715
11. A. Maître, C. Sallé, R. Boulesteix, et al. J. Am. Ceram. Soc.91[2] (2008), p. 406 - 413
12. A. J. Stevenson, E. R. Kupp, G. L. Messing. J. Mater. Res., v. 26 [9] (2011), p. 1151-1158
13. A. J. Stevenson, X. Li, M.A. Martinez, et al. J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011), p. 1380-1387
14. H. Yang, X. Qin, J. Zhang, S. et al. J. Alloys Compd., v. 509 (2011), p. 5274-5279
15. H. Yang, X. Qin, J. Zhang, et al. Opt. Mater., v. 34 (2012), p. 940-943
16. W. Liu, W. Zhang, J. Li, et al. J. Europ. Ceram. Soc., v. 31 [4] (2011), p.653-657

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ КПД ТРЕХКАСКАДНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.С. Погребняк, Е.Н. Тумаев

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

Каскадные фотоэлементы уже давно рассматриваются как вариант увеличения КПД солнечных батарей [1-2]. В настоящее время каскадные солнечные элементы применяются при оснащении космических аппаратов.

Одним из способов повышения КПД солнечных элементов является использование многокаскадных солнечных элементов (СЭ), типичная конструкция которого показана на рис.1.

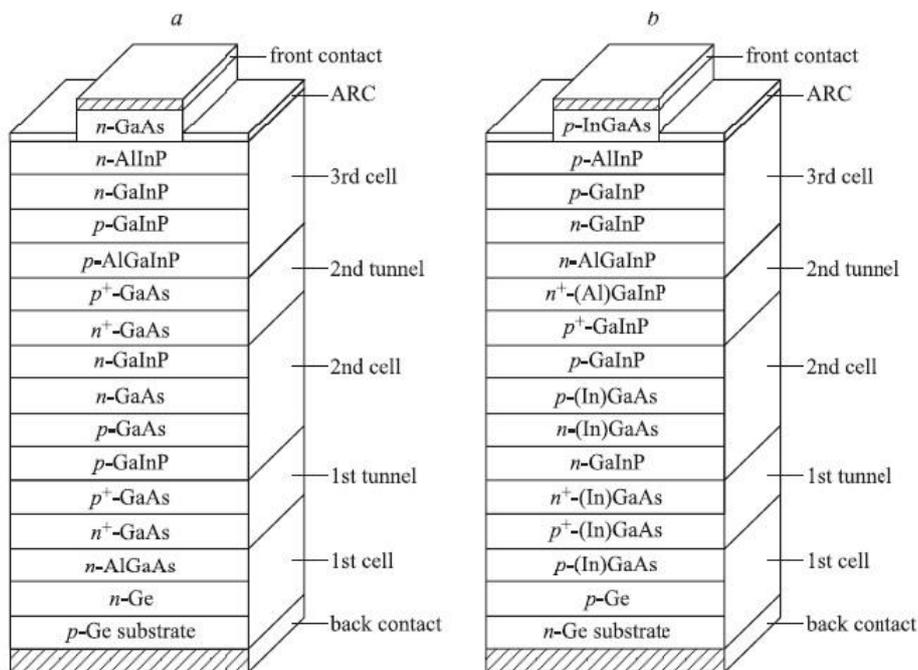


Рис. 1. Поперечный разрез трехкаскадного солнечного элемента

В настоящее время основным солнечным элементом, применяемым в космической отрасли, является трехкаскадный солнечный элемент на базе соединений GaInP/GaAs/Ge. Находясь в космосе, солнечные элементы подвержены воздействию космической радиации, в результате которой происходит деградация электрических параметров. Действие космической

радиации на фотопреобразователи приводит, главным образом, к снижению тока короткого замыкания, связанному с уменьшением времени жизни и диффузной длины носителей заряда. Это обусловлено возникновением дополнительных центров рекомбинации под действием радиации путём смещения атомов полупроводникового материала в междоузлие. Наибольшей радиационной деградации в структуре солнечного элемента подвержен средний *p-n*-переход GaAs. Данный элемент обладает значительной толщиной базы $\sim 3,5$ мкм, и при образовании дефектов кристаллической решетки, в результате радиационного воздействия, увеличивается доля носителей не достигающих области разделения зарядов. Утонение базы среднего *p-n*-перехода позволит уменьшить расстояние, которое необходимо преодолевать носителям зарядов до области пространственного разделения зарядов.

Однако уменьшение толщины базы также приведет к снижению плотности генерируемого тока *p-n* переходе из-за увеличения доли прошедшего излучения сквозь элемент и не преобразуемого в электронно-дырочные пары. Встраивание в структуру брэгговского отражателя (БО) позволит отражать прошедшее излучение обратно в область *p-n*-перехода. Брэгговский отражатель представляет собой слоистую структуру, в которой показатель преломления материала периодически изменяется в одном пространственном направлении (перпендикулярно слоям).

Элементы с БО были получены методом МОС-гидридной эпитаксии. Из полученных структур были изготовлены солнечные элементы для проведения радиационных испытаний.

Проведенные испытания образцов солнечных элементов на воздействие потоков электронов показали, что уменьшение толщины базы среднего элемента и введение брэгговского отражателя в структуру солнечного элемента приводит к увеличению радиационной стойкости такого солнечного элемента. В таблице 1 приведены значения плотностей токов отдельных *p-n*-переходов СЭ.

Структуры трехкаскадных солнечных элементов со встроенным брэгговским отражателем были получены

методом МОС-гидридной эпитаксии на установке AIXTRON 2600G3IC. Брэгговский отражатель представлял собой 16 пар AlAs/GaAs с наибольшей отражательной способностью в диапазоне длин волн 800-900 нм.

Таблица 1 Плотность тока GaInP и Ga(In)As

Толщина базы среднего элемента, нм	JGaInP, mA/cm ²	JGa(In)As, mA/cm ²
3500	17,4	17,35
1700 + БО	17,5	17,3

На рисунке 2 представлена вольт-амперная характеристика СЭ с БО в условиях освещенности AM0 (одно солнце) при температуре 28°C.

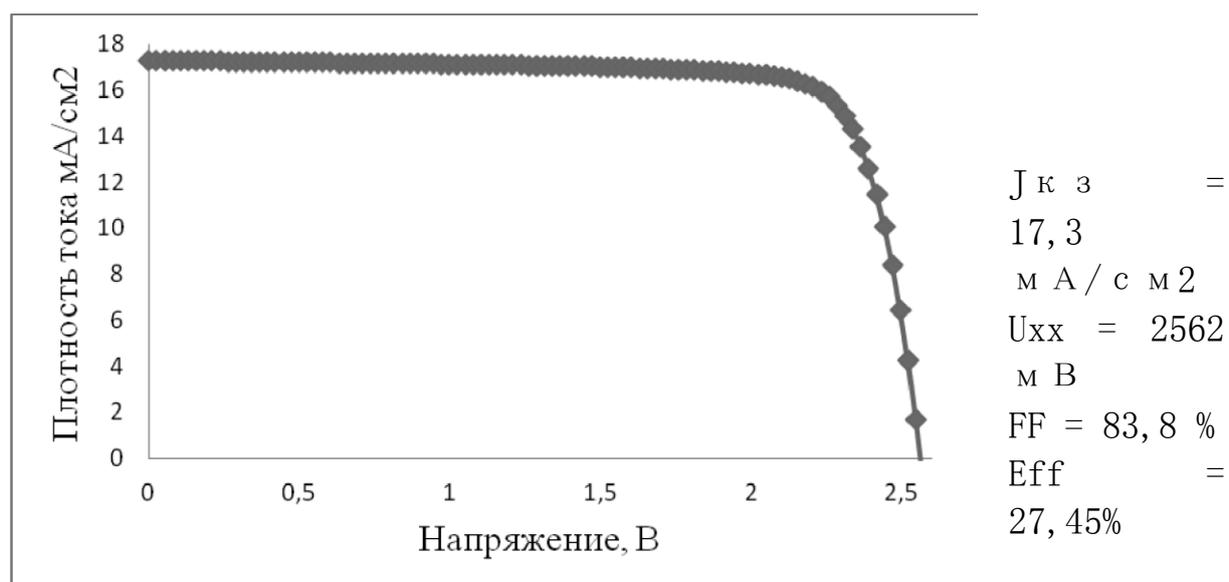


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика СЭ с БО

Из полученных структур были изготовлены солнечные элементы площадью 40x80 мм и 20x30 мм, для проведения радиационных испытаний на воздействие потоков электронов и протонов.

Проведенные испытания образцов солнечных элементов на воздействие потоков электронов показали, что уменьшение толщины базы среднего элемента и введение брэгговского

зеркала в структуру солнечного элемента приводит к увеличению радиационной стойкости такого солнечного элемента.

Данный тип солнечных элементов прошел квалификационные испытания и подтвердил пригодность для комплектования широкого спектра изделий. Дальнейшее увеличение радиационной стойкости солнечных элементов неразрывно связано с увеличением эффективности фотопреобразования. Выделяются два основных направления по увеличению КПД солнечных элементов: увеличение числа $p-n$ переходов и применение новых элементов структуры (квантовых точек, квантовых ям и т. д.). В настоящее время производятся теоретические и экспериментальные исследования по обоим вышеуказанным направлениям.

Литература

1. High-efficiency AlGaAs-GaAs solar cells with internal Bragg reflector / V.M. Andreev, V.V. Komin, I.V. Kochnev // A.F.Ioffe Physico-Technical Inst. – St.-Petersburg – 1994
2. Short-circuit current enhancement in Bragg stack multi-quantum-well solar cells for multi-junction space cell applications / D.B. Bushnell // Solar Energy and Solar Cells. – P.299-305. – 2003

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛА $BaGd_2(MoO_4)_4$ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИБОРА «ОСЦИГЕН»

С.А. Аванесов, Б.В. Игнатьев, В.А. Исаев, А.В. Лебедев
Кубанский госуниверситет 350040, г. Краснодар, Россия,
ignatbv@mail.ru

Виртуальный прибор «ОСЦИГЕН» (осциллограф-генератор) [1-3] был применен для получения годографов комплексного сопротивления конденсатора, в котором качестве диэлектрика использовалась пластинка монокристалла $BaGd_2(MoO_4)_4$ толщиной 2.2 мм, при различных температурах.

Кристалл $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ выращивался в лаборатории роста оптических сред КубГУ методом Чохральского в воздушной атмосфере из расплава стехиометрического состава. Пластика для исследований была получена путем скалывания кристалла по плоскости совершенной спайности (001).

Результаты исследования в диапазоне частот от 0.002 до 1 МГц представлены на рис. 1.

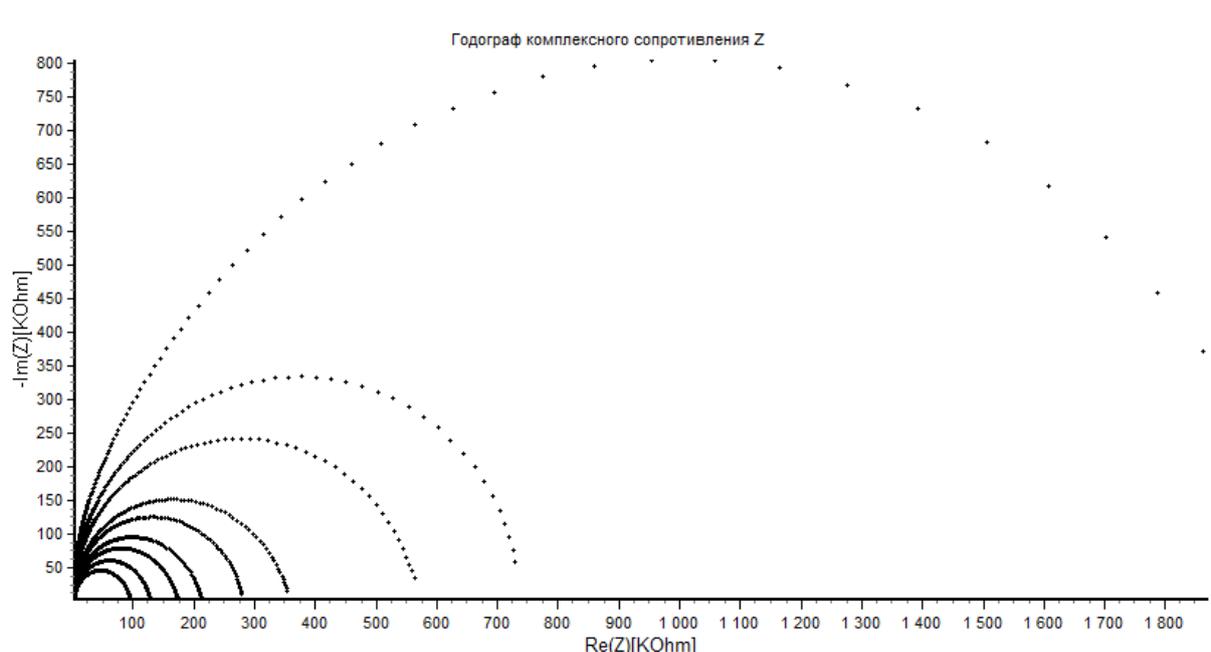


Рис. 1. Нодографы импеданса при температурах: 338°C (самая малая дуга), 306°C, 250°C, 184°C, 150°C, 120°C, 100°C, 70°C, 41°C (самая большая дуга).

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.npo-rtc.ru/product/oscigen/>
3. Игнатъев Б.В. //Использование прибора «ОСЦИГЕН» для импедансной спектроскопии // Материалы XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 14–20 сентября 2014 г., с. 185–187

ОПТИЧЕСКИЙ ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР СРЕДНЕГО ИК – ДИАПАЗОНА НА КРИСТАЛЛЕ PPMgO:LN

*Н.П.Андреева, М.С.Барашков, В.Л.Евстигнеев, А.И.Заря,
К.В.Митин, Н.И.Щебетова
ОАО НЦЛСК «Астрофизика»*

Создан параметрический генератор света на основе кристалл PPMgO:LN. В качестве источника накачки использован Nd:YAG лазер, излучающий на длине волны 1,053 мкм с длительностью импульса, варьируемой в пределах 10 – 40 нс при изменении частоты повторения и энергии в импульсе. Максимальная энергия в импульсе – 500 мкДж. Средняя мощность излучения на длине волны 4,1 мкм с частотой повторения 10 кГц при длительности импульса 10 нс составила 70 мВт.

Излучатели в спектральном диапазоне вблизи 4-х микрометров представляют интерес для применения в различных областях науки и техники: при дистанционном мониторинге опасных веществ в «окне прозрачности» атмосферы; в медицине – как газоаналитический прибор для диагностики заболеваний путем анализа выдыхаемого воздуха; в биологии - при исследованиях специфических воздействий ИК излучения на биоткани и пр.

Существуют различные лазерные системы, способные работать в области 3-5 мкм сразу на многих длинах волн, в т.ч. на основе химических реакций, например, в соединениях HF-DF. [1]. Основные проблемы использования этих лазеров для решения реальных задач связаны с токсичностью их активных сред, опасностью разгерметизации при эксплуатации в «полевых» условиях, громоздкостью, а также дискретностью длин волн генерации. Большое внимание в настоящее время уделяется созданию полупроводниковых лазеров среднего ИК диапазона – квантово-каскадных, WGM – лазеров. Однако к настоящему времени мощность таких лазеров не превышает единиц милливатт, а расходимость излучения велика, что затрудняет их

использование для решения задач дистанционного мониторинга. Диапазон перестройки коммерческих твердотельных лазеров (Er^{3+} лазеры и перестраиваемые Cr^{2+} лазеры) в инфракрасной области ограничивается 3 мкм [2]. В настоящее время ведутся активные разработки лазеров среднего ИК диапазона на основе нелинейно-оптических преобразователей частоты, в частности оптических параметрических генераторов (ОПГ). Разрабатываются плавно-перестраиваемые в диапазоне 3 – 12 мкм ИК источники на базе нелинейных монокристаллов GaSe, ZnGeP₂, LiInSe₂, CdSiP₂ [3]. Кристаллы с регулярной доменной структурой (PPLN, PPLT, PPMgO: LN, PPKTP, OP-GaAs и т.д.), в которых отсутствует «снос» энергии, ограничивающий возможную длину используемого нелинейного элемента, наиболее часто используются при реализации ОПГ в режиме высокой частоты повторения (1 – 50 кГц) [4,5].

Данная работа посвящена созданию ОПГ на кристалле MgO (PPMgO: LN), излучающего на длине волны $4,1 \pm 0,1$ мкм.

Рассмотрим вкратце принцип действия ОПГ. Нелинейно-оптический кристалл облучается светом от лазера накачки с круговой частотой ω_p . В кристалле возникают две новые волны (параметрическая пара) – холостая и сигнальная с частотами ω_i и ω_s . Нелинейный кристалл помещается в резонатор, состоящий из зеркал, осуществляющих обратную связь для выбранных волн. Усиление в кристалле и, соответственно генерация ОПГ, возможны только для волн, для которых выполняются условия фазового синхронизма

$$\omega_i + \omega_s = \omega_p \quad \mathbf{k}_p = \mathbf{k}_i + \mathbf{k}_s \quad \mathbf{k} = n\omega/c$$

Изменение показателей преломления n нелинейно-оптического кристалла (изменение положения оптической оси) приводит к тому, что будут выполняться условия фазового синхронизма для других частот, которые и будут возникать при генерации.

Управление частотой ω_s и ω_i выходного излучения ОПГ можно осуществлять: изменением положения оптической оси нелинейных кристаллов, изменением направления вектора накачки относительно оптической оси кристалла с помощью

дефлектора, внутриврезонаторным селектором частоты, изменением длины волны накачки, изменением периода решетки в кристаллах с регулярной доменной структурой (РДС).

Поскольку нелинейный РДС кристалл представляет собой материал, в котором ориентация кристалла инвертирована для каждого полупериода генерации с выбранной длиной волны, что эквивалентно изменению знака нелинейной восприимчивости χ_{eff} в каждом полупериоде, суммарный эффект состоит в том, что энергия на всех полупериодах передается от накачки к сигнальному излучению и не происходит процесса обратной перекачки энергии от параметрических волн в волну накачки, как это происходит в монокристаллической нелинейной среде при длине кристалла, превышающей оптимальную, связанную с длиной когерентности.

Кроме отсутствия «сноса» энергии, преимущество PPMgO:LN является более высокий коэффициент эффективной нелинейной восприимчивости χ_{eff} , чем у монокристалла ниобата лития (LiNbO_3), и следовательно более высокая эффективность преобразования в средний ИК диапазон.

На рисунке 1 показана перестроечная кривая генерации ОПГ на PPLN – зависимость генерируемой параметрической пары длин волн от периода доменной решетки при накачке длиной волны 1053 нм, рассчитанная в программе SNLO v.61.

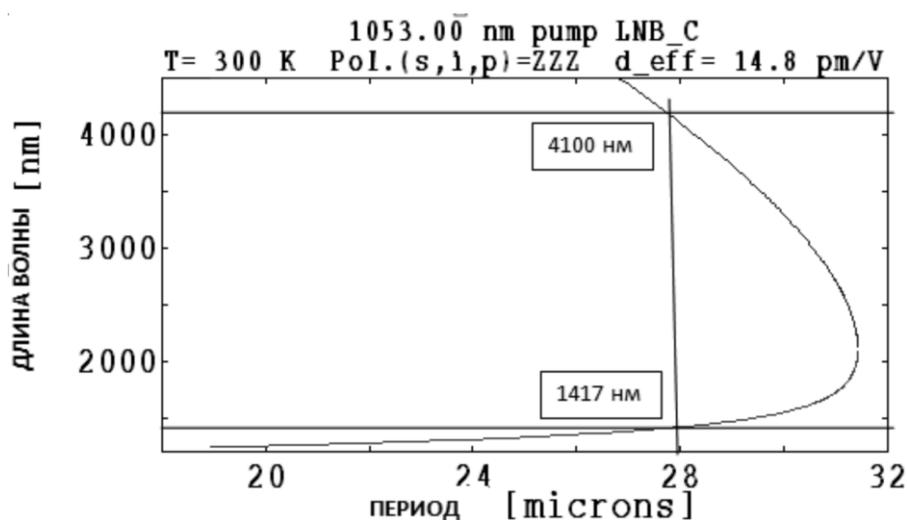


Рис. 1. Перестроечная кривая PPLN при накачке длиной волны 1053 нм

Основным требованием при создании ОПГ является максимальная эффективность преобразования при параметрическом взаимодействии, поэтому критерием для разработки оптической схемы резонатора является создание эффективной фокусировки в кристалле PPMgO:LN. В качестве источника излучения накачки выбран твердотельный лазер с диодной накачкой с варьируемой длительностью импульса. На рисунке 2 показана зависимость длительности импульса лазера накачки от его средней мощности при частоте повторения 10 кГц.

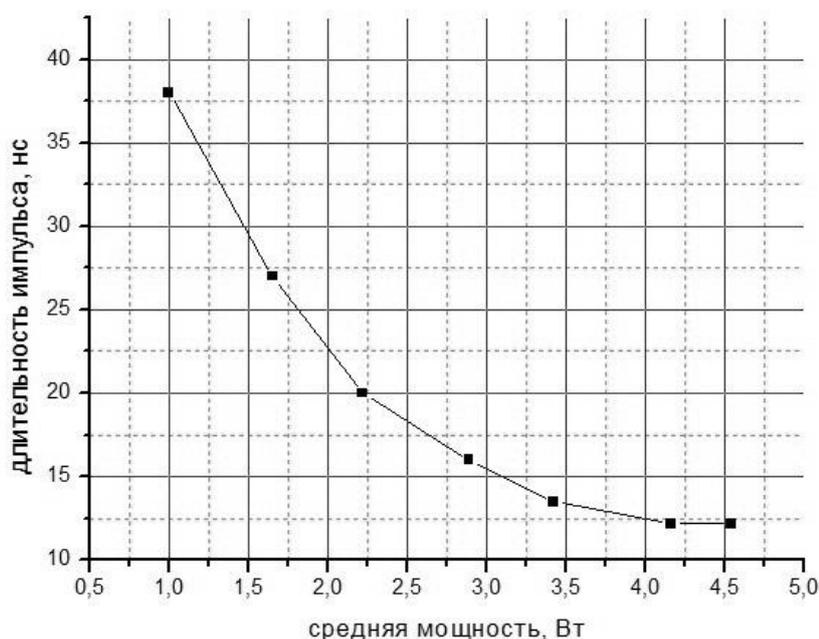


Рис. 2. Зависимость длительности импульса лазера накачки от его средней мощности

Оптическая схема ИК лазера на основе ОПГ на PPMgO:LN показана на рисунке 3.

Излучение из лазера накачки 1 с длиной волны $\lambda_p = 1,053$ мкм и диаметром пучка 0,7 мм при помощи зеркал 2(1) – 2(4), призмы 10 и фокусирующего зеркала 11, которое формирует пучок нужного диаметра и обеспечивает согласование мод излучения накачки и резонансной волны оптического параметрического генератора, направляется в оптический параметрический генератор, состоящий из элементов 5, 6, 7. Относительно большое расстояние между зеркалами обеспечивает оптическую развязку ОПГ и лазера накачки.

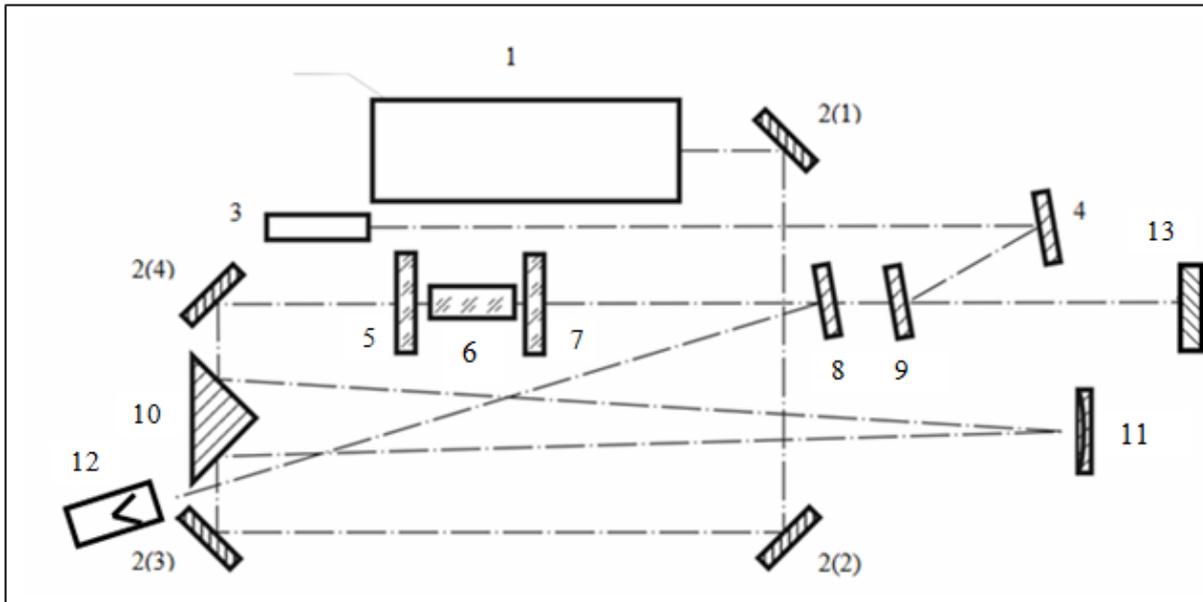


Рис. 3. Оптическая схема ОПГ

Резонатор параметрического генератора образован плоскими дихроичными зеркалами 5 и 7. Диэлектрические покрытия изготовлены таким образом, чтобы коэффициент отражения сигнальной волны ($\lambda_s = 1,417$ мкм) был максимальным, в то же время пропускание выходного зеркала для излучения холостой волны ($\lambda_i = 4,1$ мкм) 7 должно быть максимально возможным. В этом случае оптический параметрический генератор работает в режиме генерации максимальной выходной энергии. В качестве нелинейнооптического элемента 6 используется кристалл РР MgO:LN. Размер элемента $D \times Ш \times В = 20 \times 3 \times 2$ мм. Кристалл располагается в печи – термостате при температуре 40°C . Оптические поверхности элемента просветлены для излучения сигнальной волны. В ходе нелинейно-оптического взаимодействия в оптическом параметрическом генераторе излучение накачки преобразуется в излучение с длиной волны $\lambda_i = 4,1$.

На поверхности входного зеркала ОПГ формируется перетяжка пучка накачки диаметром 0,4 мм. При превышении пороговой плотности мощности излучения накачки в оптическом параметрическом генераторе возбуждается генерация на резонансной длине волны $\lambda_s = 1,417$ мкм. Зеркала резонатора ОПГ обладают высоким коэффициентом отражения для

резонансной волны ($\gamma > 0,995$) и высоким пропусканием для излучения накачки ($\tau < 0,01$). Таким образом, резонансная волна оказывается «запертой» в резонаторе, а непреобразованная часть накачки и холостая волна $\lambda_i = 4,1$ мкм выходят из ОПГ. Поскольку тип нелинейного взаимодействия в РДС кристалле $ee-e$, поляризация излучения накачки и холостой волны совпадают (s - поляризация). Для разделения этих волн используется комбинированный оптический фильтр. Фильтр состоит из двух пластин. Первая пластина 8 изготовлена из фторида кальция (CaF_2) марки ФКИ. На ее обе оптические поверхности нанесено светоделительное покрытие, отражающее излучение накачки ($R > 0,995$) и с минимальными потерями пропускающее излучение холостой волны. Вторая пластина 9 изготовлена из германия (Ge) оптического качества. Ее обе поверхности просветлены для излучения с длиной волны 4,1 мкм. Излучение накачки, отраженное первой пластиной фильтра, направляется в поглотитель 12. ИК излучение, прошедшее фильтры 8 и 9, выводится из лазера через брюстеровское оптическое окно 13.

Для удобства визуализации положения оси пучка ИК – излучения используется луч пилотного лазера 3 с длиной волны 0,65 мкм. Оптическая ось его излучения при помощи зеркала 4 совмещается с осью ИК – излучения. Оба пучка, выйдя из оптического окна 13, распространяются вместе.

Был проведен расчет пороговых характеристик ОПГ согласно предложенной в [4] модели. Пороговая плотность энергии накачки ОПГ рассчитывалась, используя следующую формулу:

$$J_T = \frac{n_p n_s n_i \varepsilon_0 c^4}{2 \omega_s \omega_i d_{eff}^2} \frac{2.25 W_p^2 + W_s^2}{L^2} \frac{\tau}{W_p^2 (1 + \gamma)^2} \cosh^{-1} \left(\frac{30 L_{cav}}{2 \tau c} + \alpha_d - \ln \sqrt{R_s} \right)$$

где: n_p, n_s, n_i – коэффициент преломления кристалла на длине волны накачки, сигнальной и холостой, соответственно; ω_s, ω_i – частоты сигнальной и холостой длин волн, соответственно; W_p, W_s – перетяжки гауссовых пучков для длин волн накачки и сигнальной, соответственно; γ - отношение отраженной к падающей амплитуде поля накачки в кристалле PP MgO:LN; α_d –

потери за один проход для сигнальной длины волны; R_s – коэффициент отражения сигнальной длины волны; τ – длительность импульса накачки; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума ($\epsilon_0=8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м); c – скорость света ($c=3 \times 10^8$ м/с); d_{eff} – эффективная нелинейность; L – длина кристалла; L_{cav} – оптическая длина резонатора.

На рисунке 4 показана теоретически рассчитанная зависимость пороговой импульсной энергии накачки (в микроджоулях) от длительности импульса при следующих параметрах ОПГ: $n_p=2,158$, $n_s=2,143$, $n_i=2,053$; $\omega_s=1,33 \times 10^{15}$, $\omega_i=4,6 \times 10^{14}$; $W_p=0,02$ см, $W_s=0,015$ см; $\gamma=0$ (однопроходовая схема); $\alpha_d=0,01$; $R_s=0,99$; $\tau=10 \dots 40$ нс; $d_{eff}=14,8 \times 10^{-12}$ пм/В; $L=2$ см, $L_{cav}=7,3$ см.

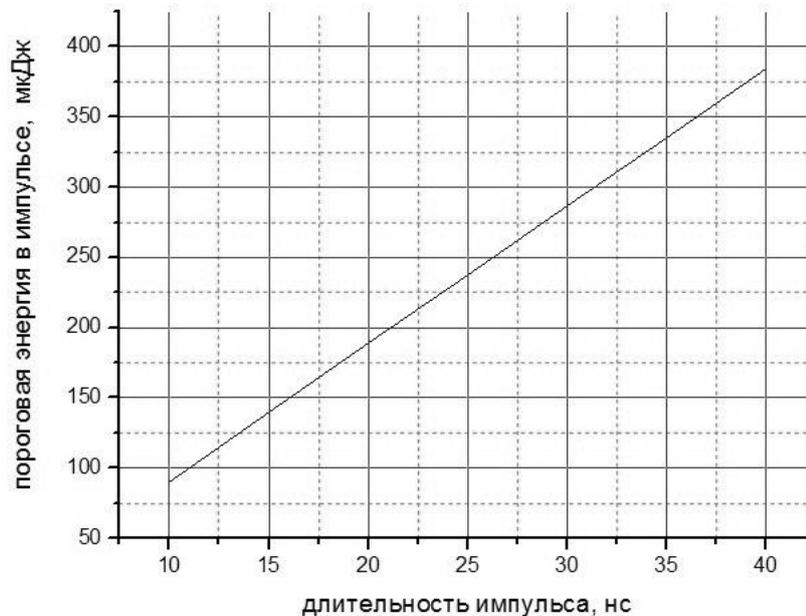


Рис. 4. Зависимость пороговой энергии накачки ОПГ от длительности ее импульса

Экспериментально измеренная средняя мощность генерации ОПГ на длине волны 4,1 мкм в зависимости от длительности импульса лазера накачки при частоте повторения 10 кГц показана на рисунке 5 точками; сплошная линия на графике – расчетная зависимость. Максимально достигнутое значение средней мощности генерации составила 70 мВт.

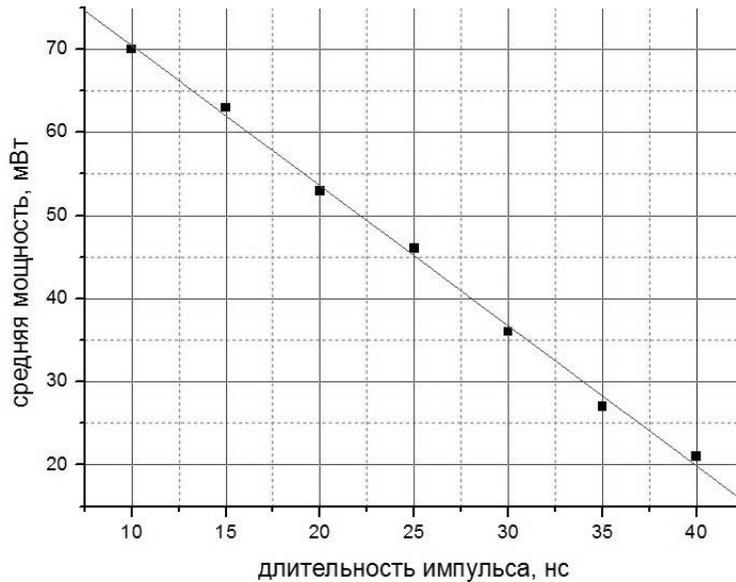


Рис. 5. Зависимость средней мощности излучения ОПГ на длине волны $\lambda=4,1$ мкм от длительности импульса лазера накачки при частоте повторения 10 кГц

Принцип измерения длины волны генерации λ_1 (в области 4 мкм) основывался на ее «визуализации», т.е. измерении спектрометром видимого диапазона второй гармоники ее параметрической пары - волны λ_2 (в области 1,4 мкм), однозначно связанной с измеряемой λ_1 соотношением

$$\lambda_2 = \lambda_3 \times \lambda_1 / (\lambda_1 - \lambda_3),$$

где λ_3 — длина волны накачки, равная 1,053 мкм. Генерация второй гармоники волны λ_2 происходит одновременно с параметрической генерацией в том же нелинейном кристалле PPMgO:LN, как сопутствующий несинхронный процесс; при этом визуально наблюдается излучение темно-красного цвета с длиной волны $\lambda_4 = \lambda_2 / 2$ (в области 0,7 мкм). Второй наблюдаемый в эксперименте несинхронный нелинейный процесс — генерация в красно-оранжевой области спектра, связан с генерацией суммарной частоты волны λ_2 и волны накачки λ_3 . Длина волны при этом составляет $\lambda_5 = \lambda_3 \times \lambda_1 / (\lambda_1 + \lambda_3)$ - порядка 0,6 мкм.

На рисунке 6 показан график пересчета длин волн видимого диапазона λ_4 и λ_5 в длину волны генерации ИК диапазона - λ_1 (при температуре термостабилизации нелинейного кристалла 40 °С).

Длины волн, генерируемые в нелинейном кристалле, зависят от его температуры. Результаты измерений зависимости длины

волны λ_4 (в нанометрах) от температуры кристалла ($^{\circ}\text{C}$) показаны на рисунке 7.

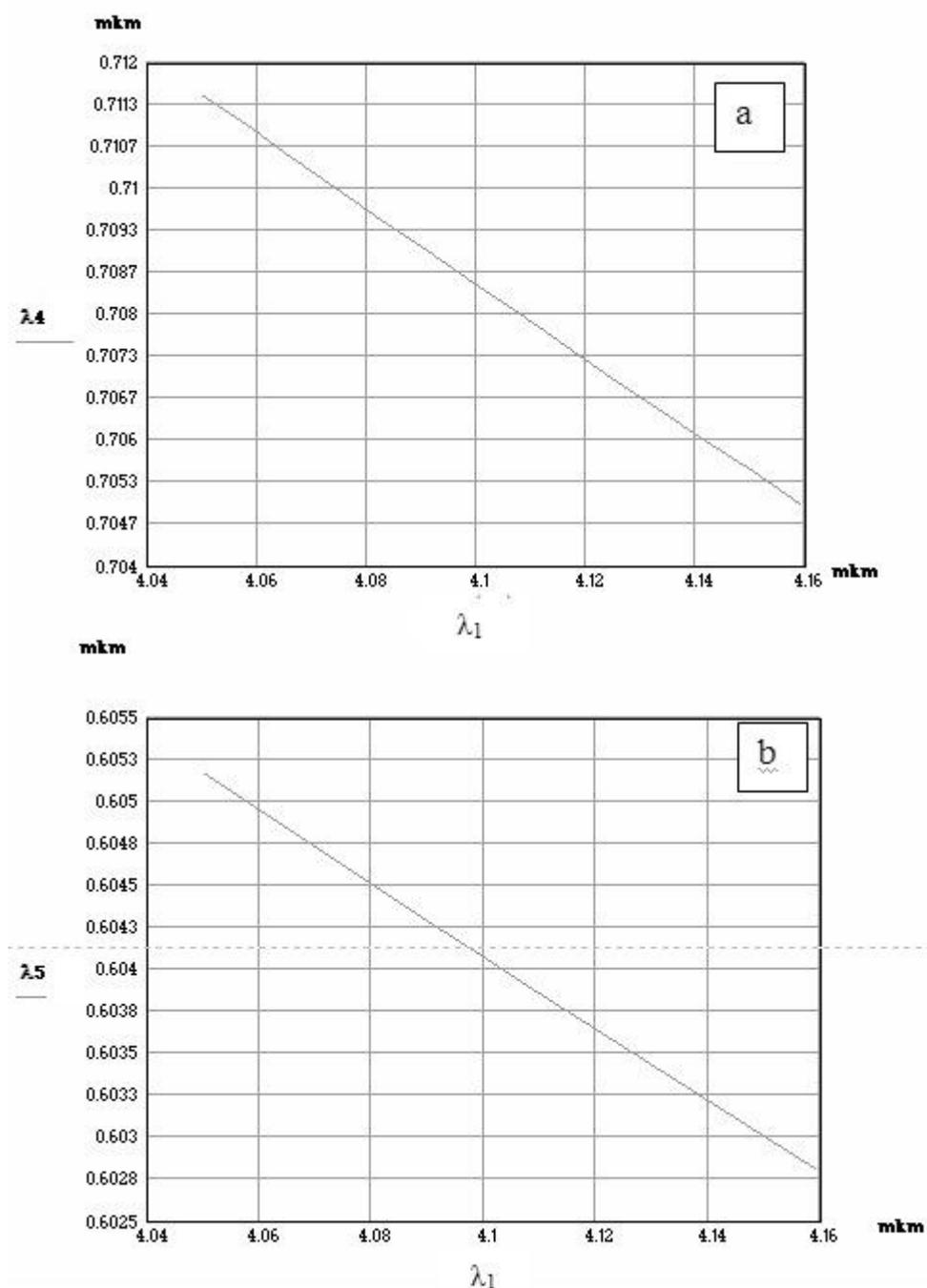


Рис. 6 (a,b). Длины волн «визуализации» λ_4 (a) и λ_5 (b) в зависимости от длины волны ИК излучения λ_1

Заключение. Создан параметрический генератор света на основе регулярной доменной структуры PPMgO:LN. В качестве источника накачки был использован Nd:YAG лазер, с перестраиваемой в наносекундном диапазоне длительностью

импульса, излучающий на длине волны 1,053 мкм. Порог параметрической генерации ОПГ на основе PPMgO:LN варьировался в области 90 - 380 мкДж при изменении длительности импульса от 10 нс до 40 нс соответственно. Достигнута средняя мощность излучения 70 мВт на длине волны 4,1 мкм при частоте повторения 10 кГц и длительности импульса 10 нс.

Разработка ОПГ на длине волны 4,1 мкм с варьируемой длительностью импульса позволит создать на его базе диагностическое оборудование для применения в широких областях науки и техники.

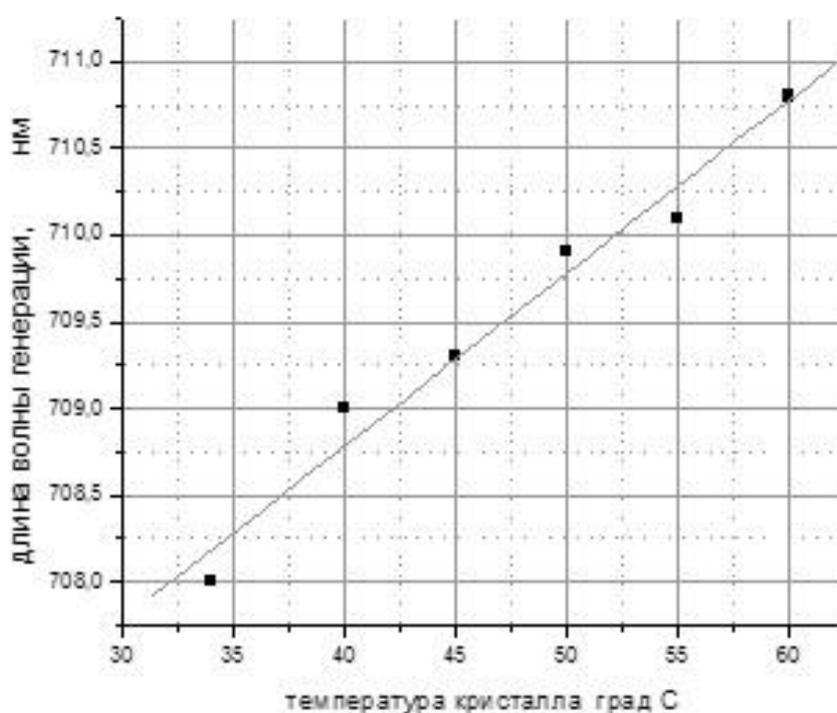


Рис. 7. Экспериментальная зависимость длины волны λ_4 от температуры нелинейного кристалла

Литература

1. Б.С.Александров, В.И Купренюк и др., «Расчетно-экспериментальное исследование непрерывного химического HF/DF-лазера, работающего в режиме модуляции добротности резонатора», Квантовая электроника, т.37, №6, 2007, стр.522-526
2. Kaminskii A. A. Laser crystals and ceramics: recent advances // Laser & Photon., 2007, Rev. 1, P. 93-177

3. Solid –state mid-infrared laser sources, I.T. Sorokina, K.L. Vodopyanov , Topics in Applied Physics, Volume 89, <http://www.springer.de/phys/>
4. Myers L.E., Eckardt R.C., Fejer M.M., Byer R.L., Bosenberg W.R., Pierce J.W. Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO3 // J. Opt. Soc. Am. B, 1995, Vol. 12, No. 11
5. David N.Nikogosyan Nonlinear optical crystals, a complete survey, Springer 2005, P.185-204

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ТРЕХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ ПРАЗЕОДИМА И ЕВРОПИЯ ТИО- И ОКСОГАЛЛАТОВ КАЛЬЦИЯ В ШИРОКИХ ИНТЕРВАЛАХ ТЕМПЕРАТУР И УРОВНЕЙ ВОЗБУЖДЕНИЯ

**М. С. Леоненя¹, Е. В. Луценко¹, Т. Г. Нагиев², Б. Г. Тагиев²,
О. Б. Тагиев^{2,3}, Г. П. Яблонский¹**

¹Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072,
пр. Независимости, 68, email: g.yablonskii@ifanbel.bas-net.by

²Институт физики НАН Азербайджана, Азербайджан, Баку
AZ1143, пр. Г. Джавида, 33

³Филиал МГУ им. М.В.Ломоносова в г. Баку, Азербайджан, Баку,
Бинагадинский р., пос. Ходжасан, ул. Университетская, 1

В последнее время появились работы по получению генерации лазерного излучения на переходах в ионах Eu^{3+} и Pr^{3+} в различных матрицах [1, 2]. Бораты, индаты, тио- и оксогаллаты щелочноземельных металлов, активированные ионами Eu^{3+} и Pr^{3+} являются перспективными средами для создания на их основе люминофоров и лазеров видимого диапазона. В литературе представлены лишь общие сведения по фотолюминесцентным (ФЛ) свойствам соединений $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ [3, 4]. Исследование влияния температуры и уровня возбуждения на интенсивность, спектральный состав и кинетику ФЛ ионов РЗЭ в

соединениях $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ и $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ необходимо для получения важной информации о пригодности их использования в качестве люминофоров и активных сред лазеров видимого диапазона, чему и посвящена настоящая работа.

Соединение $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ с массовой долей ионов Pr^{3+} в 7 ат. % получено твердофазной реакцией при 1000 °С в течение одного часа с последующим 10-ти часовым отжигом при 800 °С. Соединение $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ получено методом Печини с массовой долей ионов Eu^{3+} в 3 ат. %. Поликристаллы тио- и оксогаллатов были измельчены, а полученные микропорошки нанесены слоями толщиной порядка 200 мкм на кварцевые пластинки.

Спектр ФЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ состоит из набора линий в диапазоне 470 – 760 нм (рис. 1а). Интенсивная ФЛ на длинах волн 494 нм, 631 нм, 654 нм и 741 нм обусловлена переходами в ионах Pr^{3+} с уровня $^3\text{P}_0$ на $^3\text{H}_4$, $^3\text{H}_6$, $^3\text{F}_2$ и $^3\text{F}_4$, соответственно [4]. В спектрах возбуждения ФЛ присутствует узкая линия на 456 нм ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_2$) и полоса в диапазоне 260 – 360 нм (поглощением энергии возбуждения матрицей CaGa_2S_4 с передачей ионам Pr^{3+}). При повышении температуры от 10 К до 300 К интенсивность ФЛ на 494 нм падает не более чем на 54 % (рис. 1а, вставка, кривая 1). Зависимости интенсивностей ФЛ на 537 нм ($^3\text{P}_1 \rightarrow ^3\text{H}_5$, кривая 2) и 611 нм ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$, кривая 3) от температуры характеризуются резким спадом от 10 К до 120 К и ростом в интервале от 120 К до 300 К. Различия температурного тушения ФЛ на отдельных линиях вызваны изменениями в процессах безызлучательной релаксации с уровня $^3\text{H}_4$ на $^3\text{P}_1$, $^3\text{P}_0$ и $^1\text{D}_2$.

Спектр ФЛ $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ состоит из набора линий в красной области спектра с наиболее интенсивными на 612 нм и 615 нм (переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ в ионах Eu^{3+} [3]) (рис. 1б). Спектры возбуждения ФЛ линий на 587 нм, 612 нм и 700 нм схожи по структуре и состоят из полосы (250 – 300 нм) и серии линий на 363 нм, 393 нм и 466 нм (переходы $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$, $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ и $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$, соответственно). Интегральная интенсивность линии на 612 нм в интервале от 10 К до 300 К уменьшается на 50 % (рис. 1б, кривая 2). При температуре 10 К в спектре ФЛ обнаружено интенсивное свечение на длине волны 609 нм, подверженное значительному тушению на 85 % в диапазоне от

10 К до 300 К (рис. 1б, линия 1). Обнаружена исключительно высокая стабильность положения линий ФЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ в температурном диапазоне 10 – 300 К.

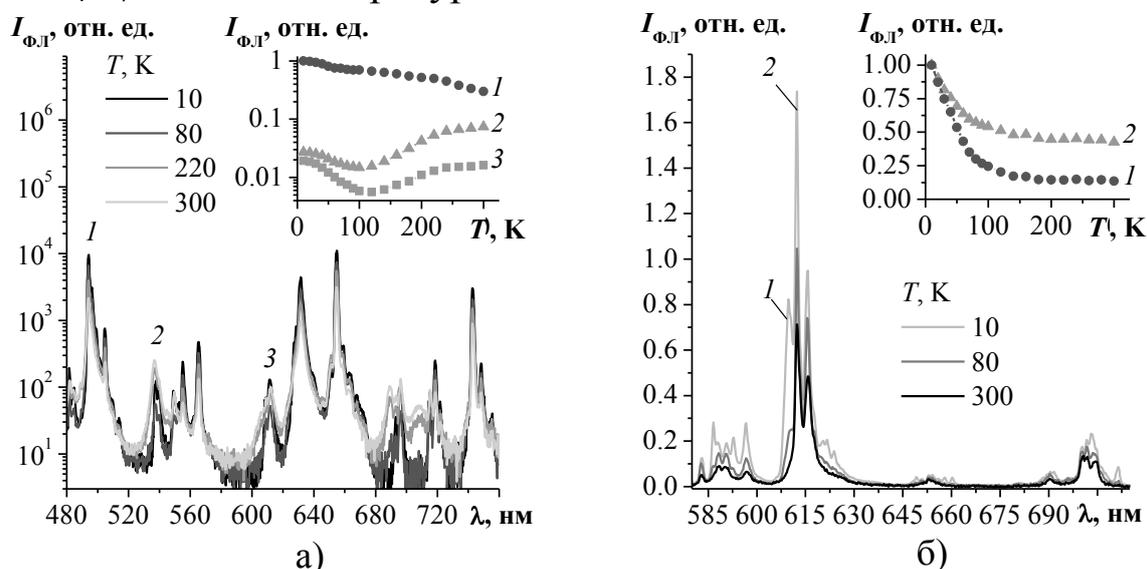


Рис. 1. Спектры ФЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ (а) и $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (б) при различных температурах в интервале 10 – 300 К и возбуждении на длинах волн 456 нм и 393 нм, соответственно, импульсным наносекундным излучением перестраиваемого $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -лазера. На вставках показаны зависимости интенсивности свечения линий от температуры

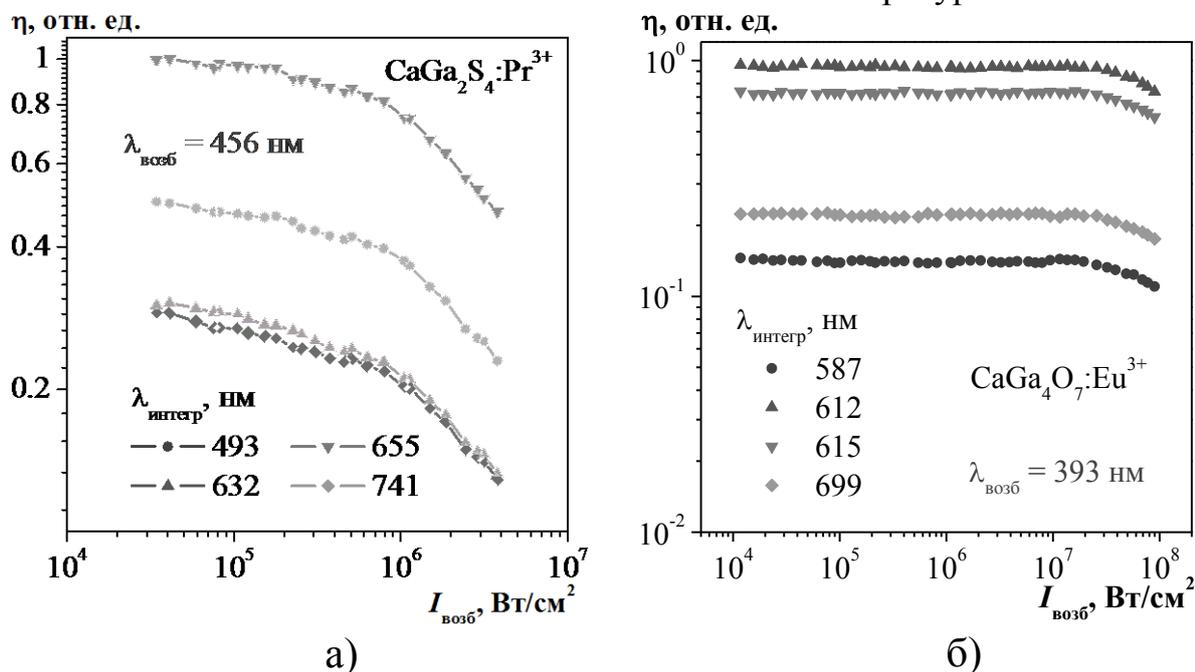


Рис. 2. Зависимости эффективностей свечения на выделенных линиях в спектрах ФЛ соединений $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ (а) и $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (б) от плотности мощности возбуждения на 456 нм и 393 нм, соответственно, импульсным наносекундным излучением перестраиваемого $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ -лазера при температуре 300 К.

Насыщение эффективности ФЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ заметно при уровнях возбуждения импульсным излучением выше 10^5 Вт/см^2 и $2 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$, соответственно (рис. 2). В интервале уровней накачки $10^4 - 10^8 \text{ Вт/см}^2$ обнаружена исключительная стабильность формы и положения спектров их ФЛ.

Постоянные затухания интенсивных линий ФЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ находятся в интервале 3.9 – 4.9 мкс и 1.12 – 1.29 мс, соответственно. С ростом уровня возбуждения формы кривых затухания ФЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ (рис. 3) и $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ (рис. 4) не меняются и происходит слабое сокращение времен затухания на 100 нс и 60 мкс, соответственно. Следовательно, падение эффективности ФЛ вызвано насыщением поглощения энергии возбуждения при импульсах возбуждения длительностью 10 нс.

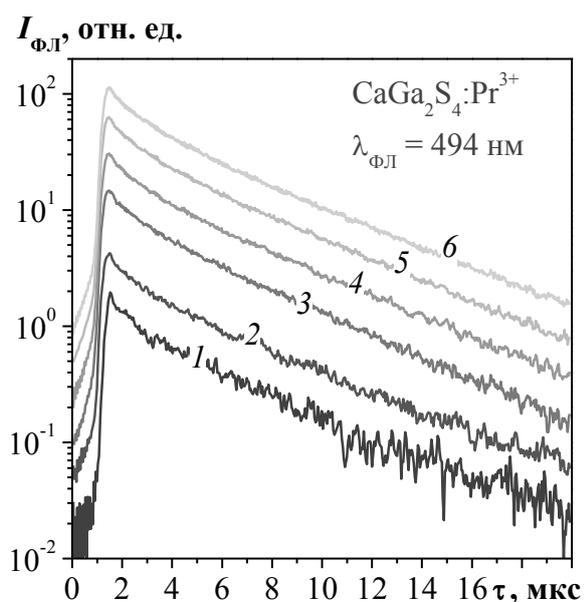


Рис. 3. Кинетики ФЛ $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ на 494 нм при уровнях возбуждения 23 (1), 64 (2), 257 (3), 582 (4), 1450 (5), 3650 (6) кВт/см^2 на 456 нм и 300 К.

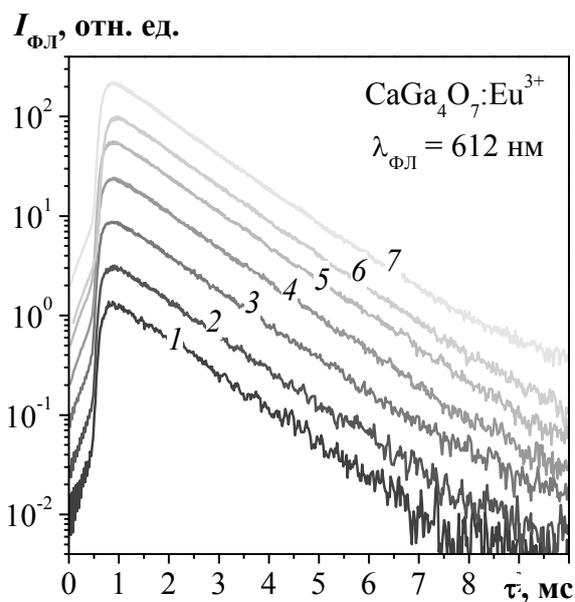


Рис. 4. Кинетики ФЛ $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ на 612 нм при уровнях возбуждения 1 (1), 13 (2), 28 (3), 38 (4), 49 (5), 63 (6) и 72 (7) МВт/см^2 на 393 нм и 300 К.

Приведенные ФЛ свойства $\text{CaGa}_2\text{S}_4:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{CaGa}_4\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ свидетельствуют о перспективности их использования в качестве люминофоров и активных сред лазеров. Усиление и генерация

света в них возможна при использовании излучения накачки с длительностью импульсов порядка времени затухания ФЛ.

Литература

1. P. A. Loiko, V. I. Dashkevich, S. N. Bagaev, V. A. Orlovich, A. S. Yasukevich, K. V. Yumashev, N. V. Kuleshov, E. B. Dunina, A. A. Kornienko, S. M. Vatnik and A. A. Pavlyuk *Laser Physics***23** p. 105811-105818 (2013)
2. T. Gün, P. Metz, G. Huber *Optics Letters***36** P. 1002-1004 (2011)
3. M. Puchalska, E. Zych *Journal of Luminescence***132** p. 2879–2884 (2012)
4. A. Anedda, C. M. Carbonaro, D. Chiriu, R. Corpino, M. Marceddu, P. C. Ricci, A. N. Georgobiani, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, S. A. Abushev, I. M. Tiginyanu *Physica Status Solidi (C)* **3** p. 2717-2721T (2006)

ИМПУЛЬСНАЯ ОТДАЧА ПРИ РАССЕЯНИИ СВЕТА БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКИМ КОНДЕНСАТОМ

Ю.А. Аветисян¹, Е.Д. Трифонов²

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

²*Российский государственный педагогический университет им.
А.И. Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48, телефон
(812)3144885, thphys@herzen.spb.ru*

It is shown that the solution of Maxwell-Schrödinger equations describing the laser light scattering from a Bose-Einstein condensate, permits to calculate the corrections of atomic recoil momenta.

Анализ взаимодействия электромагнитного поля с ультраохлажденными атомами продолжает оставаться актуальной областью исследований [1-3]. Важная роль импульсов

отдачи, приобретаемых атомами бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК) при рассеянии на них света, обсуждалась в работах [2, 3]. В эксперименте [4] было выполнено высокоточное измерение этих импульсов отдачи. Найденные отклонения от значений импульса фотона падающего поля интерпретировались авторами [4] как влияние показателя преломления БЭК.

В настоящей работе демонстрируется, что решение системы уравнений Максвелла-Шредингера, описывающих нелинейный процесс рассеяния лазерного света на бозе-эйнштейновском конденсате, позволяет непосредственно рассчитать импульсы отдачи атомов без привлечения концепции показателя преломления.

С этой целью, мы рассмотрели протяженный БЭК удлиненной формы: $L \gg D \sim \sqrt{S_{\perp}} \gg \lambda$, где L и D характерные продольный и поперечный размеры конденсата, S_{\perp} - площадь его поперечного сечения, λ - длина волны поля накачки интенсивности I , длительности T , осуществлявшейся вдоль конденсата. БЭК моделировался идеальным газом N двухуровневых атомов, взаимодействующих с двумя модами электромагнитного поля: полем накачки, отстроенным от частоты оптического перехода атома на величину Δ , и полем, рассеянным в обратном направлении. Напомним, что в такой модели атомы приобретают соответствующие импульсы, приближенно равные $\tilde{p}_m \approx \hbar km$, где $k=2\pi/\lambda$ – волновое число в вакууме, $m=0, \pm 2, \pm 4, \dots$ – целые числа.

Ниже приведены результаты моделирования при значениях параметров того же порядка, что и в эксперименте [5], а именно: $\lambda=780\text{нм}$, $\Delta=-1100$ МГц, $I=90$ мВт/см², $T=65$ мкс, $L \times D=200 \times 15\lambda$, $N=2 \times 10^6$ атомов рубидия с дипольным моментом перехода 2×10^{-29} Клм. Наш анализ был основан на решении полуклассических редуцированных уравнений Максвелла-Шредингера, детально представленных в работах [2, 3]. Результаты расчета средних значений импульсов отдачи атомов p_m в момент максимума рассеянного в обратном направлении поля ($T=22$ мкс) приведены в таблице:

m	-4	-2	0	2	4
\tilde{p}_m / \hbar	$-4k$	$-2k$	0	$2k$	$4k$
p_m / \hbar	$-4k(1+.003)$	$-2k(1+.004)$	$-0.001k$	$2k(1+.001)$	$4k(1+.001)$

Таким образом, показано, что решение системы уравнений Максвелла-Шредингера, описывающих, процесс рассеяния лазерного света на бозе-эйнштейновском конденсате, позволяет определить импульсы отдачи, которые для различных атомных облаков соответствуют разным значениям показателя преломления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-02-08369-А.

Литература

1. С.Ж. Zhu, et al. *Laser Phys.*, 24, 065402 (2014)
2. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, *УФН*, 185, 307 (2015)
3. Yu.A. Avetisyan, E.D. Trifonov, *Phys.Rev. A*, 88, 025601 (2013)
4. G.K. Campbell, et al. *Phys. Rev Lett.*, 94, 170403 (2005)
5. D. Schneble et al., *Science*, 300, 475 (2003)

АЛГОРИТМЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ, ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

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

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

An overview of developed by the authors numerical and analytical methods of calculation of temperature fields photoinduced in the medium with plasmon resonant nanoparticles is presented.

Детальный анализ эффектов, обусловленных локализацией электромагнитных полей в наноструктурированных объектах, принципиально важен для развития целого ряда приложений: в частности – в области современной биомедицины [1, 2] и электронного приборостроения [3, 4]. Необходимость прецизионного управления локальным полевым и сопутствующим термическим воздействием на различные объекты нано- и микрометрового размеров требует дальнейшего развития и уточнения соответствующих теоретических и экспериментальных методик диагностики интенсивности таких воздействий. В полной мере сохраняет актуальность разработка теоретических методов диагностики температурного поля, возникающего при облучении лазерным светом биоткани с плазмонно-резонансными наноразмерными частицами [1, 2]. Обсуждение численных и аналитических методов такой диагностики и составляет цель настоящей работы.

Среди численных подходов основное внимание уделено методу конечных элементов с применением программного комплекса COMSOL [5], зарекомендовавшего себя как эффективный инструмент решения нестационарного уравнения

теплопроводности в различных режимах лазерного облучения среды с плазмонно-резонансными наночастицами. Сказанное демонстрируется на примере обнаруженного теплового проявления поляризационного эффекта [6] (наблюдающегося при облучении золотых нанооболочек лазерными импульсами пикосекундной длительности и состоящего в формировании на их поверхности горячей зоны обрубевидной формы в плоскости, ортогональной вектору поляризации облучающего света); решении нестационарного уравнения теплопроводности для макроскопически усредненного температурного поля $\langle T \rangle$, индуцированного ансамблем наночастиц в областях сложной формы [7] и др.

Вместе с тем, расчет нестационарного температурного поля с учетом его мелкомасштабной неоднородности (температурных перепадов δT в пределах самих наночастиц и их окрестностей) для макроскопически большого числа наночастиц на основе известных численных методов оказывается затруднительным даже при использовании современных мощных вычислительных средств. В этой связи в работе рассмотрены численно-аналитические и аналитические методы, основанные на разработанном двухмасштабном подходе к решению поставленной задачи [7]. Обсуждается полученная таким способом оценка характерного значения температурных перепадов δT . Для наночастиц в виде однородных наносфер с коэффициентом теплопроводности, много большим этой величины для окружающей среды, она имеет наиболее простой вид

$$\frac{\delta T}{\langle T \rangle} \sim \frac{4}{\pi} \frac{1}{D^2 d N_0}, \quad (1)$$

где $\langle T \rangle$ - значение макроскопически усредненного температурного поля, которое, как правило, и измеряется в эксперименте, D – характерный размер облучаемой макрообласти, в которой локализованы наносферы диаметром d с концентрацией N_0 . Оценка (1) справедлива как для стационарного, так и квазистационарного режимов облучения

макрообласти, форма которой близка к сферической. В качестве примера в таблице приведена оценка (1) для характерных размеров облучаемой макрообласти D и концентрации наносфер N_0 при фиксированном значении их диаметра $d = 15$ нм:

Таблица

D [см]	1	1	1	0.1	0.1	0.1
N_0 [см ⁻³]	10^9	10^8	10^7	10^9	10^8	10^7
$\delta T / \langle T \rangle \sim$	10^{-3}	10^{-2}	0.1	0.1	1	10

Т.о., при уменьшении каждого из параметров D , N_0 , а также d температурный перепад δT , имеющий место при переходе от наночастицы к окружающей среде, нарастает и может значительно превышать средний уровень температуры $\langle T \rangle$.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект №14-15-00186).

Литература

1. V. V. Tuchin, Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis, 3rd ed., PM 254, SPIE Press, Bellingham, WA (2015)
2. A.N. Yakunin, Yu.A. Avetisyan, V.V. Tuchin, Journal of Biomedical Optics, 20, 051030 (2015)
3. Ю.В. Гуляев, Н.П. Абаньшин, Б.И. Горфинкель и др, Письма в ЖТФ, 39, Вып. 11, 63 (2013)
4. Г.Г. Акчурин, А.Н. Якунин, Н.П. Абаньшин, и др, Письма в ЖТФ, 39, Вып. 12, 8 (2013)
5. William B.J. Zimmerman, Multiphysics Modeling with Finite Element Methods (World Scientific Publishing Company, 2006)
6. Yu.A. Avetisyan, A.N. Yakunin, and V.V. Tuchin, J. Biophotonics, 5, 734 (2012)
7. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, Квант. электроника, 40, 1081 (2010)

ДИНАМИКА ЭВОЛЮЦИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ ХРОМА РАЗЛИЧНЫХ ВАЛЕНТНОСТЕЙ В МОНОКРИСТАЛЛАХ Cr:Mg₂SiO₄ В ПРОЦЕССЕ ИХ ДЛИТЕЛЬНОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА (ПО ДАННЫМ ОПТИЧЕСКОЙ АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ)

К.А.Субботин, О.Н.Лис, Д.А.Лис, Е.В.Жариков, В.В.Славкина
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991
Россия, Москва, ул. Вавилова д. 38, тел. 7(916)295-84-40
soubbot@lsk.gpi.ru

Методом оптической абсорбционной спектроскопии в поляризованном свете исследована динамика эволюции концентраций разновалентных форм хрома в монокристаллах хром-форстерита в процессе их длительного многостадийного окислительного отжига при различных температурах. Обсуждаются закономерности, обнаруженные для кристаллов, выращенных в различных атмосферах, а также дополнительно легированных различными оптически неактивными ионами (Bi, Li, Al, Sc).

The series of multistage prolonged oxidizing annealing of chromium-doped forsterite single crystals at different temperatures were performed. The evolution dynamics for the concentrations of chromium ions in different oxidation states have been investigated by polarized optical absorption spectroscopy. The novel-observed regularities for the crystals grown in different atmospheres, as well as for the ones co-doped by different optically inactive ions (Bi, Li, Al, Sc) are discussed.

Введение

В настоящее время наблюдается активное развитие и распространение информационных технологий и цифровых телекоммуникаций, в связи с чем возникает необходимость резкого увеличения пропускной способности оптоволоконных линий связи. Одним из путей достижения этой цели является

освоение спектрального диапазона 1200-1350 нм, так называемого второго телекоммуникационного окна.

Одним из немногих известных видов источников когерентного излучения этого диапазона являются лазеры на кристаллах хром-форстерита $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$. Они обладают перестройкой длины волны излучения в широком диапазоне, охватывающем всю указанную спектральную область. Также они способны генерировать лазерные импульсы фемтосекундной длительности в режиме синхронизации мод.

Важнейшим недостатком этого кристалла являются низкие концентрации ионов Cr^{4+} , достижимые при получении кристаллов по стандартной методике (выращивание методом Чохральского в слабо-окислительной атмосфере из собственного стехиометрического расплава). Следствием этого являются низкие коэффициенты усиления активной среды, а также поглощения излучения накачки (обычно $1\div 2 \text{ см}^{-1}$ в районе 1 мкм). Это ограничивает эффективность лазера и приводит к необходимости использования лазерных элементов значительной длины.

Следует отметить, что помимо Cr^{4+} хром входит в кристалл форстерита и в других валентных формах, обычно Cr^{3+} и Cr^{2+} . При выращивании хром-форстерита в стандартных условиях абсолютно доминирующей валентной формой хрома кристалле является Cr^{3+} . Доля же ионов Cr^{4+} составляет, по различным оценкам, всего-лишь от 3 до 10%. На протяжении всех 90-х гг. XX в. и начала XXI в. шла активная, но почти безуспешная борьба за увеличение этой доли.

Основные усилия были сконцентрированы либо на увеличении концентрации хрома, вводимого в шихту [1-6 и др.], либо на выращивании кристаллов в различных атмосферах [1-3, 7-10 и др.], в том числе сильноокислительных (парциальное давление кислорода в ростовой атмосфере $P(\text{O}_2)$ доходило до 0,4 МПа). Делались также попытки введения хрома в шихту в более окисленной форме, чем Cr_2O_3 [11].

Выяснилось, что предельные концентрации хрома (суммарно, по всем валентным состояниям), которые удается напрямую ввести в кристалл без заметного ущерба его оптическому

качеству, составляет всего-лишь 0,1 вес.%. При этом коэффициент оптического поглощения ионов Cr^{4+} в районе 1 мкм не превышает $3,5 \text{ см}^{-1}$.

Было также показано, что зависимость коэффициента вхождения Cr^{4+} в Mg_2SiO_4 от $P(\text{O}_2)$ проходит через максимум при весьма невысоких значениях $P(\text{O}_2)$ ($\sim 10^4$ Па). При этом введение хрома в шихту в высоко-окисленных формах не оказывает заметного влияния на конечное соотношение разновалентных форм хрома в форстерите. Неудачными оказались также попытки повысить концентрацию Cr^{4+} в кристаллах хром-форстерита путем облучения образцов различными видами ионизирующих излучений [12-15 и др.].

Имеется несколько работ [11, 16] посвящены влиянию на хром-форстерит ионов алюминия, дополнительно вводимых в состав кристалла. К сожалению, эти исследования выполнены на единичных, случайных образцах, их результаты противоречивы и нуждаются в уточнении.

Наконец, имеется две работы по исследованию влияния окислительного отжига кристаллов хром-форстерита на концентрацию разновалентных форм хрома и спектрально-абсорбционные свойства образцов [3, 17]. Ионы Cr^{3+} и Cr^{4+} в форстерите локализуются в различных подрешетках, первый – в октаэдрических позициях, в подрешетке Mg^{2+} , второй – в тетраэдрических позициях, в подрешетке Si^{4+} . Таким образом, превращение Cr^{3+} в Cr^{4+} в кристаллах хром-форстерита при окислительном отжиге образцов должно сопровождаться диффузией хрома из октаэдрических в тетраэдрические позиции. Очевидно, что такой процесс будет идти с трудом, очень медленно и только при достаточно высоких температурах. Тем не менее, результаты работ [3, 17] показывают, что некоторого увеличения концентрации Cr^{4+} с помощью такого отжига добиться можно. К сожалению, авторы этих работ «остановились на пол-пути» и не довели работу до результатов, которые представляли бы серьезный практический интерес.

Методика эксперимента

Кристаллы выращивались методом Чохральского. Фактическое содержание кислорода в ростовой камере

измерялось в режиме реального времени с помощью газоанализатора АКПМ-01.

Содержание хрома и дополнительных легирующих примесей в выращенных кристаллах измеряли методом рентгеноспектрального микроанализа. Образцы для исследований изготавливались в виде монокристаллических ортогональных параллелепипедов с полиро-ванными гранями, перпендикулярными кристаллографическим осям.

Многостадийные отжиги кристаллов проводились на воздухе при температурах 1000 и 1300 °С в фехрелевой и хромит-лантановой печи, соответственно. Продолжительность каждой стадии отжига составляла 10 суток. После завершения каждой стадии отжига (а также до отжигов) образцы анализировались на предмет соотношения разновалентных форм хрома путем измерения поляризованных спектров оптического поглощения в диапазоне длин волн, от 220 до 2000 нм, в котором находятся характерные полосы поглощения всех основных валентных форм хрома.

Все эти полосы достаточно широки и сильно перекрываются друг с другом. Корректно разделить вклады отдельных элементарных полос удается только путем аппроксимации экспериментального спектра суммой элементарных гауссиан. Количество, положения максимумов и полуширины элементарных гауссиан были взяты из литературных данных и оставались неизменными для всех спектров всех образцов, а варьировались только амплитуды гауссиан.

Результаты

В рамках работы были отслежены динамики изменения соотношения концентраций разновалентных форм хрома в монокристаллах хром-форстерита, выращенных в стандартной слабо-окислительной ($P(O_2) \sim 10^3$ Па) и в квази-инертной ($P(O_2) = 20$ Па) атмосферах, а также в кристаллах, дополнительно легированных ионами висмута, в процессе их длительного высокотемпературного окислительного отжига. Показано, что такой отжиг приводит к весьма значительным изменениям, которые, впрочем, сравнительно быстро выходят на насыщение.

Кроме того, проведен тщательный сравнительный анализ

спектров поглощения кристаллов хром-форстерита, выращенных в сильно окислительной атмосфере ($P(O_2) = 12$ кПа), а также кристаллов, дополнительно легированных ионами лития, скандия и алюминия (наряду с кристаллами, подвергнутыми серии отжигов). В докладе обсуждается целый ряд закономерностей, впервые обнаруженных в рамках проведенных исследований и не упоминавшихся ранее в литературе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-02-07621)

Литература

1. E.V. Zharikov, et. al., - Acta Physica Polonica A, Vol. 124 (2013) No. 2, p. 274-285
2. В.Б.Дудникова с соавт., – ДАН 2004, т. 394, № 4, с. 494-497
3. Y.Yamaguchi, et.al., - J. Crystal Growth 128, 996 (1993)
4. I.T.McKinnie, R.I.Choe.- Opt. Quantum Electron. 29, 605 (1997)
5. T.Fudjii, et.al., OSA Proc. ASSL, 1995, v. 24, p. 474
6. T.J.Carrig, C.R.Pollock.- IEEE J. Quant. Electron. 29, 2835 (1993)
7. Д.А. Ахметзянов с соавт., - ФТТ, 2013, т. 55, вып. 3, с. 471-478
8. M.Higuchi, et. al.- J. Crystal Growth 1995, v. 148, p. 140-147
9. J.L.Mass, , et. al. - J.Crystal Growth 1996, v. 165, p. 250-257
10. Sugimoto A., et. al. - Phys. Chem. Miner., 24, 333 (1997)
11. J.L.Mass, et. al.- Chem. Mater. v. 7, No. 5, (1995) p. 1008 - 1014
12. К.А.Субботин и др., - Опт. и Спект., 2012, т. 112, с. 588–596.
13. Д.А. Ахметзянов с соавт., - ФТТ, 2013, т. 55, № 9, с.1778-1783
14. Kosmala M., et. al.- ЖПС. 1995. Т. 62. № 4. С. 164.
15. Kaczmarek S.M., et. al.- Cryst. Res. Technol. 2006. v.41. №1. p.41
16. E.G.Behrens, et. al.- IEEE J. Quant. Electr. v.27, iss. 8, p. 2042 – 2049 (1991)
17. W.Chen, G.Boulon.- Optical Materials 24 (2003) 163–168

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ИНФРАКРАСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛУМЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА В ОБЛАСТИ ПЛАЗМЕННОЙ ЧАСТОТЫ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

А.С.Мальцев

НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, asmaltsevua@yandex.ru

Проведено экспериментальное исследование спектров плазменного отражения пленок висмута на ориентирующих подложках из слюды, так что пленка состоит из кристаллитов, для которых ось симметрии C_3 перпендикулярна подложке и при нормальном падении луча на поверхность пленки диэлектрическая проницаемость пленки $\varepsilon = \varepsilon_{\perp}$.

Спектры отражения получены при комнатной температуре с использованием модернизированного ИК-Фурье-спектрометра ФСМ-1202 в диапазоне $150\text{-}600\text{ см}^{-1}$.

Спектры отражения монокристалла висмута, пленок висмута толщиной 300 и 400 нм на подложках из слюды приведены на рисунке. Для сравнения результатов в этом же диапазоне приведены спектры отражения слюдяной подложки при отсутствии пленки.

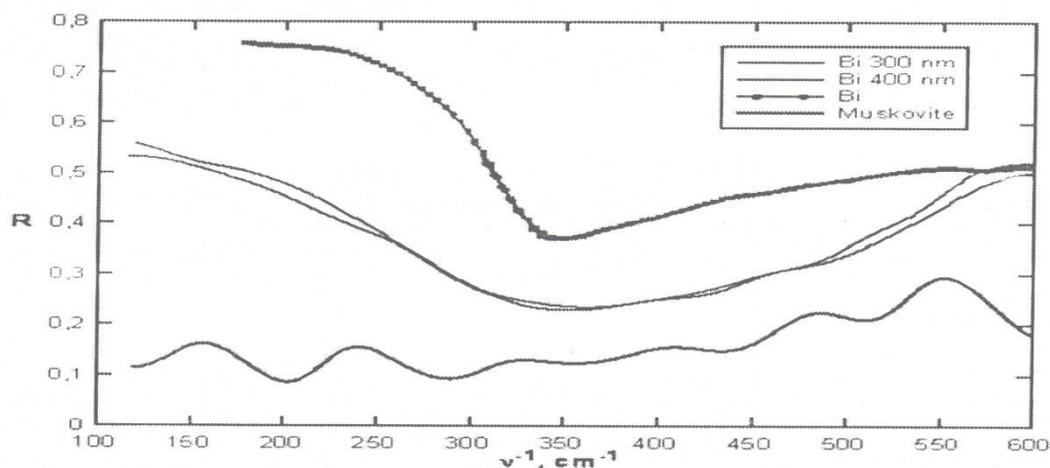


Рис. 1. Спектры отражения монокристаллов висмута, пленок висмута и слюды

Спектры отражения монокристаллов висмута совпадают с имеющимися экспериментальными данными полученными автором работы [1] и литературными данными и хорошо согласуются с результатами моделирования на основе теории Друде-Лоренца, что подтверждает применимость теории свободных электронов к описанию спектров отражения кристаллов висмута в окрестности плазменных частот (плазменного отражения).

Особенностью спектров отражения пленок является их зеркальный характер и внешний вид, типичный для спектров плазменного отражения.

Зеркальное отражение тонких пленок висмута можно объяснить крайне малым числом электронов проводимости в этом полуметалле (примерно 10^{-5} на атом). Зеркальное отражение волн требует, чтобы шероховатости поверхности были малы по сравнению с длиной волны. В типичных металлах длина волны де-Бройля для электронов на поверхности Ферми $\lambda_0 = 2\pi/k_0$ порядка величины одного межатомного расстояния. Следовательно, даже самое тщательное приготовление макроскопически «плоской поверхности» оказывается неудовлетворительным в свете столь жесткого требования. В полуметалле висмуте величина k_0 мала и λ_0 составляет несколько сотен межатомных расстояний.

Необходимо отметить, в спектрах пленок частотное положение плазменного минимума существенно не изменяется, что обусловлено таким же значением концентрации носителей заряда в пленках висмута, как и в массивном образце. Плазменный минимум в пленках по сравнению с монокристаллами оказывается более размытым, что обусловлено более высоким электрическим сопротивлением и меньшим эффективным временем релаксации носителей заряда в пленках $\tau_{эфф}$ [2]. Это можно интерпретировать просто в терминах уменьшения средней длины свободного пробега вследствие рассеяния на поверхности. Если предположить, что рассеяние на поверхности и релаксационные механизмы в объеме статистически независимы, то можно написать

$\frac{1}{l_{\text{эфф}}} = \frac{1}{l} + \frac{1}{l_s}$, где l и l_s - средние длины свободного пробега при рассеянии в объеме и на поверхности. Если мы, далее, положим, что $l_s \ll d$ (d – толщина пленки), то можно рассчитать удельное сопротивление пленки, вспомнив [3], что $\rho = \frac{m^*}{n_0 e^2 \tau_{\text{эфф}}} = \frac{m^* v_F}{n_0 e^2 l_{\text{эфф}}}$, где v_F – скорость Ферми, m^* - эффективная масса носителей заряда, n_0 - их концентрация.

Кроме того, как видно из рисунка, во всем измеренном диапазоне длин волн коэффициент отражения пленок висмута меньше, чем монокристалла, но приближается к нему в области коротких волн, что указывает на то, что высокочастотная диэлектрическая проницаемость пленки близка к ее значению для массивного кристалла при комнатных температурах.

Различие коэффициентов отражения пленки и монокристалла, сравнение коэффициентов отражения пленок и подложки из слюды позволяет сделать вывод о влиянии толщины пленки на величину коэффициента отражения. Для количественного описания данного размерного эффекта требуются дополнительные исследования как коэффициентов отражения, так и коэффициентов пропускания пленок.

Таким образом, исследование спектров отражения пленок висмута в области плазменных частот может представлять собой эффективный метод изучения проявления размерных эффектов в процессах взаимодействия электромагнитного излучения с низкоразмерными структурами на основе полуметаллов типа висмута.

Литература

1. Мальцев А.С., Демидов Е.В., Басов А.В., Панков К.В. Спектры отражения кристаллов и пленок полуметаллов на основе висмута в области плазменной частоты. Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Физика. 2010, Т.135, с.44-53
2. Комаров В.А., Климантов М.М., Логунцова М.М., Пылина С.Н., Демидов Е.В. Кинетические явления и структура пленок висмута. Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Физика. 2006, №6(15), с. 131-143

3. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М., Наука, 1978, 615 с.

ЯВЛЕНИЕ ДВОЙНОГО ЛУЧЕОТРАЖЕНИЯ СПЕКТРОВ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ ТИПА ВИСМУТА

А.С. Мальцев

НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, asmaltseva@yandex.ru

Приведены новые результаты, относящиеся к анизотропии плазменного отражения кристаллов типа висмута и их сплавов с сурьмой.

Кристаллы типа висмута, принадлежащие ромбоэдрической сингонии, относятся к оптически одноосным кристаллам [1], в которых ось C_3 является оптической осью. Характер спектров отражения определяется тензором диэлектрической проницаемости, углом падения, ориентацией волнового вектора \bar{k} и вектора поляризации \bar{e} относительно кристаллографических осей C_1, C_2, C_3 , а так же зависит от типа и количества легирующих примесей, температуры.

Рассмотрим случаи, когда волновой вектор параллелен нормали к плоскости отражения и одной из осей C_1, C_2, C_3 .

При $\bar{k} \parallel C_3$ спектры отражения неполяризованного излучения и излучения любой поляризации идентичны [2]. Поэтому, обычно, в этом случае измеряют спектры $R(\omega)$ неполяризованного излучения.

Спектр отражения поляризованного излучения от плоскости, содержащей ось C_3 кристалла типа висмута, при $\bar{k} \perp C_3, \bar{k} \parallel C_1, \bar{E} \perp C_3$ приведен на рис. 1. Здесь же пунктирной линией представлен спектр отражения неполяризованного излучения от плоскости скола (111) при $\bar{k} \parallel C_3, \bar{E} \perp C_3$. Этот спектр остается таким же для любой поляризации и для плоско поляризованного излучения не изменяется при повороте плоскости поляризации вокруг оси C_3 .

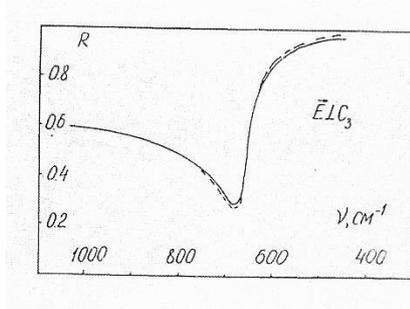


Рис. 1

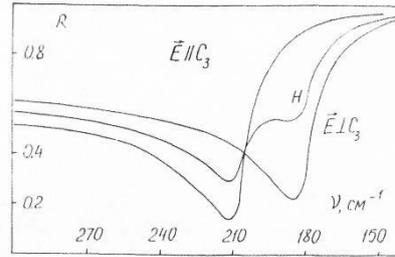


Рис. 2

Спектры отражения линейно поляризованного излучения от плоскости кристалла висмута, содержащей оси C_1, C_3 или C_2, C_3 , т. е. при $\bar{k} \perp C_3$, $\bar{E} \parallel C_3$, и $\bar{E} \perp C_3$, приведены на рис. 2. Спектры характеризуются ярко выраженной анизотропией и различием частот минимума коэффициента отражения $\omega_{\perp}^{\min} \neq \omega_{\parallel}^{\min}$, в связи с чем анизотропия коэффициента отражения сильно зависит от частоты. При $\omega \ll \omega_p$ (R_{\parallel}/R_{\perp}) ≈ 1 , при $\omega \gg \omega_p$ анизотропия коэффициента отражения определяется анизотропией высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_{∞} и не сильно отличается от единицы. Наибольшая анизотропия и наибольшее её изменение приходится на интервал частот в области плазменных минимумов спектров отражения R_{\parallel} и R_{\perp} . При $\bar{k} \perp C_3$ и повороте плоскости колебаний вектора \bar{E} на угол φ относительно направления оси C_3 , $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$, спектр плавно переходит от R_{\parallel} к R_{\perp} . Для произвольного угла φ , в интервале $0 \leq \varphi \leq 90^\circ$, коэффициент отражения описывается соотношением:

$$R(\varphi) = (R_{\parallel})\cos^2\varphi + (R_{\perp})\sin^2\varphi \quad (1)$$

При $\varphi = 45^\circ$

$$R = (1/2)(R_{\parallel} + R_{\perp}). \quad (2)$$

Для неполяризованного излучения при усреднении по всевозможным углам поляризации получим:

$$R = (R_{\parallel})\langle \cos^2\varphi \rangle + (R_{\perp})\langle \sin^2\varphi \rangle = (1/2)(R_{\parallel} + R_{\perp}), \quad (3)$$

так что спектры линейно поляризованного при $\varphi = 45^\circ$ и неполяризованного излучения совпадают, и экспериментальные результаты по ним изображаются одной кривой (H) на рис. 2. Эти спектры имеют два минимума, положение которых совпадает с положением минимумов R_{\parallel} и R_{\perp} , в которых отраженное излучение имеет преимущественную поляризацию $\bar{E} \perp C_3$ при минимуме R_{\parallel} и $\bar{E} \parallel C_3$ при минимуме R_{\perp} .

Экспериментальная проверка соотношений (1)-(3) включала также измерение спектров отражения при $\bar{k} \perp C_3$, $\bar{E} \parallel C_3$, $\bar{E} \perp C_3$, вычисление $R = (1/2)(R_{\parallel} + R_{\perp})$ и сравнение со спектром отражения неполяризованного излучения. Результаты для кристалла легированного теллуром висмута приведены на рис. 3. Видно, что полностью совпадают спектр неполяризованного излучения, кривая 1, и представленные точками результаты вычисления $R = (1/2)(R_{\parallel} + R_{\perp})$ по спектрам R_{\parallel} и R_{\perp} , кривые 2 и 3.

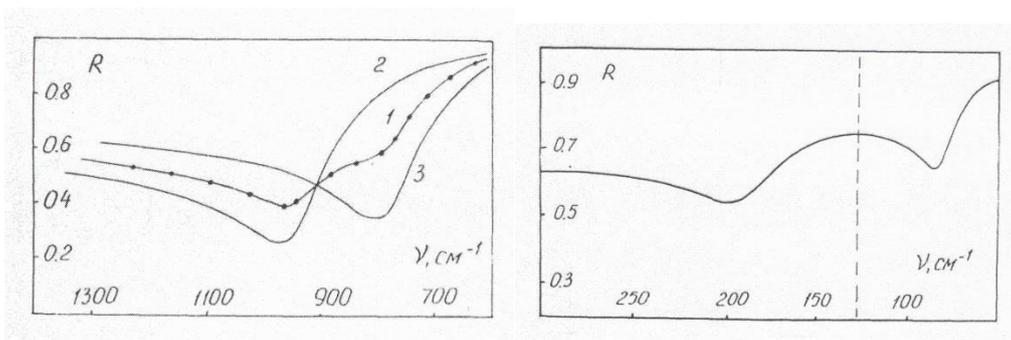


Рис. 3

Рис. 4

Важное значение имеет тот факт, что изменяя тип примеси, уровень легирования и температуру можно получить три ситуации: а) $\omega_p^{\perp} > \omega_p^{\parallel}$ б) $\omega_p^{\perp} \approx \omega_p^{\parallel}$ в) $\omega_p^{\perp} < \omega_p^{\parallel}$. Переход от ситуации а) к ситуации б) назван нами явлением инверсии плазменных минимумов. При большой разности плазменных частот ω_p^{\perp} и ω_p^{\parallel} спектр отражения неполяризованного излучения имеет два четко выраженных минимума, рис. 4. В области минимумов кристалл представляет собой отражательный поляризатор $E \perp C_3$ при минимуме R_{\parallel} и $\bar{E} \parallel C_3$ при минимуме R_{\perp} , который поляризует излучение при его нормальном падении в отличие от эффекта Брюстера - поляризации излучения при отражении от поверхности под определенным углом Брюстера [1].

Примеры спектров отражения поляризованного излучения монокристаллами висмута при $\bar{k} \perp C_3$, $\bar{E} \parallel C_3$, и $\bar{k} \perp C_3$, $\bar{E} \perp C_3$ приведены на рис. 5, 6. Спектры отражения неполяризованного излучения при $\bar{k} \parallel C_3$, $\bar{E} \perp C_3$ совпадают со спектрами $\bar{k} \perp C_3$, $\bar{E} \perp C_3$.

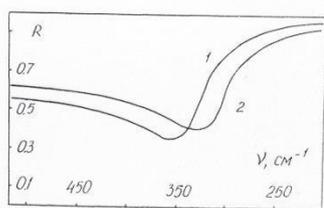


Рис.5

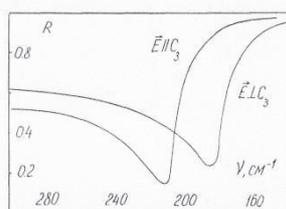


Рис.6

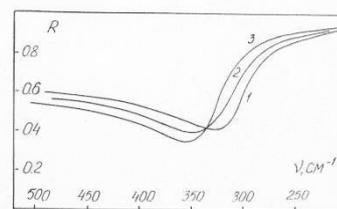


Рис.7

Представленные на рис. 1-6 результаты показывают, что изучение анизотропии спектров отражения может быть выполнено с применением только неполяризованного излучения, так как спектр R_{\perp} может быть получен при отражении неполяризованного излучения от плоскости (111) кристалла типа висмута при $\bar{k} \parallel C_3$, а спектр R_{\parallel} вычислен - как разность между удвоенными значениями коэффициента отражения неполяризованного излучения R при $\bar{k} \perp C_3$ и R_{\perp} :

$$R_{\parallel} = 2R - R_{\perp}. \quad (4)$$

Проверка соотношения (4) для спектров, представленных на рис. 1 - 6, полностью подтвердила такую возможность. Однако в случае близко расположенных плазменных минимумов два минимума четко не разделяются в экспериментальном спектре, рис. 7, и измерение спектров в поляризованном излучении является более надежным. Поэтому в данной работе все основные измерения спектров отражения кристаллов типа висмута были выполнены в поляризованном излучении.

Научный интерес представляет то, что анизотропия спектров отражения получена при взаимодействии электромагнитного излучения с плазмой свободных носителей заряда анизотропного кристалла. Спектры отражения неполяризованного излучения, с двумя минимумами в области плазменных частот, при направлении волнового вектора перпендикулярно оптической оси анизотропного кристалла в данной работе получены впервые [2]. Это явление можно назвать «двойным лучеотражением» по аналогии с известным явлением двойного лучепреломления анизотропного кристалла. Существенно новым является то, что в наблюдаемом случае «двойное лучеотражение» обусловлено взаимодействием с анизотропной плазмой свободных носителей заряда в твердом теле, которая выступает как анализатор квантового состояния поляризации фотонов, разделяя их поток на два пучка со взаимно перпендикулярной поляризацией.

Поэтому вид спектров отражения неполяризованного излучения при $\bar{k} \perp C_3$, а также спектров линейно поляризованного излучения при произвольном значении угла между вектором электрического поля и осью C_3 кристалла, $0 < \varphi < 90^\circ$, показывает, что эти спектры невозможно характеризовать единой (усредненной) плазменной

частотой с некоторой усредненной оптической эффективной массой [2]. Это необходимо отметить, так как большое число исследований выполнено на макроскопически изотропных кристаллах типа Ge, Si, A_3B^5 [3], для которых оптическая эффективная масса носителей заряда зоны проводимости для произвольной ориентации векторов \bar{k} и \bar{E} относительно кристаллографических осей определяется как

$$(1/m^*) = ((1/m_{11}) + (1/m_{22}) + (1/m_{33})), \quad (5)$$

где m_{ii} - компоненты тензора эффективной массы в осях квазиэллипсоидальной изоэнергетической поверхности. Выражение (5) часто используется как общее определение оптической эффективной массы [4] без указания ограничений на его применимость только для изотропных кристаллов.

Выводы

1. Спектры отражения кристаллами типа висмута излучения при нормальном падении и $\bar{k} \parallel C_3$, неполяризованного или имеющего любую поляризацию, идентичны и связаны с плазменной частотой ω_{\perp} .
2. При $\bar{k} \perp C_3$ спектры отражения кристаллов типа висмута различны для $\bar{E} \parallel C_3$, $\bar{E} \perp C_3$ и характеризуются различными плазменными частотами ω_{\parallel} и ω_{\perp} .
3. При $\bar{k} \perp C_3$ и повороте плоскости поляризации излучения от $\bar{E} \parallel C_3$ к $\bar{E} \perp C_3$ спектр отражения плавно модифицируется от R_{\parallel} к R_{\perp} , представляя собой при каждом значении угла поворота результат суперпозиции этих спектров, $R = (1/2)(R_{\parallel} + R_{\perp})$ и не характеризуется одним усредненным значением плазменной частоты и связанной с ней оптической эффективной массы, а двумя компонентами анизотропной плазменной частоты и эффективной массы.
4. При $\bar{k} \perp C_3$ и ориентации плоскости поляризации под углом 45° к оси C_3 спектр отражения совпадает со спектром отражения неполяризованного излучения и содержит два плазменных минимума, в области которых отраженное излучение оказывается преимущественно поляризованным $\bar{E} \parallel C_3$ при ω_{\perp} и $\bar{E} \perp C_3$ при ω_{\parallel} .
5. Впервые обнаруженные особенности спектров отражения, представленные в выводах 3 и 4, можно определить как явление «двойного лучеотражения» анизотропных кристаллов.

Литература

1. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973, 720 с.
2. Мальцев А.С., Грабов В.М., Кухарский А.А. Оптика спектроскопия, 1985, Т.58, В.4, С. 927-929
3. Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений элементов 3 и 5 групп. М. : Мир, 1967, 477 с.
4. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М., 1977, 368 с.

ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В УЗКОЩЕЛЕВЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ – ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПО ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ КРАЯ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

А.С.Мальцев

НИИ физики ЮФУ, Ростов-на-Дону, asmaltsevua@yandex.ru

Хорошо известно, что спектры так называемого плазменного отражения узкощелевых сегнетоэлектриков-полупроводников (иногда называемыми полупроводниковыми ферроэлектриками) типа $Pb_{1-x}Sn_xTe$ [1] весьма существенно изменяются с температурой, что свидетельствует о заметной зависимости от этого параметра частоты плазменных колебаний свободных носителей заряда ω_p . Последняя определяется, согласно равенству

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_v \epsilon_\infty m^*}} \quad (1)$$

в котором N - концентрация свободных носителей, e - заряд электрона, m^* - эффективная масса носителей, ϵ_v - электрическая постоянная вакуума, ϵ_∞ - относительная высокочастотная диэлектрическая проницаемость вещества (если плазменная частота лежит выше резонансной полосы решеточных колебаний).

Объяснение этого эффекта может быть двояким. Так, по мнению авторов [1], изменение формы спектров с понижением (повышением) температуры подтверждает наличие двух валентных зон, энергетический интервал между которыми с уменьшением температуры увеличивается. Поэтому при температуре жидкого азота наблюдается спектр, обусловленный только одним сортом свободных носителей заряда (легкими дырками), вследствие чего эффективная масса уменьшается, а плазменная частота возрастает.

Однако, как это видно из (1), изменение плазменной частоты может происходить из-за наличия температурной зависимости. В этом случае эффект будет определен вариацией диэлектрических свойств исследуемого материала, которые могут быть связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом.

Для проверки последнего утверждения был тщательно исследован характер изменения с температурой спектров отражения неполяризованного инфракрасного излучения в области края плазменного отражения сегнетоэлектрика-полупроводника $Pb_{1-x}Sn_xTe$ для образцов с $x=0.2$ и $x=0.4$. Регистрировались спектры нормального зеркального отражения на Фурье-спектрометре фирмы Брукер IFS-113V и модернизированном Фурье-спектрометре ЛАФС-1000 в диапазоне волновых чисел $200-4000\text{см}^{-1}$. Специальный криостат позволял плавно изменять температуру от 80 до 300 К. Для образцов обоих составов характер изменения спектров с температурой был однотипен, и для образца с $x=0.4$ они показаны на рис. 1.

Как видно из рисунка, по мере понижения температуры спектры смещаются в коротковолновую сторону, что говорит о возрастании плазменной частоты, и становятся глубже в районе минимума, что свидетельствует о возрастании подвижности носителей (т.е. росте их времени релаксации τ). Поскольку концентрация свободных носителей N для всех образцов составляла величину порядка 10^{19}см^{-3} , то ω_p^2 и ω_l^2 (частоты продольных колебаний кристаллической решетки), и при дисперсионном анализе этих спектров [2] можно использовать классическую диэлектрическую функцию Друде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + j\tau^{-1})} \right) \quad (2)$$

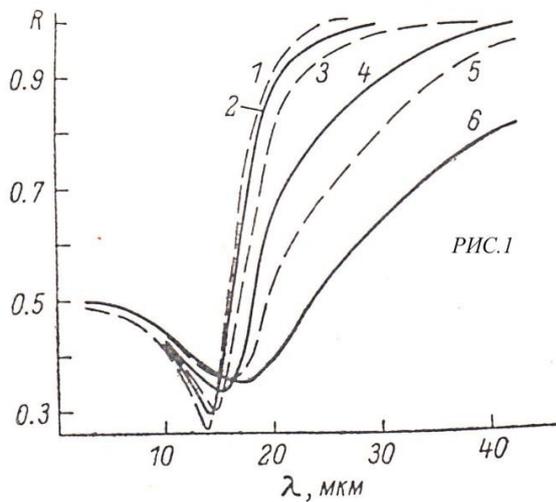


Рис.1. Спектральные зависимости коэффициента зеркального отражения при нормальном падении излучения для образца $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$ при различных температурах: 1- 81.5К, 2- 110К, 3- 150К, 4-200К, 5- 250К, 6- 300К

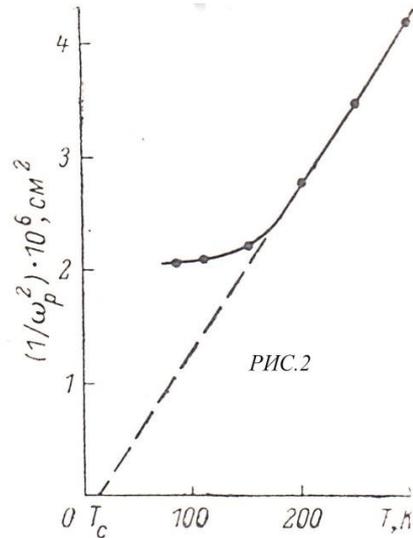


Рис.2. Температурная зависимость функции $1/\omega_p^2$ для образца $\text{Pb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{Te}$.

Определенные в результате этого значения $\bullet_p = 2\Box c/\diamond_p$ и подвижности носителей на оптических частотах $\bigcirc_{\text{opt}} = e \diamond/m^*$ приведены в таблице.

Таблица экспериментальных результатов для образца с $x=0.4$			
$N, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$T, \text{ К}$	$\bullet_p, \text{ МКМ}$	$\bigcirc_{\text{opt}}, \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$
1.05	81.5	14.4	660
1.05	110	14.5	510
1.05	150	14.8	420
1.05	200	16.7	250
1.05	250	18.7	210
1.05	300	20.5	180

Поскольку газ дырок при указанной концентрации сильно вырожден, то последняя и не изменяется заметно с температурой, в то время как подвижность свободных носителей при понижении температуры от 300 до 80 К возрастает в 3.5 раза. Последнее обстоятельство, по видимому, связано с изменением

электронных спектров и механизмов релаксации носителей заряда с температурой.

Если допустить, что температурная зависимость плазменной частоты определяется, в основном, изменением высокочастотной диэлектрической проницаемости и построить эту зависимость в виде $\varepsilon_{\infty}(T) \sim 1/\omega_p^2$, как это показано на рис. 2, то при этом выявляются некоторые важные и любопытные обстоятельства.

Так, для температур выше температуры Дебая (которая для образцов данного состава имеет значение [3] около 130 К), наблюдается линейная зависимость построенной величины, напоминающая закон Кюри-Вейсса изменения диэлектрической восприимчивости сегнетоэлектриков [4]. При этом экстраполяция зависимости до пересечения с осью температур дает величину, близкую к температуре фазового перехода для образцов с $x=0.4$ и указанной концентрации свободных носителей [5]. С другой стороны, при температурах, меньших температуры Дебая, заметно существенное ослабление температурной зависимости и стремление ее к постоянной величине.

Кроме того, наблюдаемое уменьшение коэффициента отражения $R(\omega) = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right)^2$, в области коротких длин волн с понижением температуры (рис.1), является самостоятельным и независимым подтверждением уменьшения при этом высокочастотной диэлектрической проницаемости, что вытекает из равенства (2).

Таким образом, выше предлагаемое отличное от общепринятого объяснение характера изменения с температурой спектров плазменного отражения узкощелевых сегнетоэлектриков-полупроводников дает новый метод исследования фазовых переходов в этих веществах.

Литература

1. Несмелова И.М., Барышев Н.С., Харионовский Ю.С., Ахмедова Ж.И., Кошелева В.И. ФТП, 1975, Т. 9, с. 991
2. Кухарский А.А., Мальцев А.С., Насыбулин Р.А. ФТТ, 1983, Т. 25, с. 3492

3. Николаев И.Н., Шотов А.П., Волков А.Ф., Марьин В.П. Письма вЖЭТФ, 1975, Т.21, с.144
4. Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики-полупроводники. М., Наука, 1976, 408 с.
5. Такаока S., Murase K. Phys. Rev. B, 1979, V.20, P.2823

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

*М.Н. Маякова¹, П.П. Федоров¹, С.В. Кузнецов¹, Р.Г. Вахренев²,
Д.В. Поминова¹, А.В. Рябова¹, В.В. Воронов¹, А.Е. Баранчиков³*

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991
Москва, ул. Вавилова, 38*

²*Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова, 119991 Москва, ул. Ленинские горы, 1*

³*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.
Курнакова РАН, 119991 Москва Ленинский просп., 31
тел. (499)503-83-71*

mn.mayakova@gmail.com

The work is devoted to the synthesis and study powder of fluoride alkaline earth elements doped with rare earth ions in order to create a phosphor having a high efficiency of up-conversion of infrared range (970-980 nm) in the visible. On the basis of the selected matrices (CaF₂, Ba₄Y₃F₁₇, NaScF₄, Ba_{0.5}Sc_{0.5}F_{2.5}) were obtained single-phase samples doped pairs Yb³⁺ – Er³⁺. Developed the technique of synthesis of samples: determined according to parameters of the synthesized powders by the synthesis conditions and fulfilled the conditions of the subsequent heat treatment of powders. It was obtained samples with the value of the energy yield of up-conversion luminescence of more 4%.

Интерес к исследованию нанофторидов стремительно возрос за последние несколько лет. Фториды перспективны как компоненты просветляющих оптических покрытий, для создания нового поколения сцинтилляторов, в качестве шихты для получения лазерной керамики и монокристаллов и для медицинских приложений. Для получения нанокристаллических фторидов металлов применяется целый ряд как физических, так и химических методов. Наиболее часто используются методы синтеза, основанные на осаждении малорастворимых фторидов из водных растворов солей металлов действием фторирующих агентов.

Целью данной работы были синтез и исследование люминесцентных характеристик порошков фторидов щелочноземельных элементов, легированных редкоземельными ионами. Легирование проводилось с целью создания люминофора обладающего высокой эффективностью ап-конверсии излучения ИК диапазона (970-980 нм) в видимый.

На основе предыдущих исследований и литературного обзора были подобраны матрицы для легирования: CaF_2 , $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$, NaScF_4 , $\text{Ba}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{F}_{2.5}$. Легирование образцов проводилось парами Yb^{3+} – Er^{3+} . Для получения образцов нами был выбран метод соосаждения из водных растворов нитратов щелочноземельных и редкоземельных элементов под действием фторирующего агента. В качестве фторирующих агентов использовались растворы фторида аммония и фтороводородной кислоты. Изменяя такие параметры синтеза как тип фторирующего агента, концентрацию исходных растворов, порядок подачи реагентов, температуру растворов и длительность выдерживания осадка под маточным раствором можно варьировать характеристики получаемого порошка и синтезировать образцы с различной морфологией и размером частиц. Дополнительно необходимо было провести дегидратацию образцов с помощью термообработки при 600°C чтобы предотвратить тушение люминесценции молекулами воды.

Помимо использования двух типов фторирующего агента варьировались такие условия как порядок подачи реактивов, длительность выдержки образца в маточном растворе,

использование центрифуги для отделения взвеси от маточного раствора или самопроизвольное вызревание осадка.

На основе выбранных матриц получены однофазные образцы. Оработана методика синтеза образцов: выявлены зависимости параметров синтезируемых порошков от условий синтеза и отработаны условия последующей термообработки порошков. Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). На основе данных РФА проводился расчет параметров решетки, а также областей когерентного рассеяния (ОКР). Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована морфология частиц. По данным сканирующей электронной микроскопии размер частиц составляет около 30 нм (по данным ОКР – 26 нм).

Проведены исследования квантового выхода люминесценции частиц легированных парами Yb^{3+} - Er^{3+} при возбуждении полупроводниковым лазером с длиной волны 974 нм. Наибольшие показатели энергетического выхода достигнуты для образцов на основе фторида кальция при применении следующей методики: прикапывание раствора фтороводородной кислоты в раствор нитратов щелочноземельных и редкоземельных элементов с использованием центрифуги для отделения полученной взвеси от жидкой фазы и без длительной выдержки осадка. Для образца номинального состава $\text{Ca}_{0.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{2.06}$ использование такого сочетания условий синтеза позволило получить образец с величиной энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции 2,75%. Образцы такого же номинального состава, но полученные при других условиях синтеза имеют энергетический выход менее 2%. Варьирование количества легирующих добавок для данной матрицы позволило получить образцы с энергетическим выходом более 4%.

Литература

1. M.N. Mayakova, P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov, V.V. Voronov, K.S. Samarina, R.P. Ermakov, A.I. Popov, V.V. Osiko // *Materials Research Bulletin* (2012) 47, 1794-1799.

2. P.P. Fedorov, S.V. Kuznetsov, M.N. Mayakova, V.V. Voronov, R.P. Ermakov, A.E. Baranchikov, V.V. Osiko // Zhurnal Neorganicheskoi Khimii (2011) 56, 10, 1604-1610

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОЙ РЕФРАКТОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

*А.В. Ведяшкина, И.Н. Павлов, И.Л. Расковская,
Б.С. Ринкевичюс, А.В. Толкачев*

Национальный исследовательский университет «МЭИ», кафедра физики им. В.А. Фабриканта. Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д.14, тел. 8-495-362-77-55, rinkevbs@mail.ru

Possibilities of visualization and quantitative diagnostics of optical inhomogeneities in transparent condensed media on conditions of strong refraction are discussed. The scheme of refractographic laser systems for investigation of thermal processes in liquid and measurement technique is described. Conditions of caustics formation by propagation of laser radiation in an optically inhomogeneous condensed media are exposed. Methods for solving of refraction inverse problems in order to diagnostic parameters of media are proposed.

1. Введение

Оптически прозрачные конденсированные среды (ОПКС) часто становятся неоднородными при наличии температурных и плотностных стратификаций, при воздействии акустических, электрических и магнитных полей, перемешивании. Распространение лазерного излучения в таких средах сопровождается изменением его характеристик: искривлением траекторий лучей, искажением формы пучков, образованием

каустик. Широко используемые для диагностики газовых сред теневые приборы мало пригодны для исследования конденсированных сред из-за сильной рефракции оптических лучей. В связи с этим возникает необходимость разработки новых методов реконструкции параметров неоднородных сред в условиях существенной рефракции [1].

2. Принципы лазерной рефрактографии

Для исследования неоднородных сред разработан новый метод – лазерная рефрактография, который основан на зондировании среды структурированным лазерным излучением (СЛИ), цифровой регистрации рефракционной картины (рефрактограммы) и ее компьютерной обработке с целью восстановления параметров неоднородности среды [2]. В данном методе используется СЛИ, формируемое специальными дифракционными оптическими элементами, установленными непосредственно на выходе лазера [3]. Такой способ формирования СЛИ позволяет сохранить его высокую когерентность и обеспечить малую расходимость пучков и, следовательно, использовать для описания лазерного излучения приближение геометрической оптики и оптики лазерных пучков. В рамках этой модели СЛИ представляется семействами лучей, которые образуют поверхности в виде дискретного набора плоскостей, коаксиальных цилиндров, конусов и др. Использование цифровых методов регистрации и обработки рефракционной картины позволяет решать обратную задачу восстановления профиля оптической неоднородности и проводить количественную диагностику среды одновременно с ее визуализацией.

На рис.1 приведены типичные виды структурированного лазерного излучения, используемые в лазерной рефрактографии.



Рис.1. Виды структурированного лазерного излучения

На рис. 2 показана структурная схема лазерной рефрактографической системы. Излучение лазера 1

преобразуется оптической системой 2 в СЛИ, которое, проходя через оптически неоднородную среду 4, образует 2D-рефрактограмму на экране 5. Далее изображение 2D-рефрактограммы регистрируется цифровой фотокамерой 6, вводится в компьютер 7 и обрабатывается с помощью специального программного обеспечения. Обработка 2D-рефрактограмм дает возможность проводить количественную диагностику градиентной неоднородности в среде, т.е. получать информацию, например, о градиентах распределении температуры в жидкости около нагретых тел 8. На рис. 3 показана визуализация каустики около охлажденного шара в воде.

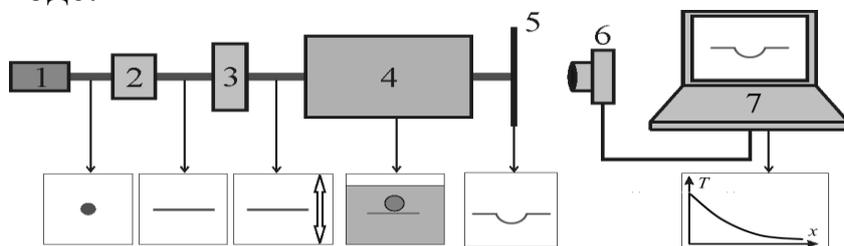


Рис.2. Схема ЛАРЕФ системы: 1 – лазер, 2 – оптический блок, 3 – блок сканирования пучка, 4 – исследуемая среда, 5– диффузный экран, 6 – цифровая фотокамера, 7 – ПК, 8 – график зависимости температуры от расстояния до поверхности тела

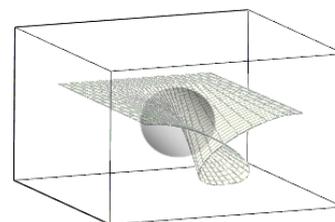


Рис. 3.Каустика структурированного лазерного излучения около охлажденного шара в горячей воде

3. Особенности восстановления поля показателя преломления при одноракурсном зондировании

В работах [2-4] представлены методики восстановления поля показателя преломления в прозрачных оптически неоднородных средах, основанные на регистрации рефракционных изображений плоских и цилиндрических лазерных пучков при одноракурсном зондировании. Как показано в [3] для диагностики слоистых неоднородностей достаточно использовать для зондирования один элемент структуры пучка, т.е. один плоский или один цилиндрический пучок. В случае двумерных неоднородностей для зондирования требуется набор плоских или цилиндрических пучков, представляющих собой в сечении семейство параллельных отрезков или вложенных окружностей,

перекрывающих исследуемые сечения неоднородности. В ряде случаев целесообразно использовать точечно-структурированные пучки, представляющие в сечении матрицу точек (фактически это набор тонких пучков). Информативным параметром при диагностике неоднородностей в перечисленных ситуациях является рефракционное смещение структурных элементов пучка. Особенностью метода является то, что обратная задача рефракции для восстановления показателя преломления решается с учетом искривления траекторий геометрических лучей в неоднородной среде, т.е. без использования приближения фазового экрана, как это делается в теневых методах. Метод фазового экрана в лазерной рефрактографии был использован только для исследования формы капель жидкости на твердой подложке [5]. Дополнительная информация о параметрах среды может быть получена при использовании волновых методов, позволяющих моделировать распределение интенсивности в рефракционной картине, в том числе и при наличии каустик [6].

4. Заключение

На основе использования структурированного лазерного излучения, цифровой регистрации и компьютерной обработки рефракционных изображений разработан новый оптический метод исследования пространственных неоднородностей в прозрачных конденсированных средах. Метод применен для исследования температурных пограничных слоев в жидкости около нагретых тел и диффузионных слоев в жидкости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00948-а

Литература

1. Ринкевичюс Б.С. Лазерная диагностика потоков. – М.: Изд-во МЭИ, 1990.-287 с.
2. Расковская И.Л., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В. Лазерная рефрактография оптически неоднородных сред // Квантовая электроника, 2007. — № 12, с. 1176-1180
3. Евтихиева О.А., Расковская И.Л., Ринкевичюс Б.С. Лазерная рефрактография. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 176 с.

4. Расковская И.Л. Лазерная рефракционная томография фазовых объектов. // Квантовая электроника. 2013. 43, № 6. с.554-562
5. Pavlov I.N., Raskovskaya I.L., Rinkevichyus B.S., Tolkachev A.V. Visualization of liquid droplets on a transparent horizontal surface. V Proceedings of 10th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing. June 15, 2015 – June 18, 2015. Napoli, P. 523-528
6. Rinkevichyus B. S., Raskovskaya I. L., Tolkachev A. V., Vedyashkina A. V. Structured Laser Radiation in Optical Inhomogeneous Media Refractography, PIERS Draft Proceedings, Prague, Czech Republic, July 15-9 15, P. 2669-2673

МИКРОКРИСТАЛЛИТЫ ZnO ПОЛУЧЕННЫЕ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ: МОРФОЛОГИЯ И СПЕКТРАЛЬНО-ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Л.Е. Лу, А.Я. Шапиро

*ФГБУН Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова,
РАН, Москва, lyili@ns.crys.ras.ru*

Наноконпозиты ZnO@A, где A – Zn, Si, SiO₂, синтезированы в мягких гидротермальных условиях [1]. В качестве ZnO-прекурсоров использовали свежее-приготовленные гидроксид, ацетат и нитрат цинка, растворитель-минерализатор – водные растворы KOH, LiOH. В качестве подложек использовались пластинки монокристаллического Si и SiO₂ с разной кристаллографической ориентацией:

Si – (100) и (111); SiO₂ – *c* - {0001}, *r* - {10-10} и *z* - {01-10}.

В процессе гидротермальной обработки (120-180°С) на поверхности подложек формировались поликристаллические покрытия ZnO, представляющие собой нано- или микрокристаллиты оксида цинка разной морфологии.

Образцы ZnO@Si и ZnO@SiO₂ имели высокое оптическое качество и при возбуждении излучением третьей гармоники YLF:Nd³⁺ (351 нм) лазера демонстрировали УФ лазерную

генерацию. Выявлена зависимость морфологии кристаллитов ZnO и параметров лазерной генерации от кристаллографической ориентации подложек Si и SiO₂.

Исследование морфологии и спектров излучение полученных объектов ZnO показало, что морфология получаемых микрокристаллитов ZnO находится в четкой зависимости от кристаллографической ориентации поверхности подложки.

На рис. 1 представлена морфология микрокристаллитов ZnO@Si (прекурсор Zn(CH₃COO)₂•2H₂O; KOH) и соответствующие спектры генерации.

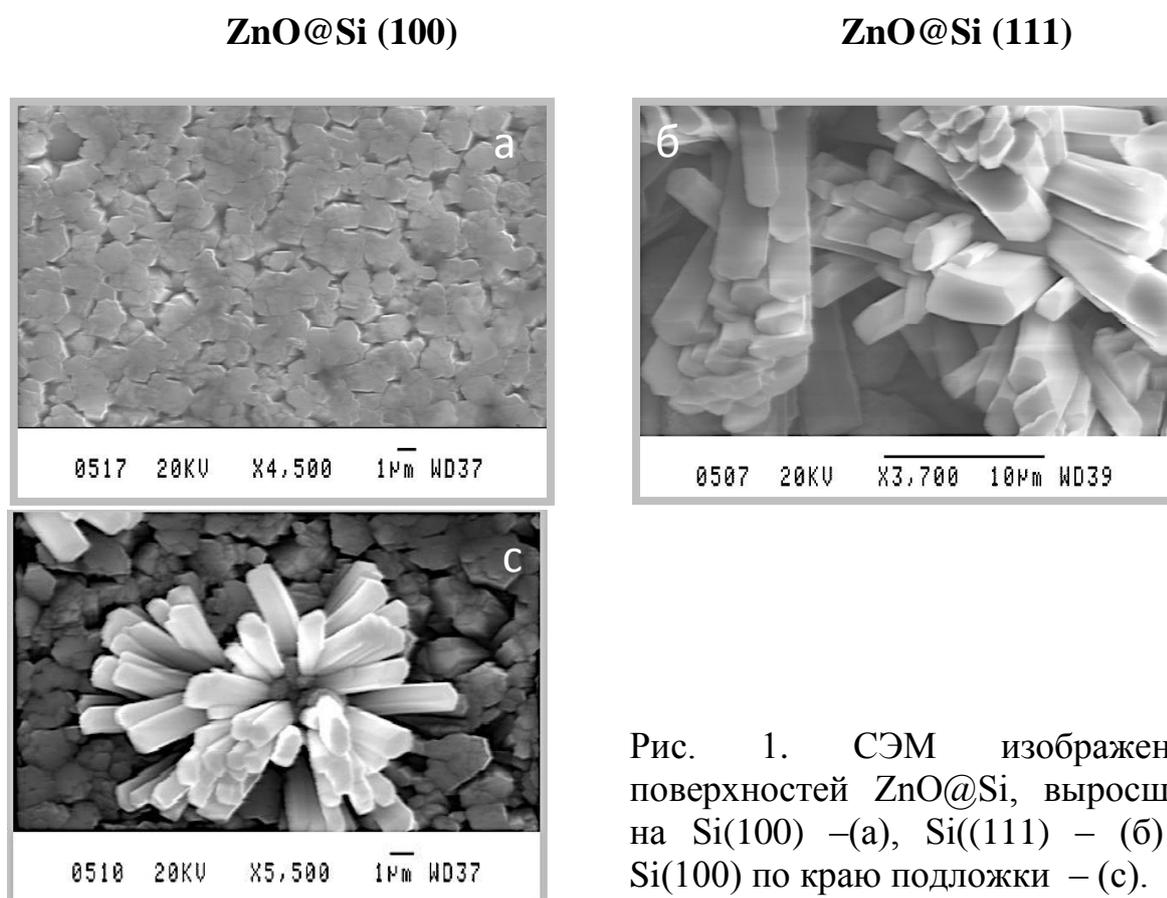


Рис. 1. СЭМ изображения поверхностей ZnO@Si, выросших на Si(100) –(а), Si((111) – (б) и Si(100) по краю подложки – (с).

Как видно из рис. 1 морфология ZnO@Si (100) оказалась неоднородной по поверхности подложки. Центральная часть подложки имела вид 1 а, в этой области лазерную генерацию получить не удалось. Однако по краю подложки на полосе шириной несколько десятков микрон наблюдались микрокристаллиты в форме вытянутых четко оговоренных

микростержней (1с) с аспектным отношением (AR) >10, которые демонстрировали эффективную лазерную генерацию.

На рис 2 представлены спектры генерации ZnO@Si((111)) и ZnO@Si(100) по краю подложки.

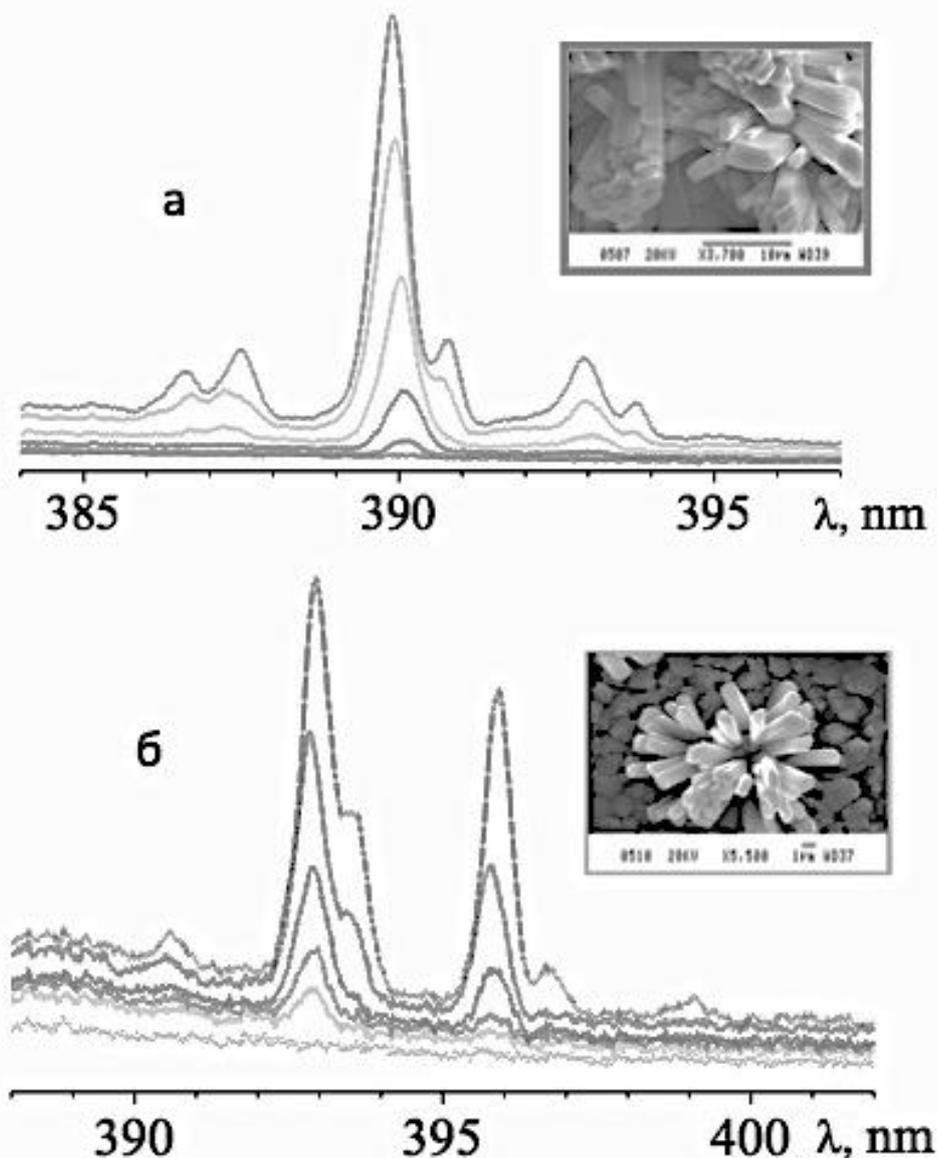


Рис. 2. Спектры генерации ZnO@ Si((111)) – (а) и ZnO@Si(100) по краю подложки – (б). На врезках приведены морфологии генерирующих микрокристаллитов.

На рис.3 представлены изображения ZnO@SiO₂, полученные на подложках SiO₂ различной кристаллографической ориентации. Как видно из рис.3, морфологии микрокристаллитов, выросших на подложках SiO₂ {10-10} и -{01-10} похожи и состоят из четко ограненных микростержней ZnO с AR>10, микростержни на подложке {1000} менее выражены с AR~5.

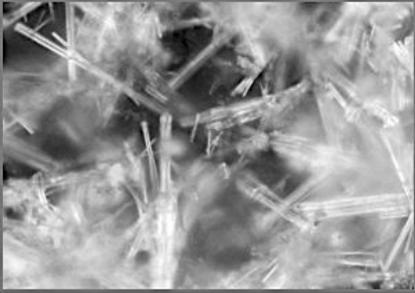
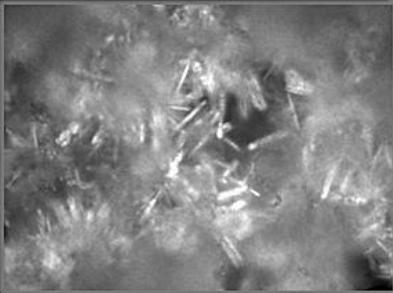
$r\text{-Zn@SiO}_2 \{10\text{-}10\}$	$z\text{-Zn@SiO}_2 \{01\text{-}10\}$	$c\text{-Zn@SiO}_2 \{0001\}$
		
100 μm	100 μm	10 μm
Регулярные агрегаты из отдельных наностержней ZnO. Направление роста [0001], аспектное отношение > 10.	Ограниченные наностержни ZnO. Направление роста [0001], аспектное отношение > 10.	Призматические наностержни ZnO. Направление роста [0001], аспектное отношение ~ 5

Рис. 3. Изображения ZnO@SiO_2 , полученные на подложках SiO_2 различной кристаллографической ориентации.

Спектры генерации, полученные на образцах ZnO@SiO_2 , представлены на рис.4. Следует отметить, что лазерная генерация образцов $\text{Zn@SiO}_2 \{10\text{-}10\}$ и $\text{Zn@SiO}_2 \{01\text{-}10\}$, как и их морфология (AR) >10, оказались похожими.

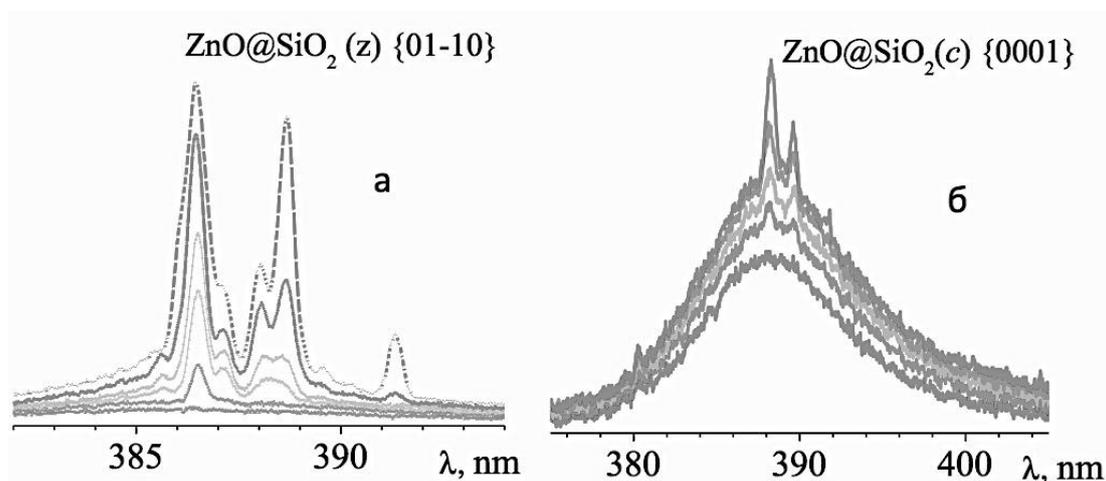


Рис. 4. Спектры лазерной генерации ZnO@SiO_2

Наблюдаемые особенности параметров лазерной генерации оксида цинка связаны с морфологическими типами микрокристаллитов ZnO, которые четко контролируются основными физико-химическими характеристиками структурообразующих элементов ростовой системы – подложек различного состава и разной кристаллографической ориентации.

Полученные данные служат также дополнительным экспериментальным подтверждением выводов работы [2], где была установлена четкая взаимосвязь между морфологией кристаллитов (формой и размерами) и механизмами формирования обратной связи в разупорядоченных средах на основе ZnO.

Работа выполнена в рамках темы «Новые кристаллические и функциональные материалы».

Литература

1. Dem'yanets L.N., Li L.E., Uvarova T.G. Hydrothermal synthesis and cathodoluminescence of ZnO crystalline powders and coatings.//J. Cryst. Growth., V.287. № 1. P. 23, 2006.
2. Ли Л.Е., Демьянец Л.Н. Лазерная генерация низкоразмерных объектов ZnO: взаимосвязь морфологии кристаллитов и механизмов формирования обратной связи //Кристаллография, Т.53, № 1 4, С. 707, 2008

НЕЭКВИВАЛЕНТНЫЕ ЦЕНТРЫ ИТТЕРБИЯ В НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛАХ BaCaVO_3F

М.А. Кащенко^{1,2}, С.А. Климин^{1}, Р. Loiseau³*

¹*Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк,
ул. Физическая, 5*

²*МФТИ (Национальный исследовательский университет),
Россия, 141700, г. Долгопрудный, Московская область,
Институтский пер., 9*

³*Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de Paris, France,
CNRS-UMR 7574, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie
klimin@isan.troitsk.ru

Transmission spectroscopic study of several ytterbium-doped BaCaVO_3F single crystals in the region of absorption of Yb^{3+} ion is performed. The presence of nonequivalent Yb-centers in the matrix under study is underlined.

Исследуемые кристаллы BaCaVO_3F обладают широкой запрещенной зоной и являются нецентросимметричными [1]. Таким образом, они являются перспективной средой для создания лазеров с самоумножением частоты, в частности, для получения генерации в УФ-области спектра. Однако, они мало исследованы. В частности, есть отчасти противоречивые данные о структуре кристалла [1,2] и несколько работ по исследованию кристалла с содержанием редкоземельных ионов. В данной работе исследуются несколько образцов, допированных иттербием. Образцы синтезированы методом Чохральского в различных условиях. В частности, для решения проблемы компенсации заряда в расплав добавлялся натрий. При этом должны образовываться центры, где два близко-расположенных иона кальция заменяются парой трехвалентного иттербия и одновалентного натрия. Поскольку неизвестен коэффициент вхождения, ожидается, что концентрация натрия будет изменяться в расплаве в процессе синтеза. Таким образом, будет изменяться и окружение иттербия, что должно сказаться на спектре поглощения. Поэтому были исследованы три пластины с

номинальной концентрацией 3 ат.%, вырезанные из разных частей выращенного монокристалла (верхней - образец «Т», средней – «М» и нижней – «В»). Кроме этого, концентрация 3 ат.%, являющаяся рабочей для исследования процессов генерации, приводит к существенному неоднородному уширению. Поэтому, для спектроскопических целей выяснения наличия неэквивалентных центров, был исследован образец с маленькой концентрацией иттербия (~0.1 ат.%) – образец «L», но с примесью стронция (10%).

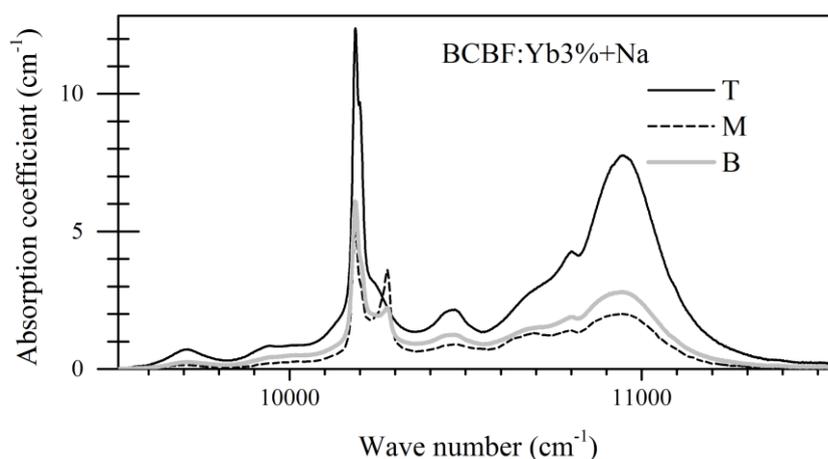


Рис. 1. Спектры поглощения образцов Т (сплошная черная кривая), М (штриховая) и В (серая) при температуре 300 К

На рис. 1 представлены спектры поглощения образцов Т, М и В. Видно, что происходит перекачка интенсивности между линиями поглощения 10190 и 10290 cm^{-1} , что говорит о наличии различных центров редкоземельного иона и изменении их относительной концентрации в зависимости от места, из которого была вырезана пластина. Поскольку пик 10190 cm^{-1} присутствует и в спектрах кристаллов, синтезированных без натрия, следует предположить, что пик 10290 cm^{-1} принадлежит центру Yb-Na. Следует отметить, что даже для одной пластины образца М соотношение интенсивностей двух обсуждаемых пиков достаточно сильно изменяется, что означает, что центры не распределены статистически однородно.

Охлаждение образца М показывает, что каждая из спектральных линий (10190 и 10290 cm^{-1}) имеет сложную структуру. Спектр поглощения образца L с маленькой

концентрацией иттербия показывает, что (1) неоднородное уширение в образцах с концентрацией 3 ат.%, действительно, велико. (2) Сужение линий поглощения в образце L дает надежду понять структуру центров иттербия, однако, наличие примеси стронция приводит к более сложному набору возможных центров иттербия.

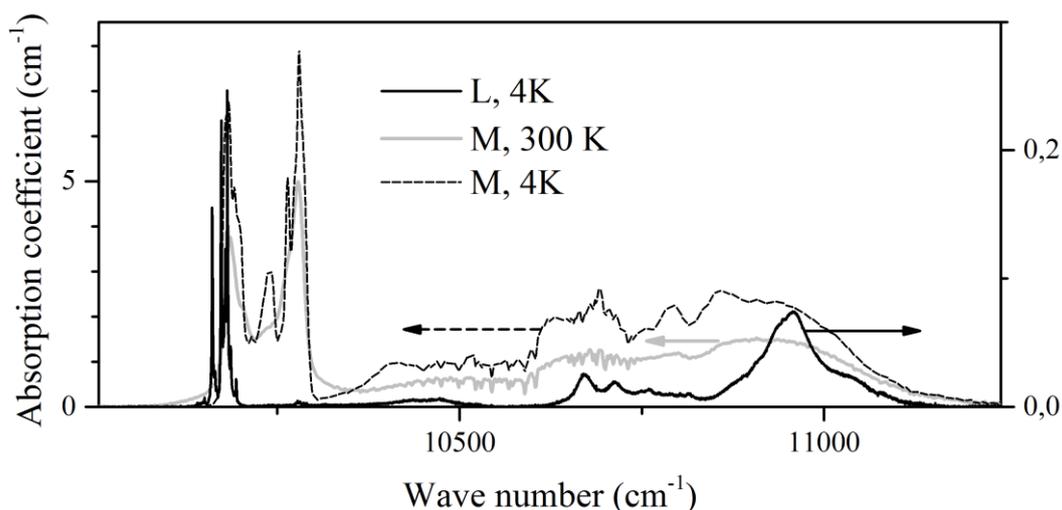


Рис. 2. Спектры поглощения образца М при температуре 4 К (пунктирная черная кривая) и при температуре 300 К (серая), а также образца L при температуре 4 К

Таким образом, в данной работе показано, что при допировании кристалла BaCaVO_3F иттербием спектр поглощения иона Yb^{3+} имеет сложный характер, обусловленный наличием большого количества неэквивалентных редкоземельных центров. Исследование малоконцентрированных по редкой земле образцов показало, что при уменьшении концентрации можно избавиться от неоднородного уширения и уменьшить число неэквивалентных центров. Для понимания микроскопической природы центра иттербия в кристалле BaCaVO_3F требуются дальнейшие эксперименты.

Литература

- 1.К. Xu, P.Loiseau, G.Aka, J. Cryst. Growth 311, 2508 (2009)
- 2.R.K. Li, Q.D. Zeng, J. Cryst. Growth 382, 47 (2013)

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$.

*М.А. Кащенко^{1,2}, К.В. Захаров³, Е.С. Кузнецова⁴,
П.С. Бердонос⁴, А.Н. Васильев^{3,5,6}, С.А. Климин^{1*}*

¹*Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк,
ул. Физическая, 5*

²*МФТИ (Национальный исследовательский университет),
Россия, 141700, г. Долгопрудный, Московская область,
Институтский пер., 9.*

³*Кафедра низких температур и сверхпроводимости, Физфак
МГУ им. Ломоносова, Россия, 119991*

⁴*Кафедра неорганической химии, Химфак МГУ им. Ломоносова,
Россия, 119991*

⁵*Кафедра теоретической физики и прикладной математики,
Физико-технологический Институт, УрФУ, Россия, 620002,
Екатеринбург*

⁶*Национальный технологический Университет МИСиС, Россия,
119049, Москва*

**klimin@isan.troitsk.ru*

First study of magnetic properties of francisite-type $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ crystal was done by means of heat capacity, magnetic susceptibility, and optical spectroscopy measurements. Magnetic ordering at $T_N = 36$ K and reordering at $T_R = 9$ K is reported.

Соединение $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ является синтезированным аналогом природного минерала францисита $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Магнитная система последнего состоит из искаженных плоскостей кагоме, составленных из ионов Cu^{2+} [1]. Изучение другого синтетического аналога францисита, $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$, показало, что слои кагоме упорядочиваются антиферромагнитно при температуре $T_N = 27$ K за счет межплоскостного взаимодействия типа XY [2]. Введение другого магнитного иона со слабым взаимодействием (например, f -иона со слабым $f-d$ взаимодействием) может изменить тип межплоскостного

взаимодействия и привести к новым свойствам. Известно, что замена висмута на редкую землю не изменяет кристаллическую структуру [3]. В данной работе мы представляем первые результаты по изучению магнитных свойств $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при помощи исследования теплоемкости, магнитной восприимчивости и оптической спектроскопии крамерсовских дублетов иттербия.

Все три метода указывают на наличие двух фазовых переходов. Рис. 1a и 1b показывают температурное поведение спектров пропускания кристалла $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ в области самой низкочастотной линии перехода ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ в ионе Yb^{3+} .

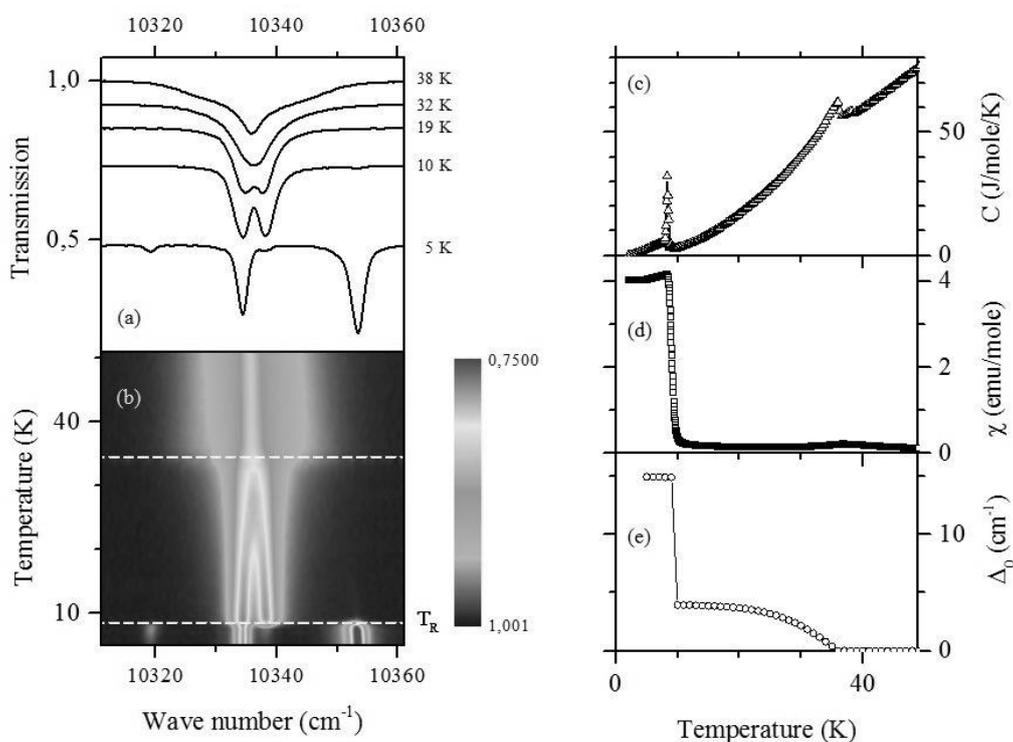


Рис. 1. (a) Спектры пропускания $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ в области перехода ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ в ионе Yb^{3+} при нескольких температурах. (b) Карта интенсивностей для спектров на Рис. 1a. (c) Теплоемкость, (d) магнитная восприимчивость и (e) расщепление основного крамерсовского дублета иона Yb^{3+} как функция температуры для $\text{Cu}_3\text{Yb}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$

При температуре 36 К спектральные линии расщепляются, что однозначно свидетельствует о магнитном упорядочении. Как теплоемкость (Рис. 1c), так и магнитная восприимчивость (Рис. 1d) имеют особенности в том же температурном диапазоне.

Температура магнитного упорядочения $T_N = 36$ К близка к $T_N = 35$ К для $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ (35 К) с немагнитным иттрием [4], что указывает на слабое влияние магнитного иона иттербия на взаимодействия внутри медной подсистемы. Все три метода показывают, что при температуре $T_R = 9$ К имеет место еще один фазовый переход. При этой температуре скачкообразно изменяется расщепление основного кramerсовского дублета иона Yb^{3+} , таким образом редкоземельный ион реализует свою магнитную анизотропию и заставляет переориентироваться магнитную подсистему меди, анизотропия которой очень мала, по крайней мере в $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [4].

Литература

1. A. Pring, и др., Am. Miner. 75, 1421 (1990)
2. M. Pregelj, и др., Phys. Rev. B 86, 144409 (2012)
3. P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, Rus. J. Inorg. Chem. 53, 1353 (2008)
4. K. V. Zakharov, и др., Phys. Rev. B 90, 214417 (2014)

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛЕ $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$

А.В. Песчанский¹, М.А. Кащенко^{2,3}, С.А. Климин^{2}*

¹*ФТИНТ им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, Украина, 61103, г. Харьков, Проспект Ленина, 47*

²*Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5*

³*МФТИ (Национальный исследовательский университет), Россия, 141700, г. Долгопрудный, Московская область, Институтский пер., 9.*

**klimin@isan.troitsk.ru*

First information on CF excitations of Dy^{3+} ion in $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ is presented. Dysprosium CF-levels experience noticeable shift in the temperature range 10-5 K with the most pronounced peculiarity at

6.4 K. Shift of CF energies up to $1.5\text{-}2\text{ cm}^{-1}$ means a change of crystal field acting on Dy^{3+} ion due to structural changes. The reason for structural changes can lie in the depopulation of the first excited CF state of Dy^{3+} ion situated at 12 cm^{-1} .

Низкотемпературные исследования показали, что в кристалле $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ происходит структурный переход при температуре 6.38 K [1], предположительно вследствие кооперативного Ян-Теллеровского взаимодействия. Исследования спектров КРС подтвердили наличие фазового перехода [2]. В то же время информация об электронных состояниях диспрозия, взаимодействие соседних ионов которого и является причиной взаимодействия, в литературе отсутствует. В данной работе представлено исследование спектров пропускания монокристалла $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ в области межмультиплетных переходов в ионе Dy^{3+} в широком диапазоне температур.

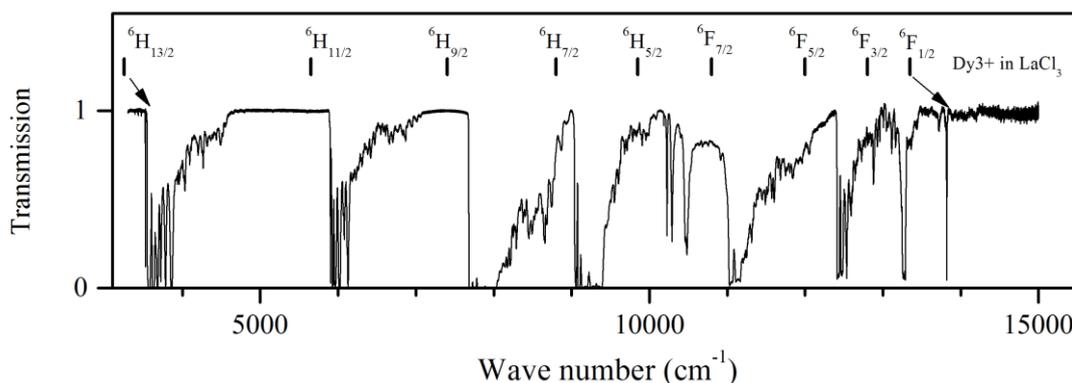


Рис. 1. Спектр пропускания монокристалла $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ в широкой спектральной области при температуре 4 K и положение мультиплетов иона Dy^{3+} в матрице LaCl_3 (по схеме Дике)

На рис. 1 представлен спектр пропускания $\text{KDy}(\text{WO}_4)_2$ при температуре 4 K . Положение мультиплетов в исследуемом кристалле существенно смещено в сторону высоких частот в сравнении с матрицей LaCl_3 , что говорит о большой силе кристаллического поля. Получены данные для энергий электронных состояний девяти мультиплетов, расположенных в ИК-области энергий.

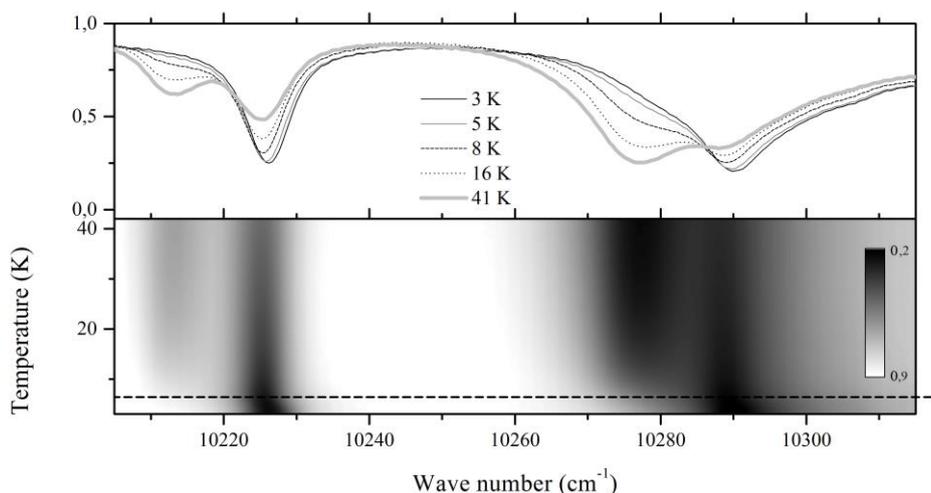


Рис. 2. Спектры пропускания монокристалла $\text{KDu}(\text{WO}_4)_2$ в области перехода ${}^6\text{H}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ при различных температурах и карта интенсивностей. Горизонтальная штриховая линия соответствует ян-теллеровскому переходу

В температурном интервале от 10 до 5 К спектральные линии испытывают заметный сдвиг, что хорошо видно на Рис. 2, при этом самые существенные изменения происходят вблизи температуры 6.4 К. Изменение штарковских энергий на величину $1.5\text{-}2\text{ см}^{-1}$ означает, что изменяется кристаллическое поле вследствие структурных трансформаций. Причина таких изменений лежит, возможно, в опустошении заселенности первого возбужденного уровня, который находится близко к основному состоянию, и к перераспределению центров с различными волновыми функциями, к изменению констант межатомных связей, и, соответственно, к изменению межатомных расстояний.

Литература

1. V.P. D'yakov, и др., *Physics of the Solid State* 40, (1998) 691
2. A.V. Peschanskii, *Low. Temp. Phys.* 39, (2013) 1248

ФОНОННЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛА LiCaAlF_6

*С.А. Климин**, *Н.Н. Новикова*, *Б.Н. Маврин*

*Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк,
ул. Физическая, 5*

**klimin@isan.troitsk.ru*

LiCaAlF_6 , wide-band-gap material, perspective for UV optoelectronics, was studied by means of IR-reflection spectroscopy and *ab initio* calculations. Experimental parameters of electro-dipole-active phonons were obtained. Density functional approximation using the LCAO as well as PW basis was applied to get comprehensive information on vibrational, dielectric, and electronic properties of LiCaAlF_6 material as well as on the stability of crystallographic structure. TO-LO splittings are found for all phonons with one E_u phonon having inverted order of TO-LO splitting. Dielectric properties of the crystal were modeled and IR-reflectivity and Raman phonon spectra were calculated, being in good coincidence with the experiment. Theoretical dispersion of the phonons demonstrates the effect of “quasi-doubling” of the crystallographic primitive cell, which is tentatively assigned to the competition between nearest-neighbor (nn) and next-nn interactions. High-frequency stretching vibrations ($> 500 \text{ cm}^{-1}$) are energetically separated from the rest ones and give rise to a gap in phonon density of states. Both Born effective charges and Mulliken charges populations demonstrate preferentially ionic character of cation-fluorine bonds with different ratio of covalency depending on cation. Calculated dispersion of electronic state suggests that LiCaAlF_6 is a direct band-gap insulator.

Изоструктурные кристаллы с общей химической формулой LiMAlF_6 ($M=\text{Ca, Ba, Sr}$) обладают рядом уникальных свойств, которые делают их важными для применений на практике. Во-первых, они обладают очень широкой запрещенной зоной (например, $E_g=12.65 \text{ eV}$ для LiCaAlF_6 [1]). Это ставит их в первый ряд оптических материалов, используемых в УФ-области спектра. Во-вторых, в кристаллическую матрицу достаточно легко можно ввести оптически активные *d*- и *f*-ионы. Другой

примечательной особенностью является наличие легкого изотопа лития, ${}^6\text{Li}$, способного поглощать нейтроны, что открывает возможности использования данных материалов в качестве сцинтилляторов или визуализаторов нейтронов.

Кристалл LiCaAlF_6 было предложено использовать в качестве активной среды для перестраиваемых лазеров [2], сцинтилляторов, материала для окон. Кристаллическая структура LiCaAlF_6 является тригональной [3] и принадлежит структурному типу Li_2ZrF_6 , пространственная группа – $P-31c$ (D_{3d}^2 , No. 163), $z=2$. Структуру LiCaAlF_6 можно представить как набор двух чередующихся слоев полиэдров $-(\text{CaF}_6)-(\text{LiF}_6+\text{AlF}_6)-$ либо как набор слоев атомов, чередующихся вдоль кристаллографической оси z в следующем порядке: $-\text{Ca}-\text{F}-(\text{Li},\text{Al})-\text{F}-$, как показано на Рис. 1. В спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) LiCaAlF_6 [4] наблюдаются 11 мод, ожидаемых для данной кристаллической структуры ($3A_{1g}+8E_g$), и не обнаружены структурные изменения вплоть до низких температур (10 К). Однако, насколько нам известно, нет информации о фононах, активных в инфракрасной (ИК) спектроскопии ($5A_{2u}+9E_u$), о расчетах фононного спектра из первых принципов и о фононах, запрещенных в ИК и КРС. Полная информация о фононах необходима для исследования процессов релаксации оптических центров, а также для интерпретации спектров $f-d$ переходов [5], в которых наиболее интенсивными являются фононные крылья.

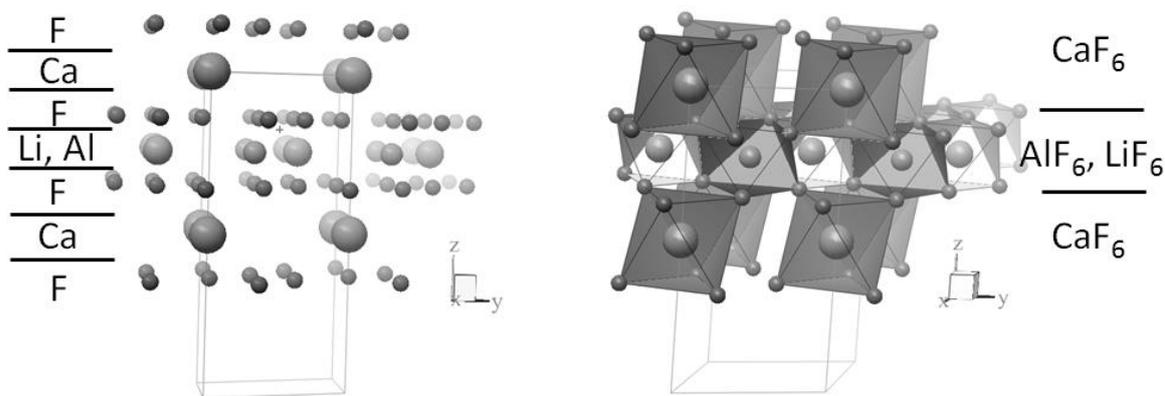


Рис. 1. Кристаллическая структура LiCaAlF_6

В данной работе проведено первое экспериментальное исследование ИК спектров отражения кристалла LiCaAlF_6 .

Проведен расчет частот фононов из первых принципов, получена информация о параметрах фононов, их дисперсии и электронных свойствах кристалла.

На рис. 2 показаны спектры отражения монокристалла LiCaAlF_6 , полученные в данной работе. Моделирование в коде RefFit позволило определить спектроскопические параметры фононов. Расчет позволил определить положение слабых фононов (Рис. 2).

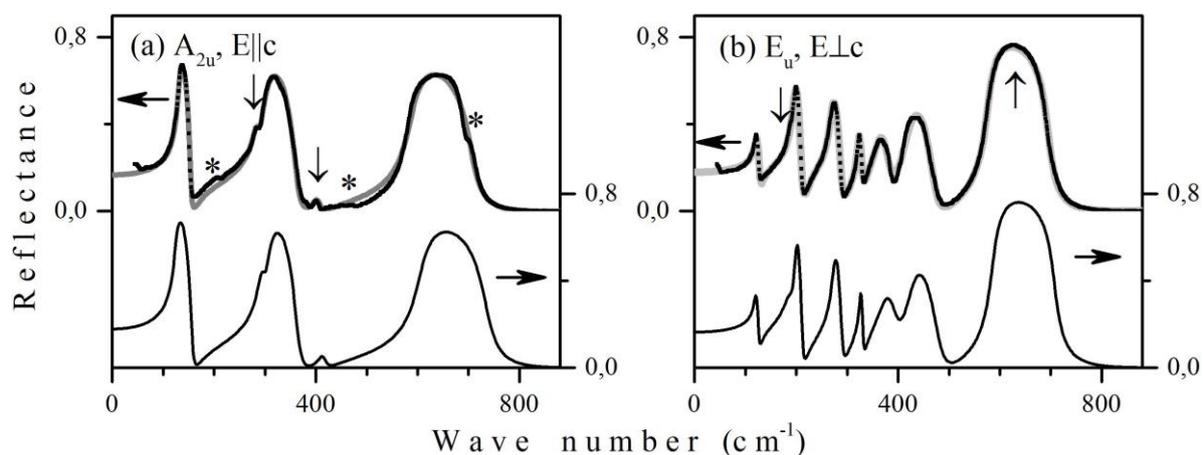


Рис. 2. Спектры отражения LiCaAlF_6 в двух поляризациях. Вертикальными стрелками показаны слабые фононы, звездочками – фононы, «проникающие» из другой поляризации. Символы обозначают экспериментальный спектр, серые кривые – модельный спектр, черные кривые, сдвинутые по вертикали – расчет *ab initio*

Частоты фононов, экспериментальные и рассчитанные *ab initio* в базисах атомных орбиталей (LCAO) и плоских волн (PW), даны в Таблицах 1 и 2.

В данной работе впервые проведено всестороннее исследование структурных, электронных, фононных и диэлектрических свойств кристалла LiCaAlF_6 . Найдено, что структурные параметры согласуются с экспериментом в пределах 1 %. Рассчитана структура электронных зон и парциальные плотности электронных состояний. Вычисленные частоты в центре зоны Бриллюэна и интенсивности спектров ИК отражения и КРС согласуются с экспериментом. Оценены затухания полярных мод. Выполнен анализ степени ковалентности связей катион-фтор, с использованием эффективных зарядов Борна,

населенностей по Малликену и парциальных электронные плотности. Вычислено ТО-ЛО расщепление каждой моды и обнаружен фонон с инвертированным ТО-ЛО расщеплением. Из анализа смещений атомов в колебаниях установлен преимущественно валентный характер колебаний выше 500 см^{-1} . Вычислена дисперсия фононов и плотность фононных состояний, и обнаружено «квазиудвоение» ячейки вдоль оси z.

Таблица 1. Частоты неполярных мод, экспериментальные [4] и вычисленные в локализованном базисе (LCAO) и в базисе плоских волн (PW)

A_{1g}			A_{2g}		E_g			A_{1u}	
LCAO	PW	Exp	LCAO	PW	LCAO	PW	Exp	LCAO	PW
275	269	282	31	132	97	98	103	244	266
377	360	371	237	232	159	160	165	275	274
565	538	566	305	266	246	238	248	406	386
			488	396	334	321	333	579	550
			726	682	370	364	368		
					425	398	420		
					448	426	442		
					593	559	585		

Таблица 2. Частоты полярных мод (ТО и LO), вычисленные в локализованном базисе (LCAO) и в базисе плоских волн (PW) и экспериментальные данные (Exp), полученные в данной работе

LCAO		A_{2u}		Exp		LCAO		E_u		Exp	
TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO	TO	LO
125	157	138	157	131	154	121	126	124	128	122	127
293	299	266	269	284	287	187	191	181	181	190	193
306	364	275	355	299	362	199	213	191	206	197	210
412	418	394	398	400	406	273	291	255	266	269	289
606	735	673	697	588	706	326	331	313	318	324	329
						374	397	364	377	360	383
						425	481	426	463	417	475
						455	454	431	430	451	450
						587	707	553	564	575	693

Литература

1. M. Kirm, и др., Nucl. Instrum. Methods A 537 (2005) 291
2. S.A. Payne, L. Chase, G. Wilke, J. Lumin. 44 (1989) 167
3. G. Brunton, Acta Crystallogr. B 29 (1973) 2294
4. P. Daniel, и др., J. Raman Spectr., 23, (1992) 197
5. V.N. Makhov, и др., J. Luminesc. 132 (2012) 418

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $GdFe_3(BO_3)_4$ и $TbFe_3(BO_3)_4$: ФОНОНЫ И СВЯЗАННАЯ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННАЯ МОДА

М.А. Кащенко^{1,2}, С.А. Климин^{1*}

¹Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк,
ул. Физическая, 5

²МФТИ (Национальный исследовательский университет),
Россия, 141700, г. Долгопрудный, Московская область,
Институтский пер., 9

*klimin@isan.troitsk.ru

We study temperature-dependent polarized reflection spectra of multiferroic $GdFe_3(BO_3)_4$ and $TbFe_3(BO_3)_4$ single crystals. Signatures of spin-lattice interactions in both compounds and of a formation of the 4f-electron-phonon coupled mode in $TbFe_3(BO_3)_4$ are discussed.

Мультиферроики характеризуются сильным взаимодействием различных подсистем (магнитной, зарядовой, решеточной, электронной), что представляет интерес с точки зрения практики. Редкоземельные (РЗ) ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ (RFB), где $R=РЗ$, общепризнанные в качестве мультиферроиков, демонстрируют различные эффекты взаимодействия магнитной и других степеней свободы, в некоторых случаях достигющие рекордных величин [1-3].

Как GdFB так и TbFB имеют структуру типа природного минерала хантита (тригональная нецентросимметричная пространственная группа $R\bar{3}2$ при высокой температуре и также

тригональная, но менее симметричная $R\bar{3}_121$ ниже температуры структурного перехода T_s ($T_s = 143$ и 200 К для GdFB и TbFB, соответственно) [4,2]. Оба кристалла испытывают антиферромагнитное упорядочение при температурах $T_N = 34$ К (GdFB) и 37 К (TbFB) [5]. В то время как спектры КРС изучены подробно [2], нет полной информации об ИК-активных фононах, а также об их поведении вблизи температуры T_N . Электронная структура ионов Gd^{3+} и Tb^{3+} отличается принципиально: у гадолиния нет состояний в области фононов, у тербия – есть [6], и они могут взаимодействовать с фононами. В данной работе представлено сравнительное, подробное по температуре исследование фононного спектра ориентированных монокристаллов GdFB и TbFB.

Рис. 1 демонстрирует, что, как и ожидалось вследствие близости структурных данных и масс входящих в состав атомов, спектры отражения двух кристаллов почти идентичны, в тоже время фононы хорошо делятся по поляризациям в соответствии с теоретико-групповым анализом [2].

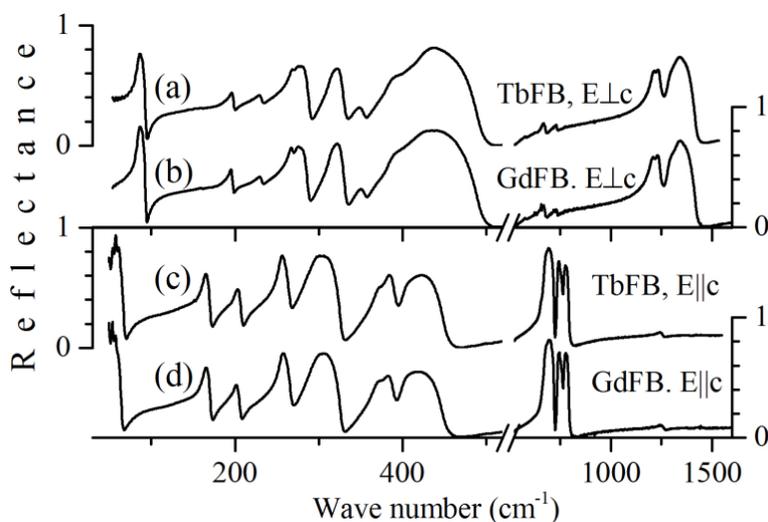


Рис. 1. Спектры отражения (a,c) TbFB и (b,d) GdFB в поляризованном свете (a,b) $E \perp c$ and (c,d) $E \parallel c$ при температуре 300 К

На рис. 2а показан спектр отражения монокристалла TbFB, и результат моделирования в коде RefFit. Были получены спектроскопические параметры фононов и рассчитана функция потерь, пики которой совпадают с частотами фононов, активных

в КРС [2] (Рис. 2b). В связи со структурным переходом с устроением элементарной ячейки в низкотемпературной фазе количество фононных мод сильно растет (Рис. 2с).

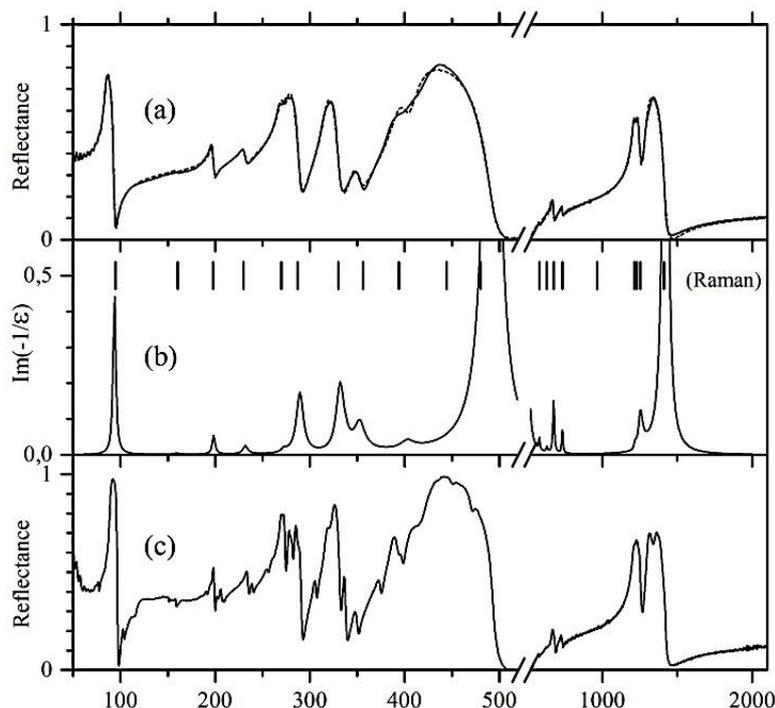


Рис. 2: (a) - Спектр отражения TbFB, 300 К, $E_{\perp c}$ (сплошная линия) и модельный спектр (пунктир). (b) Модельная функция потерь и положения пиков КРС [2] (вертикальные черточки). (c) Спектр отражения TbFB, 7 К, $E_{\perp c}$

Спектры отражения GdFB и TbFB демонстрируют схожее поведение во всем температурном диапазоне, за исключением нескольких моментов. Один из них, самый драматический, показан на рис. 3. В области E -фонона 197 см^{-1} в TbFB происходят необычные изменения в диапазоне температур 120-5 К, в то время как тот же фонон в GdFB испытывает лишь небольшие температурные изменения положения и полуширины. Такое поведение связано с наличием электронного уровня иона Tb^{3+} симметрии E , энергия которого составляет 200 см^{-1} при температуре 100 К согласно данным работы [6]. В результате взаимодействия фонона с электронным уровнем образуется связанная электрон-фононная мода. Наблюдается расталкивание квази-фонона и квази-электронного уровня и перекачка интенсивностей, характерное для связанных мод. В области

магнитного упорядочения наблюдаются дополнительные расщепления, связанные, по-видимому, с расщеплением вырожденных E -мод.

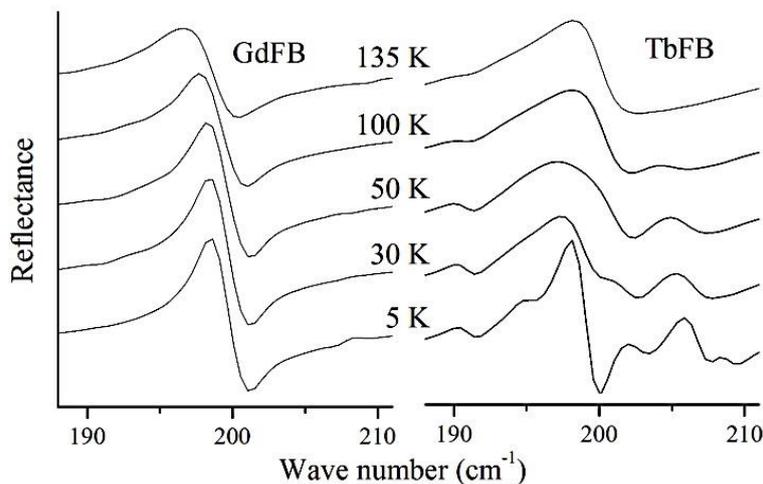


Рис. 3. Спектры отражения в области E -фонона 197 cm^{-1} для GdFb и TbFB при нескольких температурах. Сложная структура спектров в случае TbFB обусловлена взаимодействием фонона и штарковского уровня иона Tb^{3+}

Проведенное исследование спектров отражения GdFb и TbFB в поляризованном свете в широком спектральном ($50\text{-}7000 \text{ cm}^{-1}$) и температурном ($7\text{-}300 \text{ K}$) диапазонах позволило сделать следующие выводы. Получены сведения о количестве фононов, их симметрии и отнесении их к типу колебаний (внутренние и внешние колебания молекулярных VO_3 -групп). Наблюдаемые фононные спектры находятся в хорошем согласии с теоретико-групповым анализом для высокотемпературной $R32$ и низкотемпературной $R3_121$ структурных фаз. Структурный фазовый переход в пространственную группу $R3_121$ при понижении температуры ниже T_s сопровождается сдвигом фононов высокотемпературной фазы и появлением новых фононов, обусловленным утроением примитивной ячейки. Проведено моделирование спектров отражения, получены параметры фононов. Данные для E -фононов находятся в хорошем согласии с данными спектроскопии КРС. Фазовый переход с упорядочением в антиферромагнитную фазу приводит к небольшим сдвигам фононных частот, что предположительно обусловлено, согласно литературным данным, магнитострикцией

во внутреннем магнитном поле. Электронный уровень иона Tb^{3+} эффективно взаимодействует с фононом, в результате чего образуется связанная электрон-фононная мода.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФ (грант №14-12-01033)

Литература

1. А. К. Zvezdin, и др., JETP Lett. 81, 272 (2005)
2. D. Fausti, и др., Phys. Rev. B 74, 024403 (2006)
3. K.N. Boldyrev, и др, Phys. Rev. B. 90, 121101(R) (2014)
4. S.A. Klimin, и др, Acta Crystallogr. B 61, 481 (2005)
5. Yukio Hinatsu, и др, J. Solid State Chem. 172, 438 (2003)
6. M N Popova, и др, J. Phys.-Condens. Mat. 24 (2012) 196002

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕПОЧЕЧНОГО НИКЕЛАТА Sm_2BaNiO_5 : ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРАМЕРСОВСКИХ ДУБЛЕТОВ.

А.С. Галкин^{1,2}, С.А. Климин^{1*}

¹Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Москва, Троицк,
ул. Физическая, 5

²Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных
материалов, Россия, 142190, г.Москва, г.Троицк, ул.

Центральная, 7а

*klimin@isan.troitsk.ru

Temperature-dependent transmission spectroscopic study of a quasi-Haldane chain nickelate Sm_2BaNiO_5 is presented. Experimental splitting of the ground state Kramers doublet of Sm^{3+} ion due to an antiferromagnetic ordering at $T_N = 55$ K has been obtained as a function of temperature and used to model the magnetic susceptibility. Magnetic moment of Sm^{3+} ion has been evaluated. One-dimensional magnetic behavior of nickel is emphasized.

Физическое поведение редкоземельных (РЗ) цепочечных никелатов $R_2\text{BaNiO}_5$ ($R = \text{PЗ}$) предопределяется наличием цепочек спинов $S = 1$ (холдейновские цепочки ионов Ni^{2+}). Y_2BaNiO_5 демонстрирует типично одномерное (1D) магнитное поведение [1-3]. Если R – магнитный РЗ ион, соединение испытывает антиферромагнитный (AFM) переход при температурах $T_N = 11-65$ К для различных РЗ [4,5], при этом 1D-свойства парадоксально выживают [6].

Для количественного описания вклада РЗ иона в магнитную восприимчивость, измеренную для $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ в работе [5], необходима информация о низколежащих уровнях иона Sm^{3+} и их температурном поведении. В данной работе исследованы спектры пропускания $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ в широких диапазонах частот (1800-15000 cm^{-1}) и температур (4-300 К), извлечена температурная зависимость расщепления основного крамерсовского дублета $\Delta_0(T)$ иона Sm^{3+} , рассчитан вклад самария $\chi_{\text{Sm}}(T)$ в магнитную восприимчивость, проведена оценка величины магнитного момента самария в АФМ фазе m_{Sm} . Подчеркивается 1D-поведение никелиевой магнитной подсистемы.

На рис. 1 в качестве примера приведены измеренные спектры пропускания в области одного из переходов в ионе самария, карта интенсивностей и схема уровней. Расщепление уровней однозначно свидетельствует о магнитном упорядочении (только магнитное поле, внешнее или же, как в данном случае, внутреннее, может снять крамерсовское вырождение). Анализ температурных зависимостей спектральных линий позволил найти зависимость $\Delta_0(T)$ (см. рис. 2а) и показал, что следующий крамерсовский дублет самария расположен вблизи основного (24 cm^{-1}) и он существенно влияет на вклад самария в магнитную восприимчивость.

Для расчета вклада $\chi_{\text{Sm}}(T)$ была использована формула из работы [4], модифицированная для учета влияния следующего уровня за счет уменьшения заселенности основного уровня $n_0(T)$:

$$\chi_{\text{Sm}}(T) = \frac{1}{3} N_A n_0(T) \frac{m_{\text{Sm}}^2}{kT} \left(\frac{1}{\cosh^2 \frac{\Delta_0(T)}{2kT}} \right), \quad (1)$$

где N_A и k – число Авогадро и постоянная Больцмана, m_{Sm} – магнитный момент самария в AFM-фазе при низкой температуре. Результат расчета показан при значении параметра $m_{Sm}=0.7\mu_B$ на рис. 2b сплошной линией.

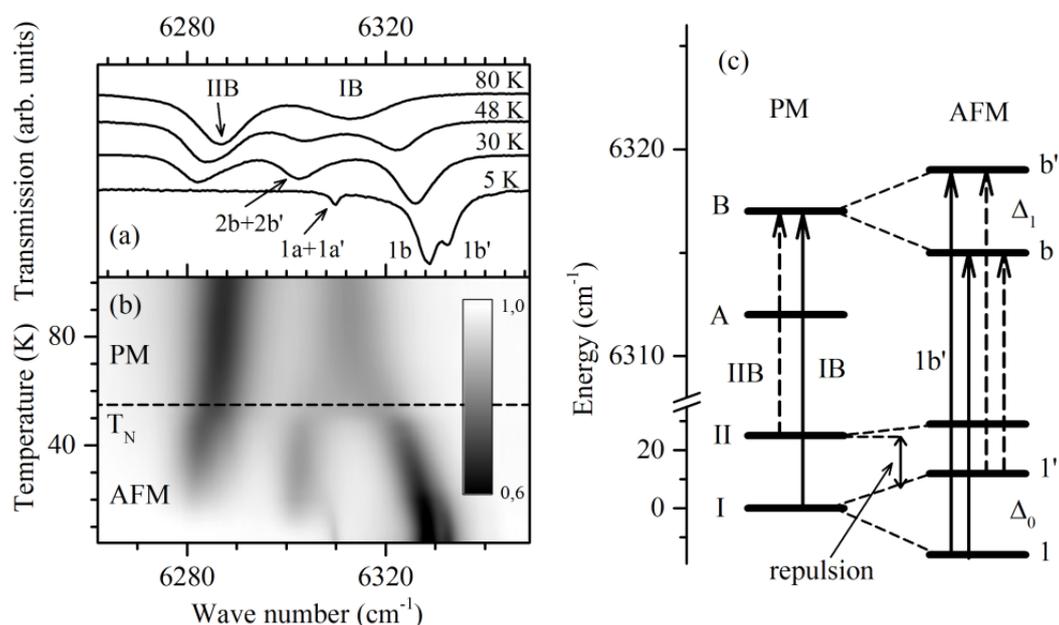


Рис. 1: (a) - Спектры пропускания Sm_2BaNiO_5 (переход ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6F_{3/2}$ в ионе Sm^{3+}) для нескольких температур. (b) Карта интенсивностей. (c) Схема шаровских уровней и переходов для парамагнитной (PM) и антиферромагнитной (AFM) фаз. Переходы, вымерзающие при низких температурах вследствие опустошения заселенности начального уровня, обозначены штриховыми стрелками

Сравнение полученной зависимости с экспериментом [5] показывает, что расчет адекватно описывает экспериментальную аномалию типа Шоттки. Необычное поведение экспериментальной магнитной восприимчивости (выход на постоянное значение при температурах выше 100 К в отличие от ожидаемого спадания в случае парамагнитного поведения ионов) связан с тем, что также как и в чисто холдейновском магнетике Y_2BaNiO_5 , в Sm_2BaNiO_5 никель проявляет себя как одномерный магнетик и его вклад качественно такой же, как в иттриевом никелате (Рис. 2b).

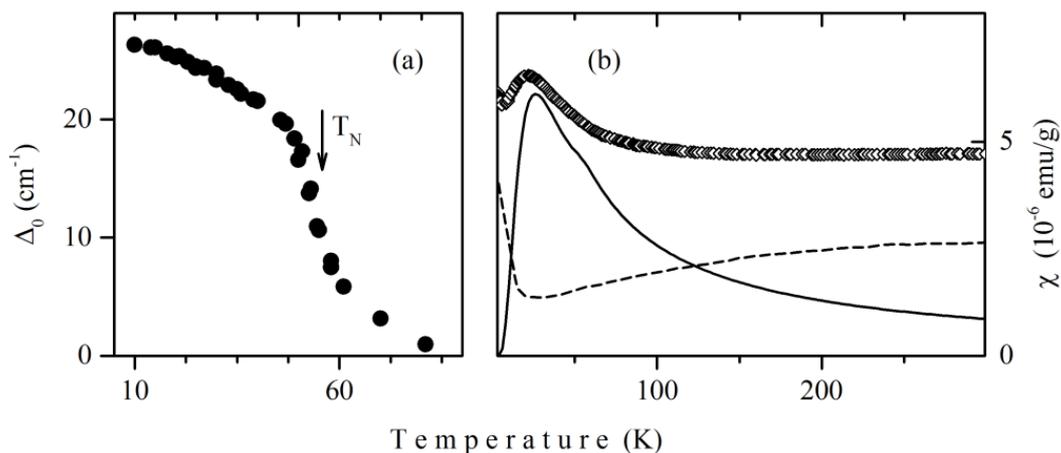


Рис. 2: (a) - Расщепление основного состояния Δ_0 иона Sm^{3+} в $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$.
 (b) Экспериментальная магнитная восприимчивость $\text{Sm}_2\text{BaNiO}_5$ [5]
 (символы), вычисленный вклад самария (сплошная линия), (c)
 экспериментальная восприимчивость Y_2BaNiO_5 [1]

Авторы благодарны Б.В. Миллю за синтез образца и М.Н. Поповой за полезные обсуждения.

Литература

1. J. Darriet, L.P. Regnault, *Solid State Commun.* **86** (1993) 409
2. К. Kojima, А. Keren, и др., *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995)
3. G. Xu, J. F. DiTusa, T. Ito, и др., *Phys. Rev. B* **54** (1996) 6827
4. G. G. Chepurko, и др., *Phys. Lett. A* **157** (1991) 81
5. E. García-Matres, и др., *J. Magn. Magn. Mater.* **149** (1995) 363
6. A. Zheludev, и др., *Phys. Rev. B* **54** (1996) 6437

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА И ГРАНАТА, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Nd³⁺

В.А. Клименко, А.В. Скачедуб, В.А. Исаев

*Кубанский Государственный Университет, Краснодар,
Ставропольская, 149,
valery_klimenko.1990@mail.ru*

Важная задача современной лазерной физики – расширение спектрального диапазона лазерного излучения. Области практического применения излучения различных длин волн - лазерные дальномеры, приборы для лазерного зондирования и др. С целью поиска новых нелинейных и активированных кристаллов с требуемыми характеристиками необходимо установление взаимосвязей между структурой, спектрально-люминесцентными, колебательными и другими физическими свойствами, которые определяют эффективность работы оптических приборов и устройств на основе кристаллов.

Для определения наиболее перспективных лазерных сред необходимо оценить параметры лазерного излучения, такие как: пиковое сечение испускания, коэффициент ветвления люминесценции, скорости спонтанных переходов, излучательные времена жизни энергетических уровней.

Сложные оксиды со структурой шеелита и граната известны как эффективные лазерные материалы, их кристаллическая структура допускает введение активаторов с различной электронной конфигурацией. Для осуществления высокоэффективной лазерной генерации на ионах неодима необходимо использовать кристаллические матрицы с очень коротким фононным спектром, что позволяет свести к минимуму безызлучательные потери. Известно, для того, чтобы не происходило тушение люминесценции, максимальная энергия фононов в кристалле должна составлять не более 400 см⁻¹ [1].

Теория Джадда-Офельта представляется удобным инструментом для характеристики лазерной среды и

сравнительной оценки лазерных свойств различных кристаллов. В данной работе проведено исследование спектроскопических характеристик кристаллов PbMoO_4 , $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLu}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaY}(\text{WO}_4)_2$, $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $(\text{Lu}_{0.1}\text{Gd}_{0.9})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ по спектрам поглощения, приведенным в работах [2-12]. Была выполнена оцифровка данных спектров поглощения и на их основе рассчитаны интегральные коэффициенты поглощения. Исходя из данных экспериментальных спектров поглощения, силы линий были рассчитаны согласно [13]:

$$S_{meas}(J \rightarrow J') = \frac{3ch(2J+1)}{8\pi^3\lambda e^2 N_0} \frac{9n}{(n^2+2)^2} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где J и J' - суммарный угловой момент верхнего и нижнего уровней, N_0 - концентрация ионов Nd^{3+} , λ - длина волны полосы поглощения, соответствующей переходу $J \rightarrow J'$, множитель $\frac{9n}{(n^2+2)^2}$ учитывает внутрикристаллическое поле, в котором расположены ионы активатора, c - скорость света, e - заряд электрона, h - постоянная Планка, $\int k(\lambda) d\lambda$ - интегральный коэффициент поглощения для каждой линии спектра.

Согласно теории Джадда-Офельта, сила линии электродипольного перехода определяются следующей формулой [14, 15]:

$$S_{calc}(J \rightarrow J') = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \left| \langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle \right|^2, \quad (2)$$

где Ω_t - параметры Джадда-Офельта, $\langle \| U^{(t)} \| \rangle$ - дважды редуцированные матричные элементы ранга t между состояниями, характеризуемыми квантовыми числами (S, L, J) и (S', L', J') . Значения матричных элементов для Nd^{3+} взяты из [16].

Приравнивая друг другу правые части выражений (1) и (2) и решая полученную переопределенную систему уравнений методом наименьших квадратов, были найдены значения параметров интенсивности Ω_t в различных кристаллических матрицах (таблица 1).

Таблица 1- Параметры интенсивности электронных переходов в ионахNd³⁺

Кристалл	Концентрация, ат.%	$\Omega_2 \times 10^{-20}$, см ²	$\Omega_4 \times 10^{-20}$, см ²	$\Omega_6 \times 10^{-20}$, см ²	X
PbMoO ₄ : NdNbO ₄	2.0	7.83	6.88	5.05	1.36
PbMoO ₄ : NaNd(MoO ₄) ₂	2.0	9.34	6.27	3.56	1.76
PbMoO ₄ : Nd ₂ (MoO ₄) ₃	2.0	6.74	3.73	2.19	1.71
PbMoO ₄ : Nd ₂ O ₃	1.9	5.56	4.98	3.46	1.44
NaGd(MoO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	0.9	24.36	7.89	6.42	1.23
NaLa(MoO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	2.0	11.21	1.82	1.67	1.09
NaLu(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	1.8	28.28	9.53	8.40	1.13
NaY(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	4.0	7.39	2.10	1.93	1.09
KBi(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	2.0	2.57	5.81	4.33	1.34
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	2.4	0.06	1.76	2.12	0.88
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	3.0	0.16	1.25	1.91	0.84
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	3.0	0.21	1.95	2.61	0.74
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	1.0	0.51	2.96	5.57	0.53
(Lu _{0.1} Gd _{0.9}) ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	0.5	0.12	2.83	3.81	0.74
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	1.0	0.07	0.97	2.16	0.82

Из приведенных данных видно, что Ω_2 для гранатов намного меньше, чем Ω_2 для шеелитов. Это является признаком понижения точечной симметрии активатора в шеелитах по сравнению с гранатами, а также большей ковалентности связи RE-O в шеелитах. Видно, что параметр $X = \Omega_4 / \Omega_6$ имеет меньшее значение для гранатов, что указывает на их перспективу в качестве среды для генерации на 1050 нм.

На основе значений параметров были рассчитаны вероятности переходов [13]:

$$A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle (S, L)J \| U^{(t)} \| (S', L')J' \rangle|^2 \quad (3)$$

Коэффициент ветвления люминесценции, определяющий количественное соотношение распределения переходов между каналами излучения, имеет следующий вид [13]:

$$\beta(J \rightarrow J') = \frac{A(J \rightarrow J')}{\sum A(J \rightarrow J')} = A(J \rightarrow J') \cdot \tau_r \quad (4)$$

Вероятность спонтанного излучения и излучательное время жизни τ_r , зависят друг от друга следующим образом [13]:

$$\tau_r = \frac{1}{\sum A(J \rightarrow J')}, \quad (5)$$

суммирование проводится по всем нижележащим уровням J' .

Результаты расчетов вероятностей переходов, коэффициентов ветвления и времени жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ для рассматриваемых кристаллов представлены в таблицах 2 - 4.

Таблица 2- Вероятности электронных переходов в ионах неодима Nd^{3+}

Кристалл	Концентрация, ат.%	${}^4I_{15/2},$ с ⁻¹	${}^4I_{13/2},$ с ⁻¹	${}^4I_{11/2},$ с ⁻¹	${}^4I_{9/2},$ с ⁻¹
PbMoO ₄ : NdNbO ₄	2.0	35	703	3954	4474
PbMoO ₄ : NaNd(MoO ₄) ₂	2.0	25	495	3010	3937
PbMoO ₄ : Nd ₂ (MoO ₄) ₃	2.0	15	304	1830	2352
PbMoO ₄ : Nd ₂ O ₃	1.9	24	482	2751	3210
NaGd(MoO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	0.9	42	817	4388	4571
NaLa(MoO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	2.0	10	195	1034	1018
NaLu(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	1.8	55	1070	5632	5599
NaY(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	4.0	10	204	1064	1033
KBi(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	2.0	28	550	3027	3321
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	2.4	11	234	1183	1025
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	3.0	10	197	986	827
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	3.0	11	233	1135	888
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	1.0	25	497	2303	1481
(Lu _{0.1} Gd _{0.9}) ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	0.5	22	433	2114	1653
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	1.0	5	153	856	565

Таблица 3- Коэффициенты ветвления для ионов Nd^{3+}

Кристалл	Концентрация, ат.%	${}^4I_{15/2}$	${}^4I_{13/2}$	${}^4I_{11/2}$	${}^4I_{9/2}$
PbMoO ₄ : NdNbO ₄	2.0	0.4	7.7	43.1	48.8
PbMoO ₄ : NaNd(MoO ₄) ₂	2.0	0.3	6.6	40.3	52.7
PbMoO ₄ : Nd ₂ (MoO ₄) ₃	2.0	0.3	6.8	40.7	52.2
PbMoO ₄ : Nd ₂ O ₃	1.9	0.4	7.5	42.5	49.6
NaGd(MoO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	0.9	0.4	8.3	44.7	46.6
NaLa(MoO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	2.0	0.4	8.7	45.8	45.1
NaLu(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	1.8	0.5	8.7	45.6	45.3
NaY(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	4.0	0.5	8.8	46.0	44.7
KBi(WO ₄) ₂ : Nd ₂ O ₃	2.0	0.4	8.0	43.7	47.9
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	2.4	0.5	9.6	48.2	41.8
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	3.0	0.5	9.8	48.8	40.9
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	3.0	0.5	10.3	50.1	39.1
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	1.0	0.6	11.5	53.5	34.4
(Lu _{0.1} Gd _{0.9}) ₃ Ga ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	0.5	0.5	10.3	50.1	39.2
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ : Nd ₂ O ₃	1.0	0.3	9.7	54.2	35.8

Таблица 4- Радиационное время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$ для ионов Nd^{3+}

Кристалл	Концентрация, ат.%	τ , мкс
$PbMoO_4: NdNbO_4$	2.0	109
$PbMoO_4: NaNd(MoO_4)_2$	2.0	134
$PbMoO_4: Nd_2(MoO_4)_3$	2.0	222
$PbMoO_4: Nd_2O_3$	1.9	155
$NaGd(MoO_4)_2: Nd_2O_3$	0.9	102
$NaLa(MoO_4)_2: Nd_2O_3$	2.0	443
$NaLu(WO_4)_2: Nd_2O_3$	1.8	81
$NaY(WO_4)_2: Nd_2O_3$	4.0	432
$KBi(WO_4)_2: Nd_2O_3$	2.0	144
$Gd_3Ga_5O_{12}: Nd_2O_3$	2.4	407
$Gd_3Ga_5O_{12}: Nd_2O_3$	3.0	494
$Y_3Al_5O_{12}: Nd_2O_3$	3.0	441
$Y_3Al_5O_{12}: Nd_2O_3$	1.0	232
$(Lu_{0.1}Gd_{0.9})_3Ga_5O_{12}: Nd_2O_3$	0.5	236
$Lu_3Al_5O_{12}: Nd_2O_3$	1.0	632

Видно, что для кристаллов гранатов характерен большой коэффициент ветвления для канала ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$. При этом шеелиты имеют меньшее радиационное время жизни уровня ${}^4F_{3/2}$, что может способствовать большей квантовой эффективности.

В настоящей работе на основе спектров поглощения, снятых при $T = 300K$, методом Джадда-Офельта вычислены параметры интенсивности ионов Nd^{3+} . Также для исследуемых монокристаллов одинарных и двойных вольфраматов со структурой шеелита, а так же гранатов рассчитаны радиационные времена жизни τ , возбуждённых состояний Nd^{3+} , коэффициенты ветвления люминесценции β между мультиплетами ионов неодима. Установлено, что в кристаллах со структурой шеелита Nd^{3+} имеет меньшее радиационное время жизни, чем в гранатах. В кристаллах гранатов Nd^{3+} имеет меньшее значение параметра X , что указывает на их большую перспективу в качестве лазерных сред для генерации вблизи 1,06 мкм (на переходе ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$).

Литература

1. Крамущенко Д.Д. Использование методов ЭПР для исследования и диагностики материалов, перспективных для применений в квантовой электронике: дис. канд. физ.-мат. наук:

- 01.04.07 / Д.Д. Крамущенко; ФТИ им. А.Ф. Иоффе. – СПб., 2013. – 113 С.
2. Yu.N. Gorobets, M.B. Kosmynaa, A.P. Luchechko et al. // Crystallography Reports. – 2012. – Vol.57. - №7. – P. 962-966
 3. X. Li, Z. Lin, L. Zhang et al. // Journal of Crystal Growth. – 2006. – V. 290. – P. 670-673
 4. Shekhovtsov A.N. Functional Materials. – 2012. – V. 19. - №2. – P. 221-225
 5. H. Zhao, Jiyang Wang, Huaijin Zhang et al. // Materials Letters. – 2007. – V. 61. – P. 4697-4699
 6. R. G. Salunke, D. G. Desai, A. K. Singh et al. // PhysicaScripta. – 2013. – V. 87. – P. 1-6
 7. H. Xie, D. Shen, X. Wang et al. // Journal of Crystal Growth. – 2008. – V. 310. – P. 2550-2554
 8. D. Sun, Q. Zhang, Z. Wang et al. // Cryst. Res. Technol. – 2005. – V. 40. - № 7. – P. 698-702
 9. M. Sekita and S. Kimura // Journal of Applied Physics. – 1983. – V. 54. – P. 3415-3421
 10. M. Kramer, R. Boyd // Physical Review B. – 1981. – V. 23. - №3. – P. 986-991
 - 11 Z. Jia, X. Tao, H. Yu et al. // Optical Materials. – 2008. – V. 31. – P. 346-349
 12. M. Sugiyama, Y. Fujimoto, T. Yanagida et al. // Optical Materials. – 2011. – V. 33. – P. 905-908
 13. D.K. Sardar, W.M. Bradley, J.J. Perez // Journal Of Applied Physics. – V. 93. - № 5. – P. 2602-2607
 14. B.R. Judd // Phys. Rev. – 1961. – Vol. 127. – P. 750-762
 15. G.S. Ofelt // J. Chem. Phys. – 1962. – Vol. 37. – P. 511-519
 16. A.A. Kaminskii, G. Boulon, M. Buoncristiani et al. // Phys. Stat. Sol. – 1994. – V. 141. – P. 471-494

БИЭКСИТОННАЯ КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА ПРИ НАЛИЧИИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

*Н.С. Тихомирова^{1,2}, Н.А. Мыслицкая^{1,2}, И.Г. Самусев¹,
В.В. Брюханов¹*

¹ФГАОУ ВПО «Балтийский федеральный университет им.
И. Канта», 236041 Россия, г. Калининград, ул. А. Невского, 14
²ФГБОУ ВПО «Калининградский государственный технический
университет», 236021 Россия, г. Калининград, Советский
проспект, 1
myslitskaya@gmail.com

Electron energy transfer between semiconductor quantum dots on the nanoporous silica surface has been studied by means of the spectral-kinetic methods. Dipol-dipol energy transfer between two- (CdSe/CdS/ZnS) and single-shell (CdSe/ZnS) quantum dots efficiencies, luminescence lifetimes, quantum yields, transfer distances and transfer rate constants have been estimated.

Интерес к исследованию квантовых точек обусловлен их уникальными оптическими свойствами, зависящими от структуры КТ и большим квантовым выходом люминесценции. [1, 2]. При применении КТ в оптоэлектронике, биологии и медицине большое значение имеет их пространственное распределение и взаимодействие с окружением в процессах миграции и переноса энергии [3].

В настоящей работе были проведены спектрально-кинетические исследования процессов переноса электронной энергии между КТ типа CdSe/CdS/ZnS (КТ-донор (D), зеленое свечение) и CdSe/ZnS (КТ-акцептор (A), красное свечение), адсорбированных на нанопористом кремнеземе (силохром-80), с размерами пор 40 нм.

При анализе данных по тушению фотолюминесценции КТ-донора адсорбатами КТ-акцептора, было обнаружено, что при примерно одинаковом суммарном квантовом выходе свечения

при увеличении концентрации акцептора тушение флуоресценции экситонов КТ-донора происходит более эффективно, чем возрастание квантового выхода КТ-акцептора. Это свидетельствует, что наряду с безызлучательным $d-d$ переносом, существует и иной механизм тушения экситонной флуоресценции КТ-донора, в частности, по механизму переноса электрона (NO-FRET) [4], который ускоряется при увеличении концентрации акцептора.

Анализ кривых затухания фотолюминесценции КТ-донора и КТ-акцептора позволил установить, что данные кривые хорошо аппроксимируются биэкспоненциальной функцией:

$$I(t) = A + B_1 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + B_2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (1)$$

где τ_1 и τ_2 – характерные времена двух процессов затухания, соответственно порядка 10^{-10} и 10^{-8} с; B_1 и B_2 – весовые коэффициенты соответствующих экспонент.

С увеличением содержания акцептора (КТ-акцептор) на поверхности кремнезема наблюдалось изменение коэффициентов B_1 и B_2 , а также времен затухания τ_1 и τ_2 по-разному, что свидетельствовало о различном участии короткоживущих и долгоживущих экситонов в процессе обмена электронной энергией возбуждения. Были рассчитаны константы скорости переноса энергии и эффективность переноса для каждого типа экситонов в рамках теории $d-d$ -переноса энергии Ферстера [1]. Результаты представлены в таблице.

Из Таблицы видно, что времена затухания флуоресценции быстрого и медленного компонентов КТ-донора отличаются примерно в 50 раз и изменяются по-разному от концентрации КТ-акцептора на поверхности. Рассчитанные характеристики переноса для «долгоживущих» электронных состояний изменяются значительно и дают большее увеличение эффективности.

Следует заметить, что используемые в экспериментах концентрации КТ на кремнеземе порядка 10^{-4} – 10^{-6} нм⁻² при

допущении равномерного распределения дают значения расстояний R переноса порядка 320 нм, при которых никакие процессы безызлучательного переноса энергии или заряда не должны происходить. Следует предположить, что сорбция КТ происходит по кластерному закону распределения в пределах толщины одного слоя, поскольку изотермы сорбции были линейными.

Таблица. Энерго-кинетические характеристики переноса электронной энергии между квантовыми точками на поверхности кремнезема С-80 при постоянной концентрации донора $C_D = 10^{-3}$ нм⁻² и изменяющимися концентрациями C_A акцептора: B_1/B_2 – отношение весовых коэффициентов биэкспоненциальной зависимости люминесценции донора; τ_1, τ_2 – времена затухания компонентов свечения флуоресценции донора; $E^{(1)}/E^{(2)}$ – отношение эффективностей переноса энергии для соответствующих компонентов деактивации фотолюминесценции; $k_{dd}^{(1)}, k_{dd}^{(2)}$ – константы переноса; $R^{(1)}/R^{(2)}$ – отношение радиусов переноса, вычисленное для быстрой и медленной компонент кривой затухания флуоресценции КТ-донора

№ п/п	$C_A,$ 10^{-6} нм ⁻²	$\frac{B_1}{B_2}$	$\tau_1,$ нс	$\tau_2,$ нс	$\frac{E^{(1)}}{E^{(2)}}$	$k_{dd}^{(1)},$ нс ⁻¹	$k_{dd}^{(2)},$ мкс ⁻¹	$\frac{R^{(1)}}{R^{(2)}}$
1	-	6,1	0,55	30,2	-	-	-	-
2	1,57	12,4	0,48	26,4	1,10	0,29	4,8	13,84/ 14,09
3	3,14	18,9	0,43	20,2	0,64	0,49	16,4	12,69/ 11,47
4	6,27	43,8	0,40	14,9	0,53	0,67	34,0	12,05/ 10,16

Так как рассчитанное критическое расстояние переноса составляет 10-14 нм и почти не изменяется при увеличении концентрации КТ-акцептора, то перенос электронной энергии осуществляется в пределах одного кластера, причем наибольшая эффективность переноса наблюдается при dd -безызлучательном переносе энергии долгоживущих экситонов в связи с большим временем жизни. Внутри кластера могут иметь место и другие

виды взаимодействия, в частности, перенос заряда и обменное взаимодействие. Но так как константы переноса экситонной энергии изменяются почти одинаково для быстрого и медленного компонентов, то можно говорить о едином механизме переноса энергии – *dd*-переносе.

Таким образом, биекспоненциальное затухание фотолюминесценции КТ можно объяснить наличием двух процессов с различной скоростью дезактивации: 10^{-10} с и 10^{-8} с, при этом взаимодействие между двумя КТ достаточно хорошо описывается в рамках теории диполь-дипольного переноса.

Работа подготовлена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ (проект № 3.809.2014/К).

Литература

1. Klimov V. I. Nanocrystal quantum dots. 2nd Edition, CRC Press (2010) 453.
2. Федоров А. В., Рухленко И. Д., А. В. Баранов, С. Ю. Кручинин. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек, Санкт-Петербург, Наука (2011) 188.
3. Н. А. Мыслицкая, И. Г. Самусев, В. В. Брюханов. Известия вузов. Физика, 57, № 7 (2014) 52-59
4. E. I. Zenkevich, E. I. Sagun, V. N. Knyukshto, A. S. Stasheuski, V. A. Galievsky, A. P. Stupak, T. Blaudeck, C. von Borczyskowski. J. Phys. Chem. C., 115 (2011) 21535 – 21545

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdSe/CdS/ZnS И CdSe/ZnS В НАНОПОРАХ КРЕМНЕЗЕМА

Н.С.Тихомирова¹, Н.А. Мыслицкая¹, И.Г. Самусев²,
В.В. Брюханов²

¹ ФГБОУ ВПО "Калининградский государственный технический университет", г. Калининград, Россия, e-mail:

bellaktriss@mail.ru, myslitskaya@gmail.com

²БФУ им. И. Канта, г. Калининград, Россия,
the_samusev@yahoo.com, bryukhanov_v.v@mail.ru

Processes of electron energy transfer in the individual and paired quantum dots under the influences of ablative silver nanoparticles local plasmons have been investigated by means of the spectral-kinetic methods on the nanoporous silica surface.

В научной литературе и прикладной нанофотонике не ослабевают интерес к кристаллическим квантовым точкам [1,2]. Актуальны так же исследования процессов передачи электронной энергии между КТ, хаотически распределенными в объеме, на поверхности твердого тела или полимера. Важное практическое значение имеют исследования по влиянию плазмонных взаимодействий на релаксационные процессы в полупроводниковых квантовых точках (КТ) [3]. Проблемы плазмонного взаимодействия в системах с красителями [4] и квантовыми точками представляют значительный практический интерес при создании, например, различного назначения гетероструктур с КТ [5], где всегда присутствуют металлические наночастицы-контакты, а также при создании квантово-плазмонных систем-спазеров [6].

В работе представляло интерес исследовать влияние плазмонной энергии поверхностных плазмонов, генерируемых в наночастицах абляционного серебра (АНЧ), на процессы затухания экситонов в КТ (КТ₁- доноры-CdSe/CdS/ZnS - изготовлено «Nanotech –Doubna LLC» и КТ₂- акцепторы -

CdSe/ZnS -фирма NFM Ltd, Беларусь) и на процессы диполь - дипольного переноса между ними на поверхности кремнезема.

АНЧ получали методами лазерной абляции в воде. Размеры полученных АНЧ серебра исследовали на фотокорреляционной установке Photocor-Complex (Россия). Максимальное число АНЧ имели радиус $R \approx 40$ нм. В работе спектрально-кинетическими методами изучены процессы переноса электронной энергии между полупроводниковыми квантовыми точками (КТ) на поверхности широкопористого кремнезема в присутствии наночастиц серебра. Измерения проводили на оптической модульной системе Fluorolog-3 (Horiba, Франция). Кинетические характеристики получены при импульсном фотовозбуждении Nanoled ($\lambda=405$ нм, $\tau < 20$ пс), длиной волны которого одновременно происходит возбуждение поверхностных плазмонов в АНЧ серебра. В работе были использованы концентрации C_D и C_A КТ-донора и КТ- акцептора, соответственно равные 10^{-3} нм $^{-2}$ и $1,57 \cdot 10^{-6}$ нм $^{-2}$. Концентрация C_{Ag} наночастиц серебра изменялась в пределах от $2,1 \cdot 10^{-10}$ до $2,1 \cdot 10^{-9}$ нм $^{-2}$. Результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кинетические характеристики переноса энергии между квантовыми точками на поверхности кремнезема от концентрации наночастиц серебра: $E^{(1)}$, $k_{dd}^{(1)}$ и $E^{(2)}$, $k_{dd}^{(2)}$, –эффективности переноса и константы скорости переноса для быстрой и медленной компонент затухания соответственно

Образец, $\lambda_{ex} = 405$ нм ($\tau < 20$ пс)	Концентрация АНЧ Ag, $\times 10^{-9}$ нм $^{-2}$	$k_{dd}^{(1)}$, $\times 10^8$, с $^{-1}$	$k_{dd}^{(2)}$, $\times 10^6$, с $^{-1}$	$E^{(1)}$	$E^{(2)}$
КТ $_1$ + КТ $_2$	-	2,90	4,76	0,138	0,126
КТ $_1$ + КТ $_2$	0,21	42,5	35,9	0,701	0,520
КТ $_1$ + КТ $_2$	0,525	37,3	76,7	0,873	0,662
КТ $_1$ + КТ $_2$	2,1	47,2	109	0,958	0,758

Резонансное фотовозбуждение поверхностных плазмонов в АНЧ Ag одновременно с квантовыми точками приводит к диполь-дипольному обмену плазмонной энергией с КТ за время жизни экситонов и дополнительной подкачке энергии

возбуждения от поверхностных плазмонов. При концентрациях наночастиц серебра на поверхности кремнезема $C_{Ag} > 2,1 \cdot 10^{-9} \text{ нм}^{-2}$ наблюдалось эффективное тушение фотолюминесценции KT_1 и KT_2 , а также систем ($KT_1 + KT_2 + C_{Ag}$). Определена константа скорости тушения, которая оказалась равной $k_Q = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Эта величина совпадает по порядку величины с литературными данными для механизма металлического тушения органических молекул наночастицами металлов [7, 8]. Полученные результаты объяснены процессами диполь-дипольного обмена энергией между плазмонами и электронными состояниями квантовых точек.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.809.2014/К.

Литература

1. Klimov V. I. Nanocrystal quantum dots. 2nd Edition. CRC Press 453 (2010)
2. Федоров А.В., Рухленко И.Д., Баранов А.В., Кручинин С.Ю. Оптические свойства полупроводниковых квантовых точек, Санкт-Петербург, Наука (2011) 188
3. Henini Mohamed. Handbook of Self Assembled Semiconductor Nanostructures for Novel Devices in Photonics and Electronics. Elsevier, Science and Technology, Inc., (2008). 864
4. Брюханов В.В., Минаев Б.Ф., Цибульникова А.В., Н.С. Тихомирова, Слежкин В.А. Оптический журнал, Т.81, № 11 (2014), С. 7–14
5. Fedorov A. V., Baranov A.V., Rukhlenko I.D., Phys. Rev., 76 (2007), 0453332-1–045332-7
6. Андрианов Е.С., Пухов А.А., А.В. Дорофеев, А.П. Виноградов, Лисянский А.А. ЖЭТФ, Т.144, № 2(8) (2013), 243–252
7. Gaponenko S.V. Introduction to Nanophotonics, Cambridge, Cambridge University Press (2010)
8. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / М.: Наука. – 1978

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВОЗБУЖДАЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЯ Р6Ж НА ПОРИСТОЙ СЕРЕБРЯНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А.В.Цибульникова², В.А.Слежкин², А.Ю.Зюбин¹,
В.В. Брюханов¹

¹Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта; Россия, 236041, г.Калининград, ул. А.Невского, 14;
+7(4012) 595597, +7(4012) 465813, temorgold@mail.ru

²Калининградский государственный технический университет,
Россия, 236022, г.Калининград, Советский пр. 1

An increase in the roughness of the surface increases the intensity of the luminescence is noted. It was found that the lifetime of excited state of the rhodamine 6G molecules increases near the surface of silver. The Raman scattering by molecules of the rhodamine 6G for different film thickness of PVA on the silver surface is analyzed.

Известно, что глубина проникновения в диэлектрик электромагнитного поля поверхностных плазмонов (ПП), возникающих на поверхности металлических пленок при возбуждении р-поляризованным светом, может составлять от десятков нм до нескольких мкм, уменьшаясь по экспоненциальному закону [1, 2]. В этой связи нами исследовано воздействие поля плазмонов, генерируемых серебряной поверхностью с различной шероховатостью, на свечение молекул родамина 6Ж (Р6Ж) распределенных в пленках поливинилового спирта (ПВС) различной толщины, сформированных на серебре.

На поверхности серебра обработанной электрохимическим способом (катодным осаждением серебра и последующим анодным растворением) по методике [3], формировали пленки ПВС толщиной 2.5, 5.0, 7.5 и 10 мкм, с распределенными в них молекулами Р6Ж концентрацией 10^{-3} М. Сканы поверхностей и спектры гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС) получены на оптической системе Centaur. Профили серебряных

поверхностей (рис. 1) подтверждают их различную шероховатость, в частности наличие острых пиков зерен на поверхности с анодным растворением (АР), что очень важно, т.к. именно вблизи них наблюдается максимальная интенсивность локального поля ПП, превышающая интенсивность поля ПП вблизи серебряной поверхности без анодного растворения (БАР). Спектры ГКРС молекул Р6Ж, адсорбированных на поверхности серебра, представленные на рис. 2 находятся в соответствии с предыдущим наблюдением, а именно, интенсивность излучения выше для поверхностей с АР.

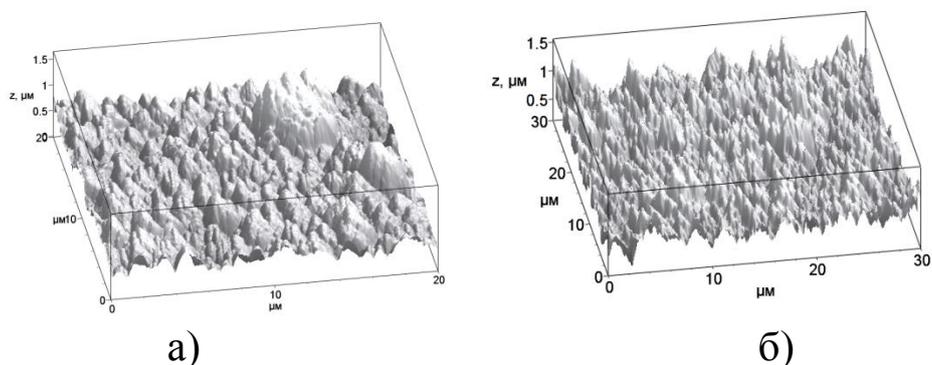


Рис. 1. Сканы серебряных поверхностей: а) – без анодного растворения; б) – с анодным растворением

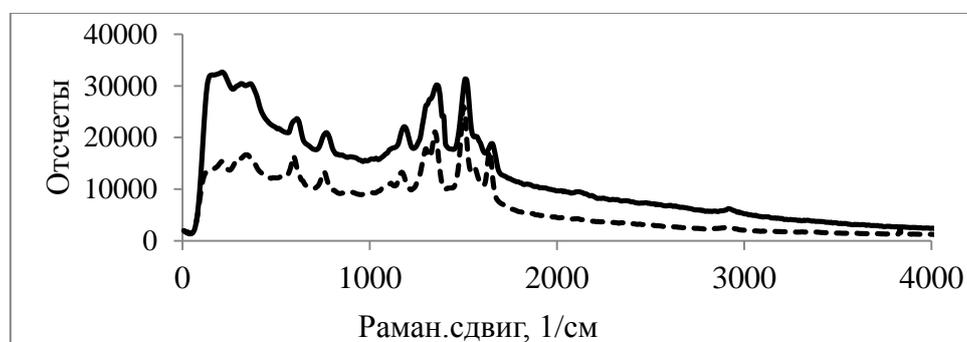


Рис. 2. Спектры ГКРС молекул Р6Ж в пленке ПВС толщиной $\delta=2.5$ мкм: сплошная кривая соответствует поверхности с АР; пунктирная – поверхности без АР. $C_{Р6Ж}=10^{-3}$ М

Этот факт подтверждается и результатами зависимости рамановского сигнала от толщины пленки ПВС с красителем, приведенными на рис. 3. Причем на поверхности серебра с АР в пленках ПВС наблюдается сигнал ГКРС вплоть до толщины 10 мкм, а на поверхности без АР уже при толщине пленки 7.5 мкм он практически исчезает. Плазмонные волны возбуждаются р-

поляризованным излучением, поэтому нами исследовано влияние ПП на люминесценцию молекул Р6Ж и длительность их существования в возбужденных состояниях за счет воздействия электрического поля (вектором \mathbf{E}^P лежит в плоскости падения).

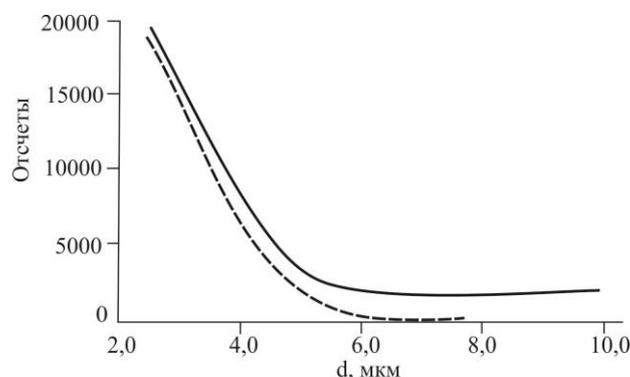


Рис. 3. Зависимость интенсивности рамановского сигнала от толщины пленки ПВС (концентрация Р6Ж 10^{-3} М): сплошная кривая – поверхность АР; пунктирная кривая – поверхность БАР

В табл. 1 приведены значения коэффициентов усиления для пленки толщиной 10 мкм, рассчитанные по спектрам люминесценции полученным на оптической системе Fluorolog фирмы Horiba ($k = I/I_0$ - коэффициент усиления люминесценции; I_0 и I – интенсивности быстрой флуоресценции Р6Ж в отсутствие серебряной подложки (на полированном стекле - I_0) и на поверхности серебра как БАР, так и с АР).

Таблица 1. Коэффициенты усиления интенсивности люминесценции Р6Ж при возбуждении р-поляризованным излучением $\lambda_{\text{возб}}=420$ нм под различными углами.

Угол падения, град.	Коэффициент усиления (k) на поверхности серебра	
	БАР	АР
30	7,35	4
45	10	5,5
60	11,2	6,3

В табл. 2 приведены времена жизни возбужденного состояния молекул Р6Ж на серебряной поверхности в пленке толщиной 10 мкм для трех углов падения, рассчитанные по

измерениям длительности люминесценции с помощью специального программного обеспечения системы Fluorolog (в качестве источника излучения использовали твердотельного импульсный диод NanoLed – 405 нм, $\tau \approx 200$ пс).

Таблица 2. Времена жизни возбужденного состояния молекул Р6Ж на стекле и серебряной поверхности при возбуждении р-поляризованным излучением

Поверхность	τ , нс		
	$\alpha=60^\circ$	$\alpha=45^\circ$	$\alpha=30^\circ$
Полированное стекло	3,98	4,24	3,86
Серебро БАР	4,35	5,11	5,04
Серебро АР	5,03	5,01	5,01

Таким образом, возбуждение р-поляризованным светом усиливает интенсивность люминесценции молекул Р6Ж как на матовой (БАР), так и на шероховатой поверхности (АР) серебра. Времена жизни возбужденного состояния молекул Р6Ж возрастают в присутствии металлической поверхности. Полученные результаты находятся в соответствии с выводами, приведенными в работе [3]. Следует заметить, что диполи молекул красителя в пленке распределены хаотически и люминесценция молекул в ПВС будет возбуждаться не только р-, но и s-поляризованным излучением. Поэтому возбужденные диполи молекул красителя, находящиеся вблизи металлической поверхности, получив энергию падающего излучения при любой ориентации вектора \mathbf{E} , будут генерировать плазмонную волну.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки РФ № 3.809.2014/К.

Литература

1.Ford G.W., Weber W.H. Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces // North-Holland, Amsterdam. Phys. Lett. 113, No. 4 (1984).- P.195—287

2. Герман А.Е., Гачко Г.А., Зависимость усиления ГКР и флуоресценции от расстояния между адсорбируемой молекулой и металлической поверхностью // ЖПС. Т.68, №6, (2001) с.757-760
3. Брюханов В.В., Слежкин В.А., Горлов Р.В., Самусев И.Г. Перенос энергии поверхностного плазмонного резонанса с шероховатых серебряных пленок на молекулы родамина 6Ж в пленке поливинилового спирта // Казанская наука.- Сб. научн. статей.- Казань.- 2011. – С.4-9
4. Минаев Б.Ф., Брюханов В.В., Цибульникова А.В., Тихомирова Н.С., Слежкин В.А. Плазмонное усиление и тушение флуоресценции и фосфоресценции анионных и катионных красителей в различных средах // Оптический журнал. Т.81, №11, (2014) с.7-14

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА КИНЕТИКУ ДЕЗАКТИВАЦИИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ЭОЗИНА В ПЛЕНКЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Е.И. Константинова², В.А. Слежкин², В.В. Брюханов¹

*¹Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта,
236041, Россия, г. Калининград, ул.
Невского, 14, bryukhanov_v.v@mail.ru*

*²Калининградский государственный технический университет,
236022, г. Калининград, Советский проспект, 1.
konstantinovaeliz@gmail.com, vslezhkin@mail.ru*

Spectral and kinetic studies of the eosin molecules were carried out in the presence of silver nanoparticles in the polyvinyl alcohol films. The intensity of luminescence quantum yields and lifetimes of fluorescence have been measured. The effect of the nanoparticle structure on the fluorescence kinetics of eosin deactivation is found.

Включение металлических наночастиц в различные оптические среды может привести к существенному изменению

электрического поля в среде, возникающего при возбуждении электромагнитной волной [1]. Структура наночастиц, особенно для процессов, чувствительных к наномасштабным конфигурациям системы, таких как кросс-аннигиляция между триплетными возбужденными молекулами красителя и возбужденными синглетными молекулами кислорода [2], используемых в качестве датчика кислорода, является определяющей. Между тем, особенность структуры наночастиц сказывается на процессе дезактивации возбужденных синглетных молекул. В работе [3] по исследованию влияния эффекта оболочки наночастиц золей серебра на флуоресценцию катионной молекулы (родамина 6Ж) в пленках поливинилового спирта на фоне усиления свечения молекул красителя в присутствии наночастиц серебра было обнаружено ослабление интенсивности и уменьшение времен жизни возбужденных молекул с наночастицами, покрытыми защитной оболочкой. Поскольку перенос энергии между молекулой красителя идет по диполь-дипольному (ферстеровскому) механизму, где, помимо расстояния между молекулой и наночастицей, играет роль и ориентация молекулы, то представляло интерес изучить и взаимодействие анионного красителя со структурной («ядро+оболочка») наночастицей. В качестве молекул такого красителя был выбран эозин, поглощающий в видимом диапазоне.

В настоящее время существует целый ряд методов, позволяющих синтезировать наночастицы благородных металлов [4-6]. Однако ни один из них не способен синтезировать чистые металлические наночастицы («голые наночастицы»). Методы коллоидной химии, основанные на восстановлении солей металлов, метод лазерной абляции металлической пластины в жидкость, синтезируют наночастицы, покрытые оболочкой, при этом толщина оболочки варьируется от 0,1 до 3 нм. В данном эксперименте использовали наночастицы серебра, полученные при абляции серебряной пластины в дистиллированную воду (далее — абляционные наночастицы), и наночастицы цитратного золя серебра, толщина оболочки, которых составляет около 0,2 нм и 2 нм соответственно.

Размеры приготовленных наночастиц были исследованы методом фотокорреляционной спектроскопии на установке FotoCor-Complex. Средние размеры абляционных наночастиц (АНЧ) серебра и наночастиц цитратного золя составляли 33 и 36 нм соответственно. Спектры поглощения гидрозолей серебра регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shyimidzu UV-2600 (Япония) в диапазоне 300—700 нм. Из рис. 1 видно, что максимумы оптической плотности серебряных наночастиц соответствуют длинам волн 402 и 424 нм, что соотносится с литературными данными для тех же размеров наночастиц. Протяженность спектра поглощения абляционных наночастиц в длинноволновую область можно объяснить неоднородной морфологией наночастиц, обусловленной условиями абляции.

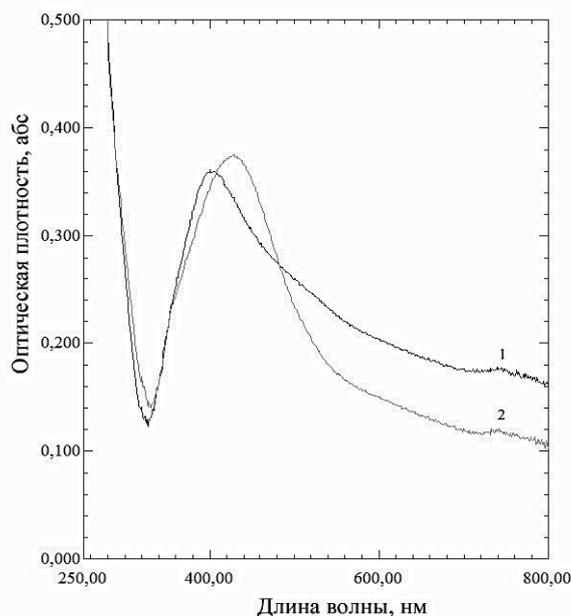


Рис. 1. Спектр поглощения абляционных наночастиц серебра (1) и наночастиц цитратного золя серебра (2)

Пленки поливинилового спирта изготавливали методом налива на стекло водных растворов эозина и ПВС квалификации ХЧ, содержащих наночастицы серебра. Толщина пленок после высыхания при комнатной температуре составила $d \approx 20$ мкм. Концентрация эозина в пленках $C = 2,1 \cdot 10^{-4}$ М, концентрации наночастиц абляционного серебра и цитратного золя была примерно одинакова и составила $C = 0,89 \cdot 10^{-8}$ М.

В результате проведенных спектрально-кинетических исследований на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301 (Япония) ($\lambda = 510$ нм) и на оптической модульной системе Fluorolog-22 фирмы Horiba (Франция) с лазерным диодом NanoLed с $\lambda = 505$ нм было обнаружено в присутствии наночастиц серебра ослабление интенсивности свечения и уменьшение времени жизни молекул эозина (таблица 1).

Таблица 1. Интенсивность свечения I , время жизни τ_{fl} , и квантовый выход ϕ_{fl} синглетных молекул эозина в пленке поливинилового спирта (ПВС) в присутствии АНЧ серебра и НЧ цитратного золя

Состав пленки ПВС	I , отн.	τ_{fl} , нс	ϕ_{fl} , проц.
Эозин	893,83	2,95	36,80
Эозин + АНЧ Ag	769,87	2,69	33,33
Эозин + НЧ цитратного золя	739,81	2,51	21,35

Как видно из табл. 1, время жизни возбужденных молекул эозина в присутствии АНЧ серебра больше, чем в присутствии наночастиц цитратного золя серебра, для первых выше и квантовый выход. Таким образом, можно предположить, что оболочка в структуре серебряных наночастиц «тушит» плазмонную волну, возникающую в наночастицах при электромагнитном возбуждении, что ведет к замедлению процесса тушения.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.809.2014/К.

Литература

1. Aslan K., McDonald K., Previte Michael J.R., Zhang Y., Geddes C.D.. Chem. Phys. Lett, 464 (2008) 216-219.
2. Брюханов В.В., Цибульникова А.В., Самусев И.Г., Слежкин В.А. Влияние наночастиц серебра на динамику синглет-синглетного переноса энергии люминофоров в тонких пленках поливинилового спирта// ЖПС. - 2014. - Т.81. №4. - с. 515-521.

3. Константинова Е.И., Слежкин В.А., Брюханов В.В. Влияние оболочки наночастиц серебра на поверхностный плазмонный резонанс и флуоресценцию родамина бж в пленке поливинилового спирта / Балтийский Морской Форум, XIII Международная научная конференция: «Инновации в науке, образовании и предпринимательстве - 2015».- Калининград/ Тез. докл., С.13-16.
4. Подлегаева Л.Н., Звиденцова Н.С., Колесников Л.В. Исследование условий получения наночастиц сеебра и золота при химическом осаждении / Ползуновский вестник, 2008, № 3, с. 96-98
5. Rad A.G., Abbasi H., Golyari K. Fabrication and Nonlinear Refractive Index Measurement of Colloidal Silver NanoparticlesюInt. J.f Appl. Phys. and Math., Vol. 2, № 2, 2012, p.135-138
6. L. Rodri´guez-Sa´nchez, M. C. Blanco, and M. A. Lo´pez-Quintela. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles. J. Phys. Chem. B 2000, 104, P. 9683-9688

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНОМОДОВЫХ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ СХЕМ В СТЕКЛЕ НА ДЛИНЕ ВОЛНЫ 1.55 МКМ

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

*Кубанский государственный университет, Россия, 350040,
Краснодар, ул. Ставропольская, 149
vek-shin@mail.ru*

Waveguide structures in glass have been designed, fabricated and studied for use in integrated-optic schemes for communication and sensor systems with working wavelength 1.55 μm .

Интегральная оптика в стекле является перспективной базой для создания пассивных элементов оптической обработки информации [1]. Целью работы является разработка, изготовление и исследование базовых волноводных элементов передачи и распределения оптического излучения для

применения в различных устройствах фотоники с рабочей длиной волны 1.55 мкм. Использовались термический ионный обмен $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ в стекле К-8 для формирования волноводных каналов и электростимулированная миграция ионов Ag^+ для их заглабления под поверхность стекла.

Разработка интегрально-оптических схем проводилась в 2 этапа. На первом этапе определялось формирующее волновод пространственное распределение концентрации ионов Ag^+ в стекле путем решения двумерного нелинейного уравнения диффузии, которое описывает термический ионный обмен $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ и стимулированную миграцию ионов серебра. На втором этапе были выбраны оптимальные геометрические конфигурации волноводных схем с заданными оптическими характеристиками путем применения метода распространяющегося пучка.

Для создания волноводов с симметричным профилем показателя преломления необходимо было уменьшить боковую диффузию ионов серебра, и для этого использовалась фотомаска с шириной щелей 2 мкм. Для уменьшения уровня потерь в волноводах использовался разбавленный расплав $AgNO_3/NaNO_3$ в молярном соотношении 1:200 с целью уменьшения вероятности образования коллоидных частиц серебра. Для подбора одномодового режима температура процесса ионного обмена и его время варьировались: температура в диапазоне 350-390 °С, время в диапазоне 35-100 минут.

Были изготовлены одномодовые прямолинейные и S-изогнутые канальные волноводы, Y-разветвители, направленные ответвители с различным коэффициентом связи, интерферометры Маха-Цендера. Измерение размеров поля моды изготовленных волноводов на длине волны 1.55 мкм проводилось с применением ПЗС-камеры SpiriconSP503U-1550.

На рис.1 представлены контуры интенсивности поля на выходном торце заглабленного Ag^+ -волновода. Измеренный размер поля волноводной моды составил 11.4×10.4 мкм. На том же рисунке показано поле моды волоконного световода типа SMF-28 с эффективным диаметром 10.3 мкм. Как видно, размеры мод волновода и волокна близки друг к другу. Потери излучения

в прямолинейных каналах, измеренные методом половинного деления образца с волноводами, составили $1 \div 1.5$ дБ/см.

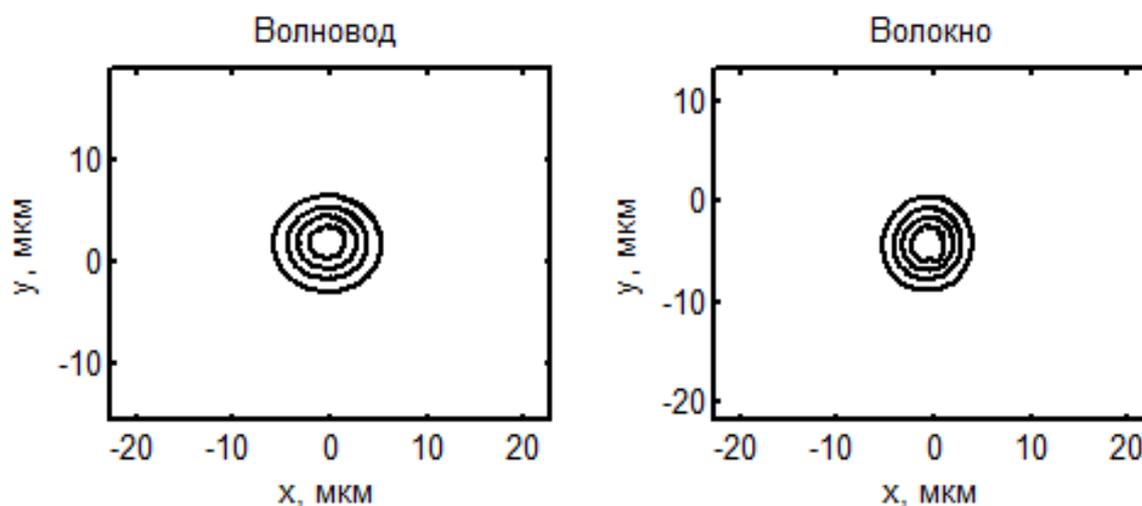


Рис. 1. Измеренное распределение интенсивности оптического излучения на выходном торце заглубленного Ag^+ -волновода в стекле и распределение излучения на торце одномодового волоконного световода SMF-28

Таким образом, были изготовлены одномодовые волноводные структуры с рабочей длиной волны 1.55 мкм. Параметры изготовленных волноводных структур хорошо согласуются с результатами их теоретического моделирования.

Литература

1. A. Tervonen, S. Honkanen, B.R. West. Optical Engineering. 50, Paper 071107 (2011)

ОПТИЧЕСКИЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО ПОЛИУРЕТАНА С ДОБАВКАМИ НАНОЧАСТИЦ

С.С. Ануфрик, В.В. Тарковский, Г.Г. Сазонко, А.М. Ляликов

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»; Республика Беларусь, 230023, г. Гродно, ул. Ожешко, 22; (152) 43-89-33, anufrick@grsu.by

Optical and generation properties of nine active elements on the basis of the polyurethane activated by oxazine 17 modified by an additive of the nanoparticles of gold and silver are investigated. As a result of researches of optical quality of samples of solid-state active mediums on the basis of polyurethane matrixes it is established that samples possess high optical quality. Shadow pictures visualize the optical twisted and confirm high optical quality of the central zone of samples. The efficiency of generation of the studied mediums, obtained at conditions of a nanosecond pumping by second harmonica of the Nd:YAG-laser makes from 0,7% to 2,8%. Generation spectrum width for the samples modified by nanoparticles made from 5 to 10 nanometers. For the samples modified by gold nanoparticles a spectrum of generation was displaced in long-wave area on 4-6 nanometers, for modified by silver shift made 2-3 nanometers.

Одним из видов полимеров, который может быть использован в лазерной технике, является полиуретан и его производные [1-3]. Полиуретан относится к классу эластомеров, поэтому обладает значительной пластичностью и термоупругостью. К достоинствам полиуретана можно отнести также мягкие условия полимеризации, что позволяет не только успешно внедрять в него красители различных классов, но и обеспечить их фотостойкость в процессе облучения.

На сегодняшний день перечень красителей, использовавшихся для активации полиуретановых активных элементов, невелик. Так, при наносекундном возбуждении исследованы генерационные характеристики красителей Родамин

6G, Астрафлоксин и Пирометен 597 [1, 3], Тиоперилотрикарбоцианин [2], а при микросекундной накачке испытаны Родамин 6G, Оксазин 17 [4] и Оксазин 1 [5].

Объектами исследования являлись активные элементы на основе полиуретана активированные оксазином 17 и модифицированные наночастицами золота и серебра. Концентрация красителя составляла $2,4 \times 10^{-4}$ моль/л. Активные элементы представляли собой цилиндры диаметром 28 мм и высотой 5 мм (рисунок 1). Концентрации наночастиц золота и серебра в исследуемых образцах представлены в таблице 1.

Для определения оптического качества образцов были проведены интерференционные и теневые исследования. Для получения интерферограмм, отображающих оптическое качество образцов, может быть использован практически любой двухлучевой интерферометр, предназначенный для интерферометрии прозрачных объектов [6-7]. Был использован интерферометр Маха-Цендера.

Таблица 1 – Концентрации наночастиц в исследуемых образцах

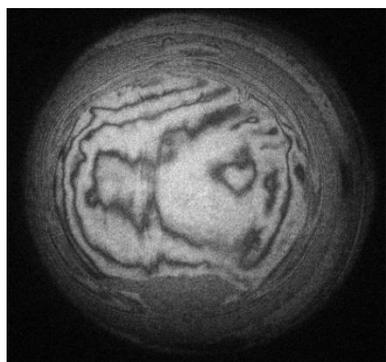
№ образца	Концентрация наночастиц, мкг/см ³
1	0
	Серебро
2	3,375
3	5,625
4	11,25
5	22,50
	Золото
6	4,5
7	7,5
8	30
9	30



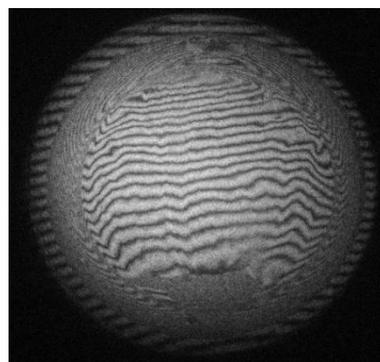
Рис. 1. Активный лазерный элемент на основе активированного полиуретана

Для теневых исследований коллимированный световой пучок, сформированный лазерным источником света, поворотным зеркалом и телескопической системой, освещал исследуемый образец. Оптической системой высокого качества формировались в плоскостях экрана расфокусированное и сфокусированное изображение образца. Данные изображения регистрировались цифровой камерой. Не сфокусированное изображение отображало вторую производную показателя преломления образца и визуализировала оптические свили [7].

В результате исследований оптического качества образцов твердотельных активных сред на основе полиуретановых матриц установлено, что образцы обладают хорошим оптическим качеством. Теневые картины визуализируют оптические свили и подтверждают хорошее оптическое качество центральной зоны образцов.



а)



б)

Рис. 2. Интерферограммы исследованного образца при настройке на полосы бесконечной (а) и конечной (б) ширины

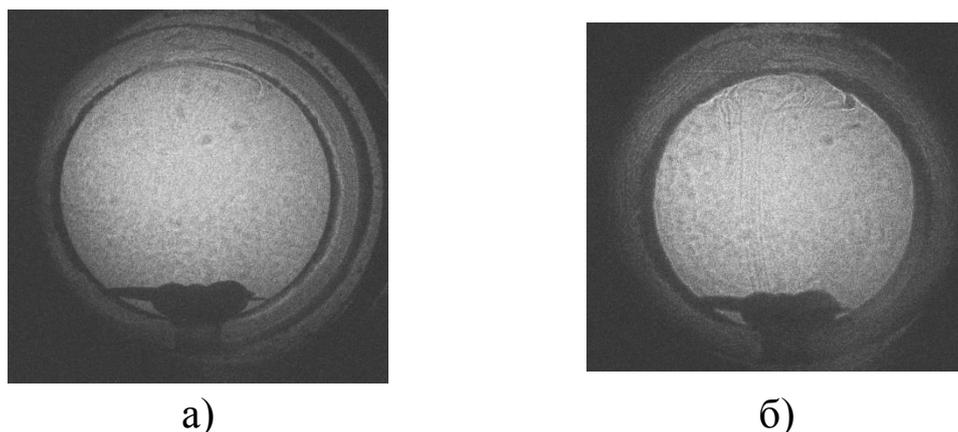


Рис. 3. Теневые картины сфокусированных (а) и расфокусированных (б) изображений исследуемых образца

В качестве источника наносекундной когерентной накачки использовалась вторая гармоника твердотельного импульсного гранатового (Nd:YAG) лазера фирмы ЛОТИС-ТИИ (модель LS-2147). Параметры излучения накачки: $\lambda=532$ нм, длительность импульсов 16 нс. Энергия излучения регистрировалась при помощи измерителей ИМО-2Н. Регистрация ширины спектров излучения проводилась на спектрографе ДФС-8-2.

Результаты исследований генерационной эффективности в условиях наносекундной накачки представлены в таблице 2 и на рисунке 4.

Таблица 2 – Генерационные характеристики исследованных образцов

№ образца	Максимальная энергия генерации, Е, мДж	КПД генерации, %	Ширина спектра генерации, λ , нм
1	2,9	2,0	613-619
2	2,3	0,9	617-623
3	3,76	2,0	615-621
4	3,13	1,5	614-620
5	1,7	0,7	612-620
6	4	2,3	618-625
7	2,86	1,5	616-623
8	1,46	0,7	617-623
9	5,7	2,8	613-623

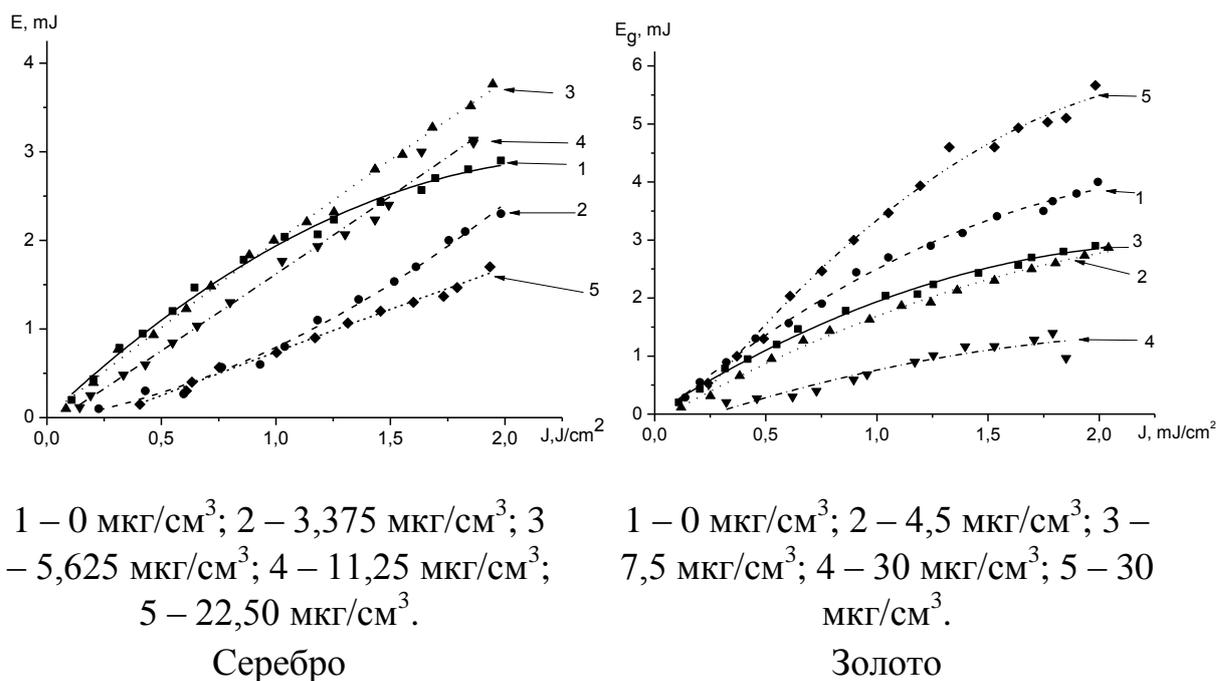


Рис. 4. Зависимость энергии генерации от плотности энергии накачки для образцов модифицированных добавкой наночастиц золота и серебра и образца без наночастиц

Из рисунка 4 видно, что рост плотности энергии накачки приводил практически к линейному росту энергии генерации. Наибольшая энергия генерации была получена для образца №3 (5,625 мкг/см³ наночастиц серебра) и образца №4 (11,25 мкг/см³ наночастиц серебра). Отсюда можем предположить, что концентрация наночастиц серебра ~ 5-10 мкг/см³ является оптимальной для модификации полиуретановых матриц активированных оксазином 17.

Для образцов модифицированных наночастицами золота наибольшей энергии генерации удалось достичь для образца с концентрацией наночастиц 30 мкг/см³ (образец №8). Для этого образца было получено также максимальное значение КПД генерации 2,8 %. Энергия генерации для образца №8 в полтора раза превышала энергию генерации для не модифицированной активной среды (образец №1).

Полученные значения КПД генерации исследованных сред в условиях наносекундной накачки второй гармоникой Nd:YAG-лазера составляет от 0,7 % до 2,8 %. Ширина спектра генерации

для образцов, модифицированных наночастицами, составила от 5 до 10 нм. Для образцов модифицированных наночастицами золота спектр генерации сместился в длинноволновую область на 4-6 нм, для модифицированных серебром смещение составило 2-3 нм.

Для большинства образцов модифицированных наночастицами были получены наибольшие значения генерации, отсюда следует, что наночастицы равномерно повышают объемную плотность накачки, положительно влияя на генерационные характеристики, что подтверждает идею о добавлении наночастиц.

Литература

1. Безродный, В.И. Активные лазерные среды на основе окрашенного полиуретана / Безродный В.И., Ищенко А.А. // Квантовая электроника.- 2000.- 30, № 12.- С.1043-1048
2. Bezrodnyi, V.I. High efficiency lasing of a dye-doped polymer laser with 1.06 μm pumping /, Ishchenko A.A. // Applied Physics B (Lasers and Optics).- 2001.- В73, № 3.- P. 283-285
3. Безродный, В.И. Лазер на красителях на основе полиуретановой матрицы / Безродный В.И., Деревянко Н.А., Ищенко А.А. и др. // Журн. техн. физики.- 2001.- 71, вып.7.- С. 72-78
4. Николаев, С.В. Лазерная генерация микросекундных импульсов на полиуретановых матрицах, активированных красителями / Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И. // Квантовая электроника.- 2006.- 36, № 8.- С.758-762
5. Николаев, С.В. Эффективная генерация красителя Оксазин 1 в твердой полимерной матрице / Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И. // Радиотехника: Всеукр. межвед. науч.-техн. сб.- 2006.- вып. 147. - С.376-380
6. Оптический производственный контроль / Под ред. Д. Малакары. М.: Машиностроение, 1985. 400 с.
7. Бекетова, А.К. Голографическая интерферометрия фазовых объектов / Бекетова А.К., Белозеров А.Ф., Березкин А.Н. и др. // Л.: Наука, 1979. 232 с.

ДИНАМИКА РЕШЁТКИ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКЕ $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$

К.Н. Болдырев^{1*}, А.Д. Молчанова¹, Р.В. Писарев²

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

²Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Россия,
194021, С. Петербург, ул. Политехническая, д.26

*kn.boldyrev@gmail.com

Оксиборат никеля $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ (пространственная группа – $R\bar{3}m$ (#58)), точечная точечной группой симметрии $m\bar{3}m (D_{2h})$) кристаллизуется в орторомбической системе и обладает структурой природного минерала котоита. Ионы Ni^{2+} локализуются внутри кислородных октаэдров $[\text{NiO}_6]$ и занимают две различные позиции ($2a$ и $4f$). Обе подсистемы никеля упорядочиваются антиферромагнитно при температуре $T_N = 46\text{K}$. Вычисление обменных интегралов [1] в рамках простой косвенной модели взаимодействия показало конкуренцию между ферромагнитными и антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Наличие этой конкуренции, а также фрустрированных магнитных взаимодействий приводит к появлению интересных магнитных особенностей и фазовых переходов, природа которых остаётся до конца не ясной. В данной работе представлено первое оптическое исследование монокристалла $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$. Были зарегистрированы спектры отражения от граней миллиметрового монокристалла при комнатной температуре со всеми возможными направлениями поляризаций падающего света (вдоль трёх кристаллографических осей) в спектральном диапазоне $30\text{-}2000\text{ см}^{-1}$. Кроме того, было проведено измерение спектров пропускания исследуемого соединения в частотном диапазоне $13\text{ – }300\text{ см}^{-1}$ при разных температурах (от 3 до 50K) и для двух направлений поляризации. На рисунке 1 показана карта интенсивностей спектров пропускания кристалла в далёкой инфракрасной области при различных температурах. Как можно видеть, при температуре

антиферромагнитного упорядочения наблюдается появление новых, достаточно слабых, спутников вблизи интенсивных фононов. Такое поведение свидетельствует о структурном фазовом переходе. В работах [2, 3], посвященных нейтронному рассеянию в $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ и изоструктурном соединении $\text{Co}_3\text{B}_2\text{O}_6$, были обнаружены дополнительные пики ниже температуры антиферромагнитного упорядочения, появление которых было расценено авторами, как удвоение периода магнитной решётки вдоль двух кристаллографических направлений. Однако наблюдаемый нами фазовый переход - структурный и связан, по всей видимости, с удвоением элементарной кристаллической ячейки, вследствие чего происходит «складывание» зоны Бриллюэна (“folding”) и появление в спектре фононных линий, соответствующих краю зоны Бриллюэна.

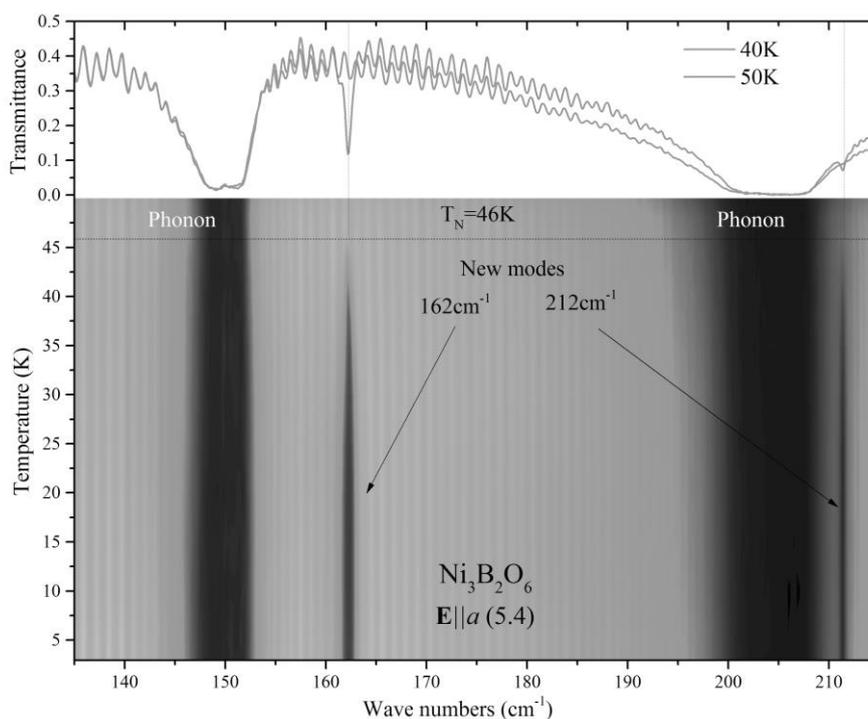


Рис. 1. Карта интенсивностей спектров пропускания поляризованного света кристалла $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (снизу) и два спектра при температурах 40 и 50К (сверху)

Наблюдаемые нами линии достаточно узкие. Так, линия 162 cm^{-1} имеет ширину около 1 cm^{-1} , линия 212 cm^{-1} – 0.5 cm^{-1} , что соответствует ранее наблюдавшимся линиям при удвоении

элементарной ячейки вследствие спин-пайерлсовского перехода в других соединениях [4]. Однако для соединения $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ исключается возможность спин-пайерлсовского перехода из-за целого спина ионов Ni^{2+} ($S=1$).

На рисунке 2 (слева) приведены поляризованные спектры пропускания кристалла никелевого бората в далёкой инфракрасной области при различных температурах. Как видно из рисунка, ниже температуры $T_N = 46\text{K}$ наблюдается появление низкочастотных возбуждений. На рисунке 2 (справа) показано изменение частот этих возбуждений с температурой, согласующееся с поведением магнитного параметра порядка. Такое температурное изменение частот, а также сам частотный диапазон ($15\text{--}30\text{ cm}^{-1}$), позволяет нам сделать предварительный вывод, что обнаруженные возбуждения имеют магнитную природу.

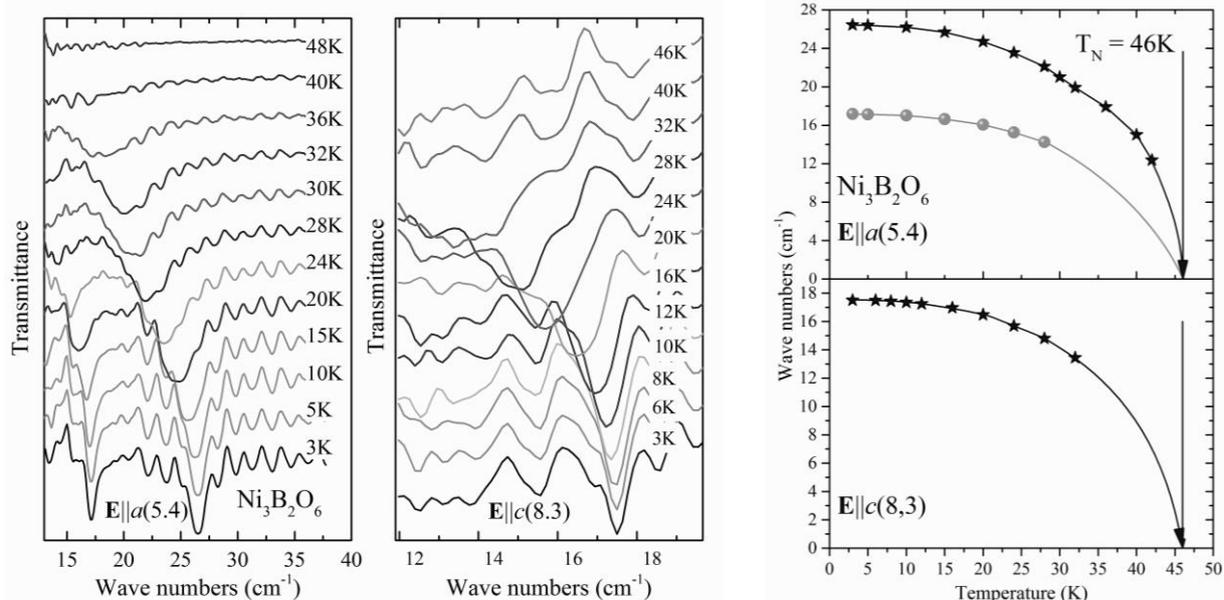


Рис. 2. Поляризованные спектры пропускания $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ в далёкой инфракрасной области (слева) и температурные зависимости частот возбуждений (справа)

На рисунке 3 приведён спектр пропускания тонкого (150 мкм) монокристалла $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ в широком спектральном диапазоне при температуре 6K (сверху) и его сравнение со спектром, снятым при таких же параметрах, но при температуре 50K (снизу). На низкотемпературном спектре мы наблюдаем узкие линии шириной порядка 10 cm^{-1} , которых нет на спектре,

снятом при комнатной температуре. Появление этих линий связано с d-d переходами в ионе Ni^{2+} . Такие переходы запрещены в изолированных d-ионах, но в кристаллическом поле (кислородных октаэдров) d-уровни расщепляются, и d-d переходы становятся возможны.

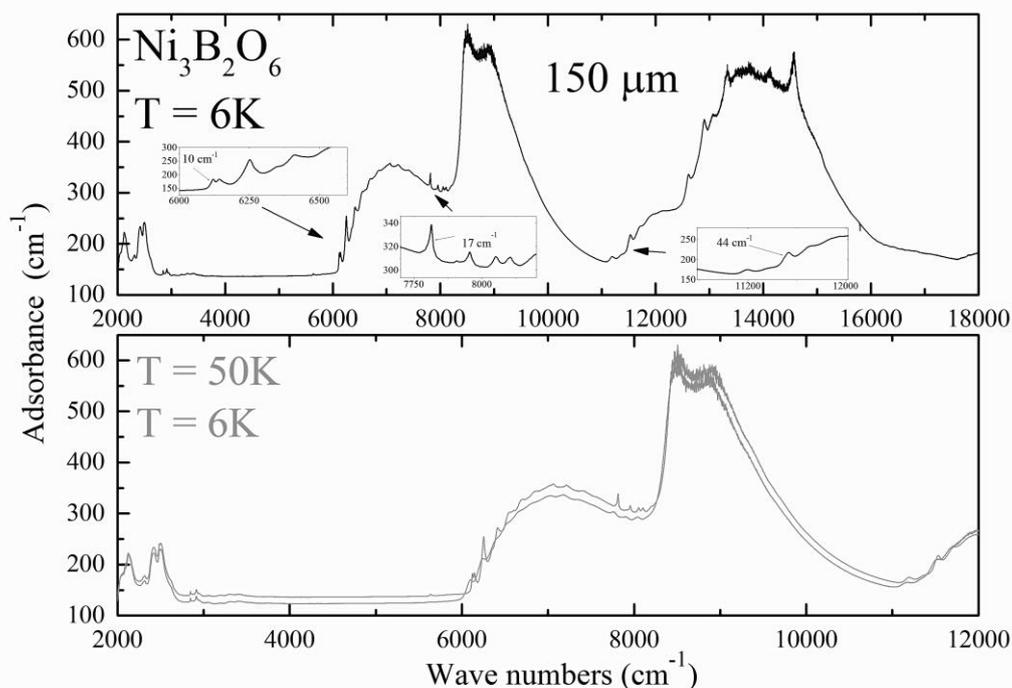


Рис. 3. Спектр поглощения тонкого монокристалла $\text{Ni}_3\text{B}_2\text{O}_6$ при температуре $T = 6\text{K}$ (сверху) и его сравнение со спектром поглощения при температуре $T = 50\text{K}$ (снизу)

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-02-04222а и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-3521-2015.2).

Литература

1. L.N. Bezmaternykh, S.N. Sofronova, N.V. Volkov, *et al.*, Phys. Stat. Solidi B 249, 1628 (2012)
2. R. E. Newnham M. J. Redman, P. Santoro, Z. Kristallogr. 121, 418 (1965).
3. R. E. Newnham, R. P. Santoro, P. F. Seal, G. R. Sallings, Phys. Status Solidi 16, K17 (1966)
4. М.Н. Попова, А.Б. Сушков, А.Н. Васильев, И. Исобэ, Ю. Уэда, Письма в ЖЭТФ, 65, вып. 9, стр. 711 (1997)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРАГЕРЦОВЫХ СПЕКТРОВ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И ОТРАЖЕНИЯ ГРАДИЕНТНЫХ КРИСТАЛЛОВ НИОБАТА ЛИТИЯ

*В.В. Галуцкий, М.Ю. Левченко, Е.В. Строганова,
С.А. Шмаргилов, С.А. Харченко, Н.А. Яковенко*
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149, тел. (861)2199-566,
shmarginov.s.a@gmail.com

Эффективность получения с помощью нелинейно-оптических сред терагерцового излучения представляет определенный интерес для разработки компактных лазерных источников указанного диапазона. Одним из традиционных нелинейных материалов, используемым, в том числе, и для преобразования из оптического диапазона в терагерцовый является ниобат лития. Несмотря на большой коэффициент поглощения в указанном диапазоне и связанную с этим реализацию синхронного или квазисинхронного нелинейно-оптического взаимодействия в поверхностном слое, существует и другой ограничивающий фактор. Таким лимитирующим фактором является наличие градиента состава кристалла (контролируемого [1] или неконтролируемого), а значит и градиента рассогласования взаимодействующих волн. Для оптического диапазона подобные зависимости показателей преломления от состава кристалла ниобата лития в виде уравнений Сельмеера получены и используются для описания эффективности нелинейно-оптического преобразования [2]. В данной работе приводятся экспериментальные результаты градиента показателя преломления в ниобате лития в терагерцовом диапазоне.

С помощью терагерцового спектрометра Tera 15 K были измерены спектры поглощения и отражения пластин ниобата лития с градиентом состава и безградиентного (конгруэнтного) состава. На рис. 1 приводятся спектры показателей преломления, полученные путем математической обработки временной

зависимости фемтосекундных импульсов регистрируемых без образца и с образцом по однолучевой методике (исследовались 7 точек кристалла с шагом 2 мм по длине).

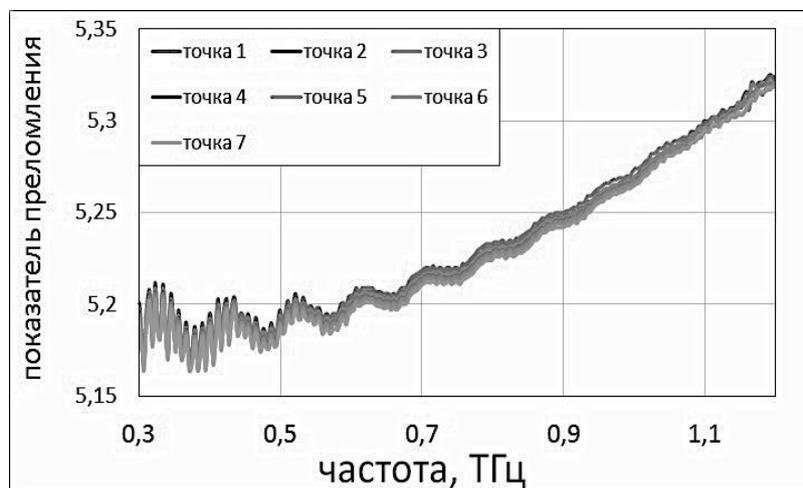


Рис. 1. Координатная зависимость показателя преломления от частоты для кристалла LiNbO₃ с равномерной концентрацией

Из рис.1 видно, что на протяжении всей пластины конгруэнтного ниобата лития спектры показателя преломления в терагерцовом диапазоне идентичны друг другу. Волнообразный характер изменения показателя преломления соответствует интерференционной картине, наблюдаемой на относительно тонких образцах (для минимизации терагерцового поглощения). На рис.2 представлены ИК-спектры поглощения ОН-групп, позволяющие судить о стехиометрии и однородности состава, измеренные в тех же точках пластины конгруэнтного ниобата лития.

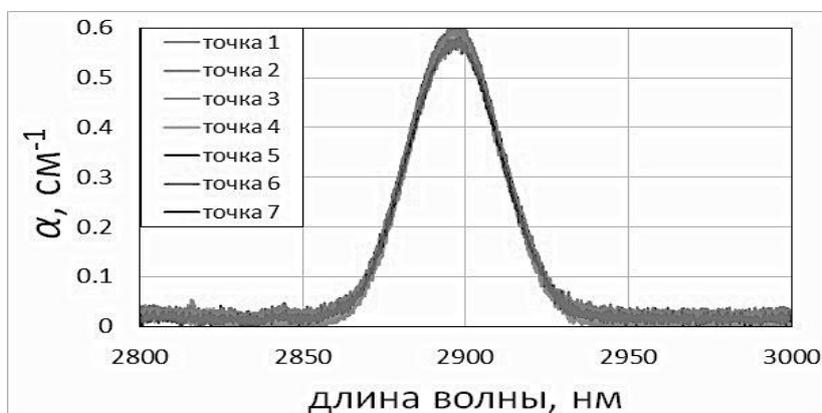


Рис. 2. Координатная зависимость показателя поглощения от длины волны для кристалла LiNbO₃ с равномерной концентрацией

На рис.3 представлены спектры отражения ниобата лития. Наличие многочисленных линий поглощения в спектрах не связано с характеристиками кристаллов LiNbO_3 , а обусловлено поглощением ТГц излучения парами воды, присутствующих в атмосфере. Это поглощение было минимизировано с помощью аргоновой продувки пространства, в котором находился исследуемый образец.

Из рис.1 и рис.2 видно, что погрешность в значениях показателя преломления от точки к точке в терагерцовом диапазоне и коэффициента поглощения в ИК диапазоне сопоставимы по величине. В тоже время, измеренные спектры поглощения и преломления в терагерцовом диапазоне пластины ниобата лития с градиентом состава по длине (рис.4) демонстрируют определенный градиент в значениях показателя преломления в зависимости от координаты, а значит и состава, пластины ниобата лития.

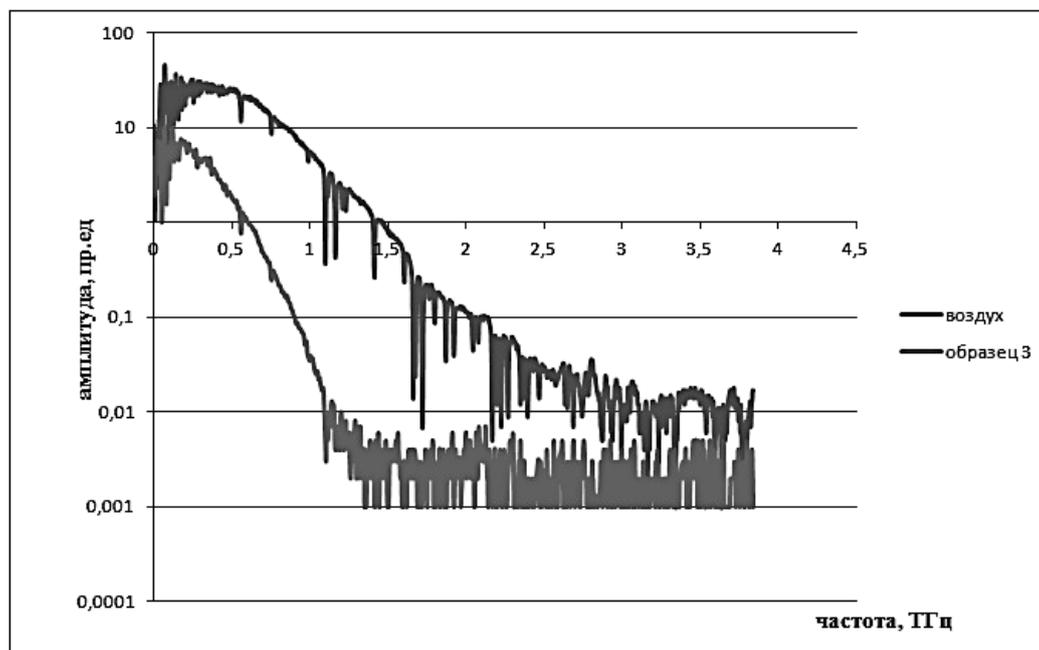


Рис. 3. ТГц – спектры пропускания и отражения точки 3 конгруэнтный образец

На рис.5 представлен измеренный градиент в показателе преломления в зависимости от координаты пластинки ниобата лития на частоте 1 ТГц.

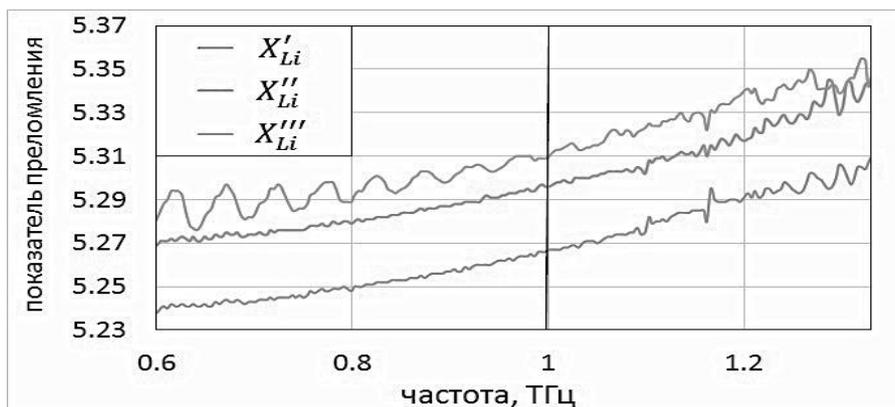


Рис. 4. Координатная зависимость показателя преломления от частоты для кристалла LiNbO_3 с градиентом концентрации на частоте $f_0 = 1$ ТГц

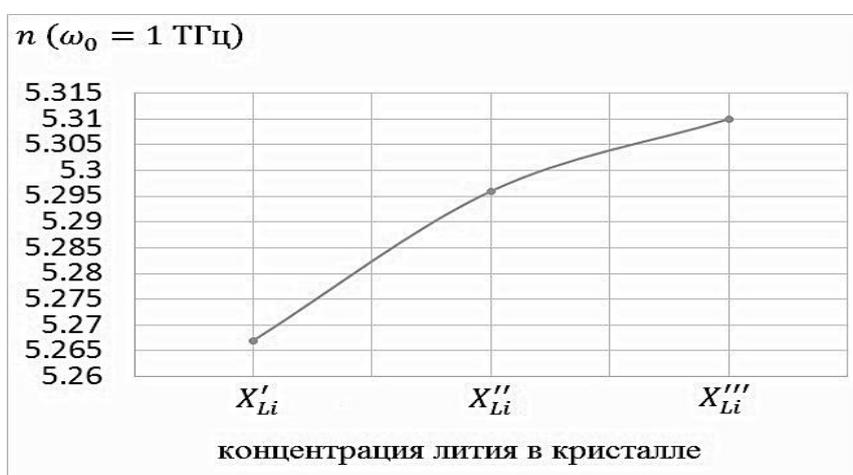


Рис. 5. Зависимость показателя преломления от концентрации ионов лития в градиентном кристалле LiNbO_3

Таким образом, с помощью полученных экспериментальных данных возможно построение эмпирических уравнений Сельмеера в терагерцовой области в зависимости от состава ниобата лития для учета эффективности взаимодействия в режиме квазисинхронизма.

Работа выполнена в рамках государственного задания проекта № 1291

Литература

1. V.V. Galutskiy, M.I. Vatlina, E.V. Stroganova. J. Crystal Growth, 311, 1190–1194 (2009)
2. V.V. Galutskiy, E.V. Stroganova, S.A. Shmargilov, N.A. Yakovenko. Quantum Electronics, 44 (1), 30 – 33 (2014)

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$

Н.Н. Налбантов, Е.В. Строганова, В.В. Галуцкий
*ФБГОУ ВПО Кубанский Государственный Университет,
Краснодар, ул. Ставропольская 149, 354380, РФ
nick.nalbantov@gmail.com, stroganova@phys.kubsu.ru*

Numerical evaluation of kinetic equations for energy transfers in stoichiometric $\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ was conducted. It was shown that populating of 1,5 μ -laser level, 'green' and 'red' up-conversion levels is effective under typical parameters of doping and pumping for given active media.

Кристаллы стехиометрического ниобата лития с двойным легированием ионами иттербия и эрбия, являются перспективной активной средой для нового типа твердотельных микролазеров с градиентными активными элементами [1]. В целях прогнозирования их генерационных свойств в данной работе было произведено численное моделирование кинетики энергетических процессов в данной ионной системе.

В качестве математического фундамента модели была использована смешанная система дифференциальных и алгебраических уравнений, описанная в работе [2], с начальными условиями (1)-(6):

$$N_{ph}(t) = N_{ph_0} \cdot \exp \left[-4 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{t - t_H}{\tau_H} \right)^2 \right], \quad (1)$$

$$N_2(t_0) = N_{ph}(t_0) \cdot [1 - \exp(-\sigma_{Yb_{abs}} N_{Yb} L)], \quad (2)$$

$$N_4(t_0) = 0, \quad (3)$$

$$N_5(t_0) = 0, \quad (4)$$

$$N_6(t_0) = 0, \quad (5)$$

$$N_7(t_0) = 0. \quad (6)$$

Решение данных уравнений производилось в среде математического моделирования MathCAD 15 с помощью

нескольких различных численных методов в целях дополнительной проверки результатов: метода Рунге-Кутты четвертого порядка с фиксированным шагом, а также алгоритма Булирша-Штера для обычных и жестких систем ОДУ. Численные параметры модели для указанных ниже концентраций активных примесей приведены в Таблице 1.

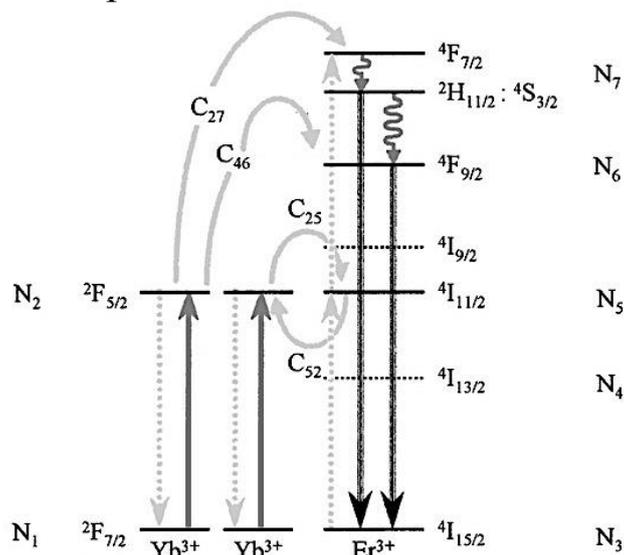


Рис. 1. Расположение энергетических уровней в исследуемой модели лазерной среды с двойным легированием ионами Er^{3+} и Yb^{3+} [21]

Таблица 1 – Численные значения коэффициентов

A_2	1720 c^{-1}	A_{75}	210 c^{-1}	$\sigma_{\text{Yb abs}}$	$2,1 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$
A_4	370 c^{-1}	A_{76}	0 c^{-1}	$\sigma_{\text{Er abs}}$	$5,5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$
A_5	4550 c^{-1}	W_{54}	4130 c^{-1}	σ_{ESA}	$3,5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$
A_6	5880 c^{-1}	W_{65}	583945 c^{-1}	σ_{2ph}	$5 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$
A_7	40000 c^{-1}	W_{76}	19900 c^{-1}	N_{Yb}	$5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (5 мол. %)
A_{54}	60 c^{-1}	C_{25}	$2,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$	N_{Er}	$1,13 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (0,45 мол. %)
A_{64}	190 c^{-1}	C_{52}	$1,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$	N_{ph0}	$9,272 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
A_{65}	160 c^{-1}	C_{27}	$4,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$	L	$0,5 \text{ cm}$
A_{74}	960 c^{-1}	C_{46}	$1,44 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{c}^{-1}$	t_{H}	$4 \cdot 10^{-6} \text{ c}$
				τ_{H}	$1 \cdot 10^{-6} \text{ c}$

где: A_{ij} – постоянная времени радиационного распада i -ого энергетического состояния в j -ое состояние, c^{-1} ; W_{ij} – постоянная времени безызлучательного распада i -ого энергетического состояния в j -ое состояние, c^{-1} ; A_i – постоянная времени распада i -ого энергетического состояния, c^{-1} ; C_{ij} – коэффициент

эффективности переноса энергии, аналогичный микропараметрам C_{dd} и C_{da} , $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$; $\sigma_{Yb_{abs}}$, $\sigma_{Er_{abs}}$ – сечения поглощения ионов иттербия и эрбия на длине волны накачки, см^2 ; σ_{2ph} , σ_{ESA} – сечения ап-конверсионных процессов для ионов эрбия: двухфотонного поглощения и поглощения энергии возбужденными состояниями (ESA – excited-state absorption), см^2 ; $N_i(t)$, $N_{ph}(t)$ – концентрации ионов в i -м энергетическом состоянии (рисунок 1) и концентрация фотонов накачки, см^{-3} ; N_{Yb} , N_{Er} – полные концентрации ионов иттербия и эрбия в активной среде, см^{-3} ; L – длина активной среды, см ; N_{ph_0} – нормирующее значение концентрации фотонов в гауссовом пучке накачки, см^{-3} ; t_H – смещение положения пика импульса накачки по временной шкале относительно ее начала, с ; τ_H – полуширина (FWHM) импульса накачки, с .

Как видно из рисунка 2а, распад состояния ${}^4I_{11/2}$ приводит к эффективному заселению лазерного уровня с продолжительным временем жизни (2,7-3 мкс), а также увеличению времени жизни предлазерного уровня с 220 мкс до 980 мкс.

Для кинетики уровня N_6 (рисунок 2б) заметна некоторая инерционность процесса, связанная именно с тем, что его заселение, в основном, обусловлено безызлучательным распадом уровня N_7 (C_{27}) и фонным переносом энергии с лазерного уровня (C_{46}).

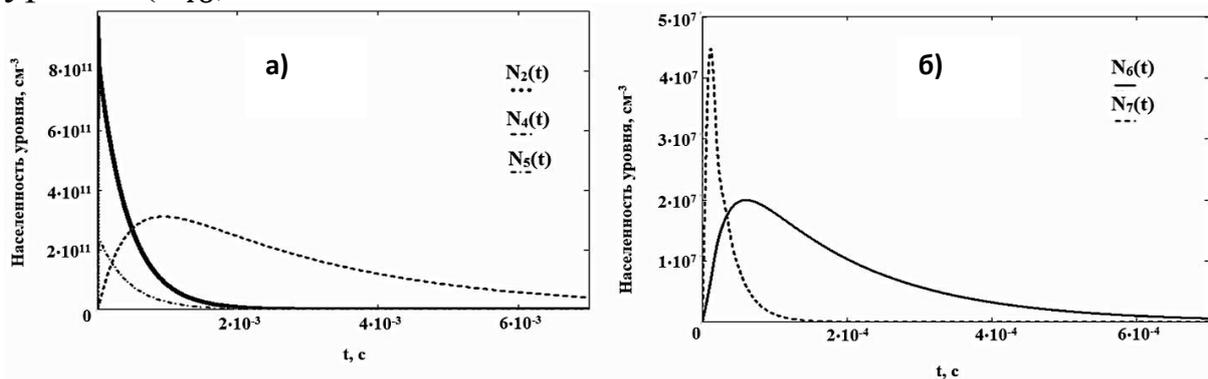


Рис. 2: а) кинетики донорного (N_2 – Yb: ${}^2F_{5/2}$ – сплошная линия), лазерного (N_5 – Er: ${}^4I_{13/2}$ – пунктирная линия) и акцепторного/предлазерного (N_4 – Er: ${}^4I_{11/2}$ – штрих-пунктирная линия) энергетических уровней; б) кинетики верхних апконверсионных уровней ионов эрбия (N_6 – ${}^4F_{9/2}$ – сплошная линия, N_7 – ${}^4S_{3/2}$ - ${}^4F_{7/2}$ – пунктирная линия)

Литература

1. Налбантов Н. Н. Исследование энергетических характеристик градиентных лазерных кристаллов с двойным легированием / Н. Н. Налбантов, Е. В. Строганова, В. В. Галуцкий // Сборник научных трудов III всероссийской конференции по фотонике и информационной оптике. – 2014. – С. 97-98
2. Cantelar E. Competitive up-conversion mechanisms in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped LiNbO_3 / E. Cantelar, F. Cusso // Journal of Luminescence. – 2003. – Vol. 102-103. – P. 525–531

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЧАСТОТЫ ИЗЛУЧЕНИЯ В СРЕДНЕМ И ДАЛЬНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНЕ

С.А. Аванесов, В.А. Исаев

*Кубанский Государственный Университет, Краснодар,
Ставропольская, 149
vlisaev@rambler.ru*

Актуальность поиска новых нелинейных преобразователей частоты среднего инфракрасного диапазона обусловлена тем, что в этой области находятся окна прозрачности атмосферы, что важно для мониторинга окружающей среды, дистанционного химического контроля, атмосферных оптических линий связи. Актуальны применения и для медицинской диагностики, лазерной хирургии, линейной и нелинейной спектроскопии. Расширение диапазона преобразования когерентного излучения в дальнюю инфракрасную область до 25-30 мкм представляет важную научную и техническую задачу. Решение этой проблемы позволит изучить влияние дальнего ИК излучения на биохимические процессы в живых организмах, расширить возможности малоинвазивной хирургии и т. д.

Соединения $\text{PbGa}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ и $\text{CaGa}_6\text{Te}_{10}$ обладают большим двулучепреломлением, что позволяет на монокристаллах и твёрдых растворах на их основе обеспечить условия фазового синхронизма во всём диапазоне прозрачности. По совокупности всех изученных характеристик наиболее перспективным является нелинейный кристалл $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$. Он одноосный, положительный и относится к тригональной сингонии. Диапазон прозрачности простирается от ближней ИК-области до более чем 25 мкм и не имеет пиков поглощения (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 находится в пределах 0,03-0,05. Коэффициент нелинейности составляет 51 пм/В [1].

Принципиальное значение имеют работы, направленные на разработку методов прогнозирования материалов с необходимым набором свойств. Методы кристаллохимического анализа позволяют значительно сократить путь от соединения до материала, пригодного для изготовления элементов оптических приборов и устройств [2]. В настоящей работе проведен предварительный анализ структурных характеристик приведенных выше кристаллов. Результаты расчетов приведены в таблицах 1 и 2.

Для сравнения степени переноса электронной плотности используем безразмерную величину $\mu = \sum_{i=1}^n \Delta\Pi_i/V_{\text{ПВД}}$, где

$$\Delta\Pi(\text{A-X}) = |r_S(\text{A}) \times R_{\text{СД}}(\text{X}) - R_{\text{СД}}(\text{A}) \times r_S(\text{X})|,$$

а $r_S(\text{A}) \times R_{\text{СД}}(\text{X})$ и $R_{\text{СД}}(\text{A}) \times r_S(\text{X})$ - объемы соответствующих парных пересечений, $R_{\text{СД}}$ - радиус сферического домена, $r_S(\text{A})$ - радиус Слейтера соответствующих атомов.

Предварительный анализ полученных результатов показал, что новые соединения не обладают «изотропной точкой», что подтверждает критерий $\mu > 0,15$, а рост коэффициента нелинейности кристалла связан с ростом смещения ядра атома A^{II} из геометрического центра тяжести его полиэдра Вороного – Дирихле.

Таблица 1. Основные характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов A^{II} в изоструктурных кристаллах $A^{II}B_6X_{10}^{VI}$

CaGa ₆ Te ₁₀									
Центральный атом	CN	Rsd	CNn:m:l	V(VDP)	V(CP)	S	G3	D(CP)	D(VDP)
Ca	8	1,961	14:0:2	31,605	137,896	55,971	0,08265	0,032	0,008
PbGa ₆ Te ₁₀									
Центральный атом	CN	Rsd	CNn:m:l	V(VDP)	V(CP)	S	G3	D(CP)	D(VDP)
Pb	6	1,997	14:0:2	33,383	136,076	57,804	0,0824	0,128	0,049
PbIn ₆ Te ₁₀									
Центральный атом	CN	Rsd	CNn:m:l	V(VDP)	V(CP)	S	G3	D(CP)	D(VDP)
Pb	8	2,015	14:0:0	34,248	129,024	58,92	0,08226	0,011	0,036
SnGa ₆ Te ₁₀									
Центральный атом	CN	Rsd	CNn:m:l	V(VDP)	V(CP)	S	G3	D(CP)	D(VDP)
Sn	6	1,960	14:0:2	31,526	130,126	55,871	0,0825	0,069	0,004

Таблица 2. Характеристика четырех связей атома халькогена X (Te) в изоструктурных кристаллах $A^{II}B_6X_{10}^{VI}$

Соединение	Атом X и объем его	Атом M	Атом	Величина перекрытия (Å^3)		Тип пересечения	ДП (X-M), Å^3
				$r_s \square r_s$	$r_s \square R_{сд}$		
CaGa ₆ Te ₁₀ (I)	Te	2Ga	2Ga	0,0116	0,6099	П ₄	SDП = 0,1512
	31,659	2Ca	2Ca	0,0031	0,0572	П ₃	$\mu = 0,030$
PbIn ₆ Te ₁₀ (II)	Te	2In	2In	0,07655	0,4172	П ₄	SDП = 0,2066
	35,361	2Pb	2Pb	0	0	П ₂	$\mu = 0,041$
SnGa ₆ Te ₁₀ (III)	Te	2Ga	2Ga	0,0103	0,6057	П ₄	$\mu = 0,0167$
	31,536	2Sn	2Sn	0	0,0552	П ₃	
PbGa ₆ Te ₁₀ (IV)	Te	2Ga	2Ga	0,0198	0,5574	П ₄	$\mu = 0,0378$
	32,65	2Pb	2Pb	0	0	П ₂	

Литература

1. 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. "PbIn₆Te₁₀: new nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1.7 to 25 μm", 1 November 2011 / Vol. 1, No. 7 / OPTICAL MATERIALS EXPRESS, pp.1286-1291
2. Исаев В.А., Аванесов А.Г., Сережкин В.Н. Системы CdGa₂S₄ – MGa₂S₄ (M=Zn, Mg) и гиротропные кристаллы на основе тиогаллата кадмия / Ж. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. с. 1219-1224

ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР С КВАНТОВЫМИ ЯМАМИ InGaN/GaN, ВЫРАЩЕННЫХ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

***Н.В. Ржеуцкий¹, Е.В. Луценко¹, В.Н. Павловский¹,
М.С. Леоненя¹, Г.П. Яблонский¹, А.В. Сахаров², В.В. Лундин²,
Е.Е. Заварин², А.Е. Николаев², А.Ф. Цацульников²***

*¹Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072,
пр. Независимости, 68, +375 17 2949025,
m.rzheutski@ifanbel.bas-net.by*

*²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия,
Санкт-Петербург 194021, ул. Политехническая, 26,
val@beam.ioffe.ru*

Прогресс, достигнутый в последние годы в области улучшения структурных и оптических свойств полупроводниковых структур на основе нитрида галлия и его твердых растворов (InGaN, AlGaN), позволил создать и коммерциализировать светодиоды и инжекционные лазеры, излучающие в фиолетовом, синем и зеленом диапазонах спектра. При этом, однако, продвижение в длинноволновую область спектра, которое обеспечивается увеличением мольной доли InN

в составе InGaN, сопровождается снижением эффективности светоизлучающих приборов, вызванным действием квантоворазмерного эффекта Штарка (КРЭШ) [1] и структурных дефектов в активной области, действующих как центры безызлучательной рекомбинации. Одним из способов ослабления этих факторов является формирование в активной области локализованных состояний для неравновесных носителей заряда (ННЗ), благодаря чему обеспечивается более сильное перекрытие волновых функций электронов и дырок и уменьшается их транспорт к центрам безызлучательной рекомбинации.

В данной работе исследовались две серии гетероструктур с квантовыми ямами (КЯ) InGaN/GaN (номинальная толщина КЯ – 3 нм) с различной локализацией ННЗ в InGaN, выращенные методом металлорганической газофазной эпитаксии на сапфировых подложках. Для серии 1 формирование локализованных состояний InGaN осуществлялось прерыванием подачи газов-прекурсоров после роста каждого слоя КЯ на время от 0 до 256 с. Серия 2 представляла собой набор гетероструктур (в том числе светодиодных), слои КЯ которых были выращены при различных давлениях в реакторе от 100 до 1000 мбар. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что как введение прерываний, так и рост при повышенном давлении приводят к трансформации от сплошной КЯ к набору островков InGaN с латеральным размером ~30 нм. В работе исследовалась люминесценция изготовленных гетероструктур при оптическом и электрическом возбуждении. Измерялась температурно-разрешенная фотолюминесценция (ФЛ) при непрерывном возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм, $I_{\text{возб}} \sim 0.5$ Вт/см²), а также кинетика ФЛ при импульсном возбуждении ($\lambda_{\text{возб}} = 260$ нм, $I_{\text{возб}} \sim 30$ нДж/см², $\tau_{\text{имп}} = 140$ фс).

Спектры ФЛ для образцов серии 1 (рис. 1) демонстрируют наличие интенсивной полосы в интервале 470 - 485 нм. При этом для образцов, выращенных при большей длительности времени прерывания роста $t_{\text{пр}}$ характерна более высокая интенсивность ФЛ и более короткие времена затухания ФЛ (рис. 2 и 3).

Демонстрируемое поведение, когда большей эффективности ФЛ соответствует меньшее время затухания ФЛ $\tau_{\text{ФЛ}}$,

свидетельствует о том, что $\tau_{\text{ФЛ}}$ определяется в основном скоростью излучательной рекомбинации, т. е. вероятностью оптического перехода. Из полученных зависимостей можно сделать вывод, что увеличение длительности прерывания роста, в результате чего происходит формирование островков InGaN вместо сплошного слоя, приводит к увеличению вероятности оптического перехода вследствие более сильной степени перекрытия волновых функций электронов и дырок. В то же время, гетероструктуры, выращенные при большем $t_{\text{пр}}$ показывают более слабое температурное тушение ФЛ. Применение модели Аррениуса [2] показывает монотонное увеличение значения энергии активации центров безызлучательной рекомбинации с ростом $t_{\text{пр}}$ (рис. 4), что свидетельствует о более глубокой локализации ННЗ.

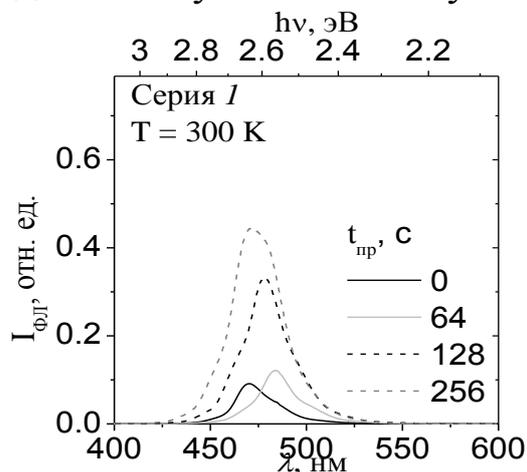


Рис. 1. Спектры ФЛ для образцов серии 1

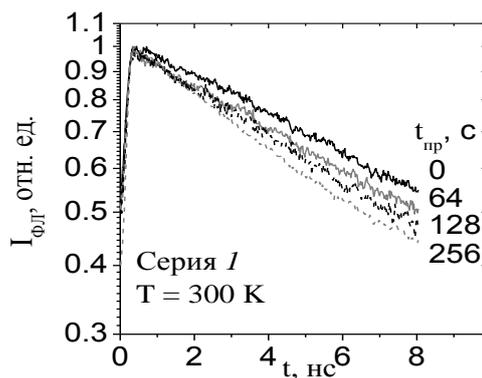


Рис. 2. Нормированные кинетики ФЛ для образцов серии 1

Аналогичное поведение ФЛ демонстрирует серия 2 (рис. 5), для которой формирование более выраженной островковой структуры активной области InGaN также приводит к увеличению эффективности излучательной рекомбинации при оптическом возбуждении (рис. 6). Однако для светодиодных гетероструктур из серии 2 зависимость эффективности электролюминесценции (ЭЛ) $\eta_{\text{ЭЛ}}$ при плотности тока $j = 5 \text{ А/см}^2$ носит немонотонный характер и максимального значения $\eta_{\text{ЭЛ}}$ достигает для структур, выращенных при $P = 400 - 850 \text{ мбар}$. Такое поведение эффективности ЭЛ определяется конкуренцией процессов локализации инжектированных носителей заряда и

уменьшения концентрации ННЗ в активной зоне вследствие снижения плотности состояний InGaN. Для ФЛ влияние последнего процесса выражено намного слабее вследствие существенно более низкого уровня возбуждения (по приближенной оценке $I_{\text{возб}} = 0.5 \text{ Вт/см}^2$ эквивалентно плотности тока $\sim 0.1 \text{ А/см}^2$).

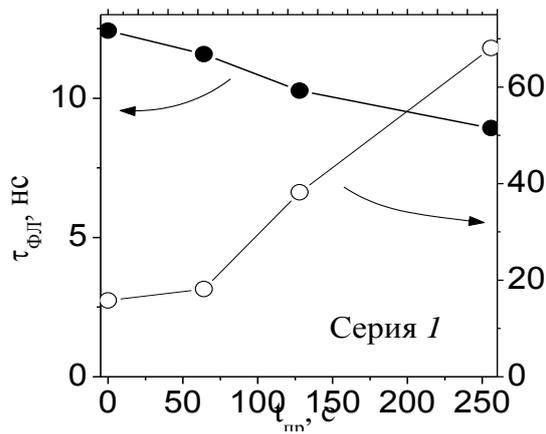


Рис. 3. Эффективность и время затухания ФЛ при $T = 300 \text{ К}$ в зависимости от длительности прерывания роста

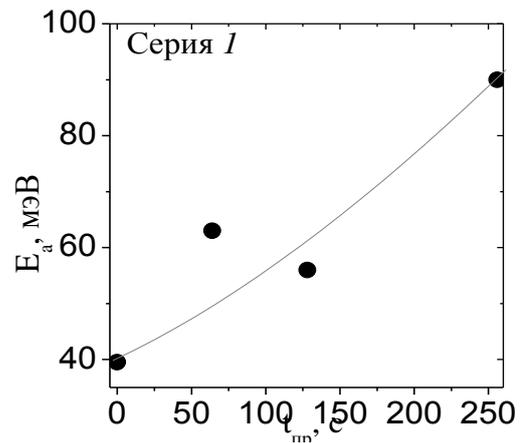


Рис. 4. Энергия активации центров безызлучательной рекомбинации в зависимости от длительности прерывания роста

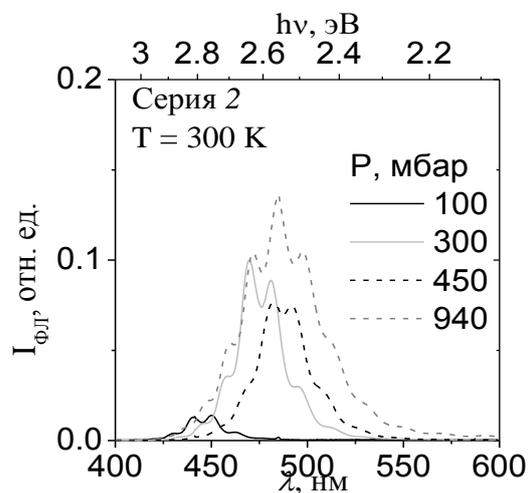


Рис. 5. Спектры ФЛ для образцов серии 2

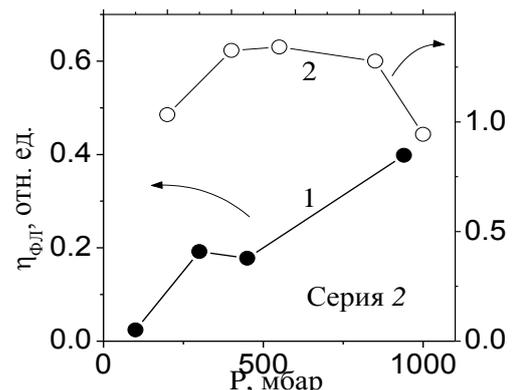


Рис. 6. Эффективность ФЛ (1) и ЭЛ (2) в зависимости от давления в реакторе

Таким образом, показано, что использование прерываний роста и роста при повышенном давлении гетероструктур с КЯ InGaN/GaN позволяет повысить степень локализации ННЗ, что

приводит к уменьшению влияния квантоворазмерного эффекта Штарка, подавлению транспорта ННЗ к центрам безызлучательной рекомбинации и ослаблению температурного тушения ФЛ. При этом, для выбора оптимальных параметров роста необходимо учитывать режим работы гетероструктур (тип и уровень возбуждения).

Работа выполнена при поддержке грантов БРФФИ и РФФИ (проекты №Ф14Р-074 и 14-02-9003214-Бел-а соответственно)

Литература

1. V. Fiorentini, et al.// Phys. Rev. B 60, p.8849 (1999)
2. D. G. Chtchekine, et al. MRS Proceedings 537, G6.47 (1998)

ДВУХЧАСТОТНЫЙ ВКР-ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛА ВОЛЬФРАМОМОЛИБДАТА БАРИЯ

***В.Л. Евстигнеев¹, К.В. Митин¹, Н.И. Щebetова¹,
Е.О. Куликова¹, А.В. Лебедев^{*2}, С.А. Аванесов², Б.В. Игнатьев²,
В.А. Исаев²***

¹*ОАО НЦЛСК «Астрофизика», Россия. г. Москва, Волоколамское шоссе, 95*

²*Кубанский государственный университет, 350040, Россия,
г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149*

**avlbdv@gmail.com*

Ранее была показана возможность генерации одновременного двухчастотного ВКР на полносимметричных колебаниях анионных комплексов $[\text{MoO}_4]^{2-}$ и $[\text{WO}_4]^{2-}$ кристалла твердого раствора $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_{0.45}(\text{WO}_4)_{0.55}$, находящегося вне резонатора, при накачке лазерными импульсами длительностью ~ 10 нс на 532 нм [1]. В настоящей работе представлены результаты, полученные при помещении кристалла в дополнительный резонатор.

Кристалл $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_{0.45}(\text{WO}_4)_{0.55}$ выращивался методом Чохральского в лаборатории роста оптических сред Кубанского госуниверситета. Методика выращивания и параметры роста использовались те же, что и в работе [2], за исключением меньшей скорости вытягивания - 1.5 мм/час, что позволило полностью исключить образование макроскопических центров рассеяния в объеме кристалла, а также дополнительного утепления дна тигля, обеспечивающего близкую к плоской форму фронта кристаллизации и, как следствие, меньший радиальный градиент показателя преломления в кристалле.

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки. Для накачки ВКР-преобразователя использовался $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ лазер с длиной волны $\lambda=1,064$ мкм. Энергия излучения до 100 мДж. Длительность импульсов ~ 20 нс. Для варьирования энергии импульса накачки использовалась система поляризаторов. Измерения энергии на входе и выходе из ВКР преобразователя производились с помощью измерителя энергии HE-10 ВВ (Ophir) в точках «а» и «b» соответственно. Для получения длины волны 532 нм на входе в резонатор излучение лазера преобразовывалось с помощью генератора второй гармоники и пропускалось через фильтр СЗС 22. Излучение лазера накачки фокусировалось линзой с фокусным расстоянием $F=231$ мм. Перетяжка располагалась в центре исследуемого кристалла.

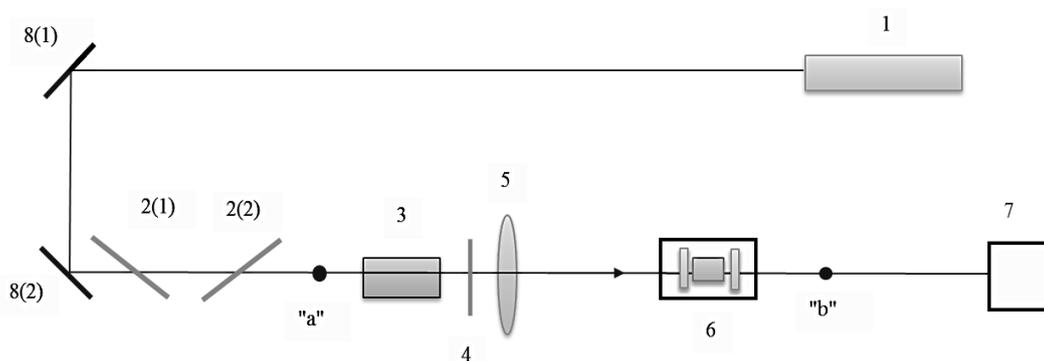


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 - лазер накачки, 2 (1,2) - поляризаторы (вращающийся и неподвижный соответственно), 3 – ГВГ, 4 - фильтр, 5 – линза плосковыпуклая $F=231$ mm, 6 - ВКР преобразователь, 7 - спектрометр, 8(1,2) – зеркала



Рис. 2. ВКР-преобразователь

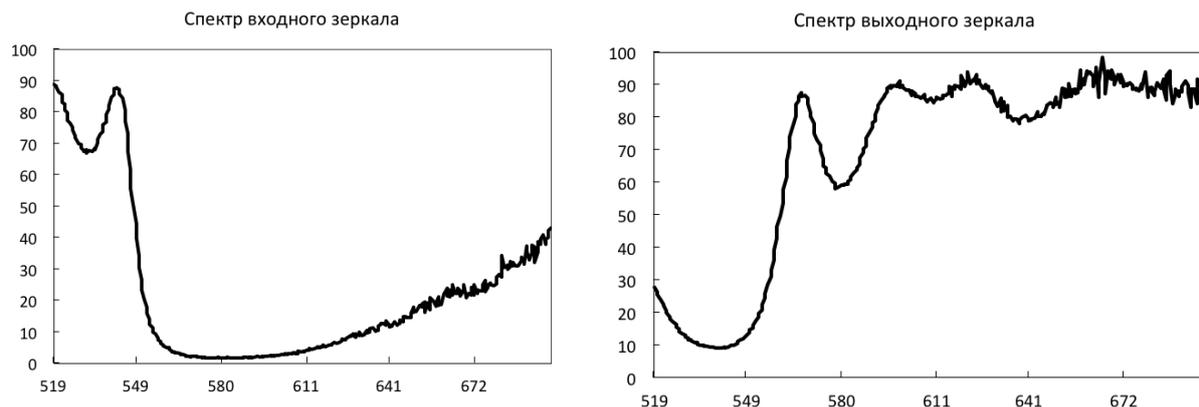


Рис. 3. Спектральные характеристики зеркал. Зависимость коэффициента пропускания, %, от длины волны, нм

ВКР-преобразователь содержал резонатор и исследуемый образец кристалла твердого раствора (рис. 2). Характеристики зеркал ВКР-резонатора приведены на рис. 3. Длина кристалла составляла около 3 см.

Полученные зависимости энергии преобразованного излучения и эффективности преобразования от энергии импульса излучения накачки представлены на рис. 4. Данные зависимости сняты с помощью спектрометра, который не позволял разрешить две близкие спектральные компоненты на 559.5 нм и 558.4 нм. Таким образом, представленные зависимости содержат обе компоненты. Эффективность преобразования составила около 10%.

На спектре, полученном с помощью спектрометра WaveStar 1.05 можно наблюдать две стоксовы компоненты 1-го порядка на полносимметричных колебаниях анионных комплексов $[\text{WO}_4]^{2-}$ и $[\text{MoO}_4]^{2-}$ соответственно (рис. 5 а). Кроме того, удалось получить следующие спектры генерируемого излучения (рис. 5 б, в).

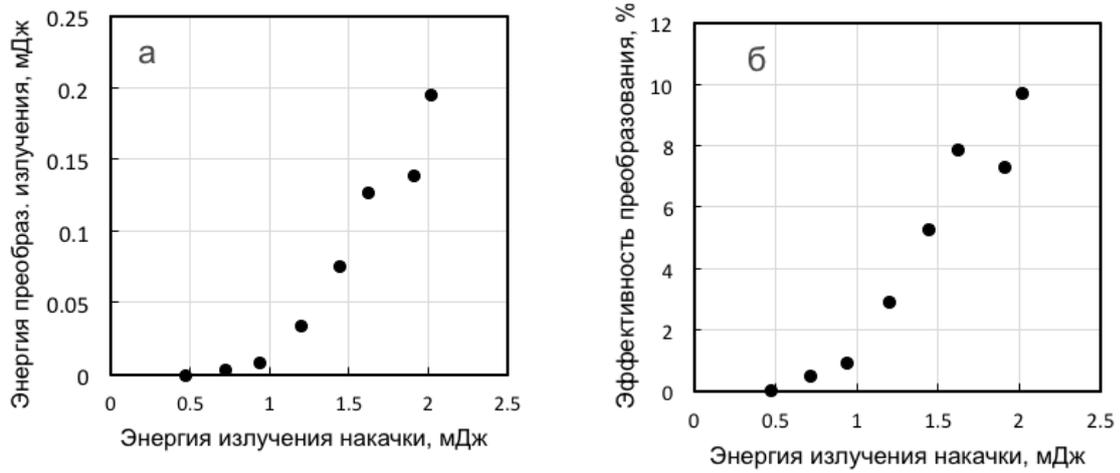


Рис. 4. Зависимости средней энергии преобразованного излучения (а) и эффективности преобразования (б) от энергии накачки

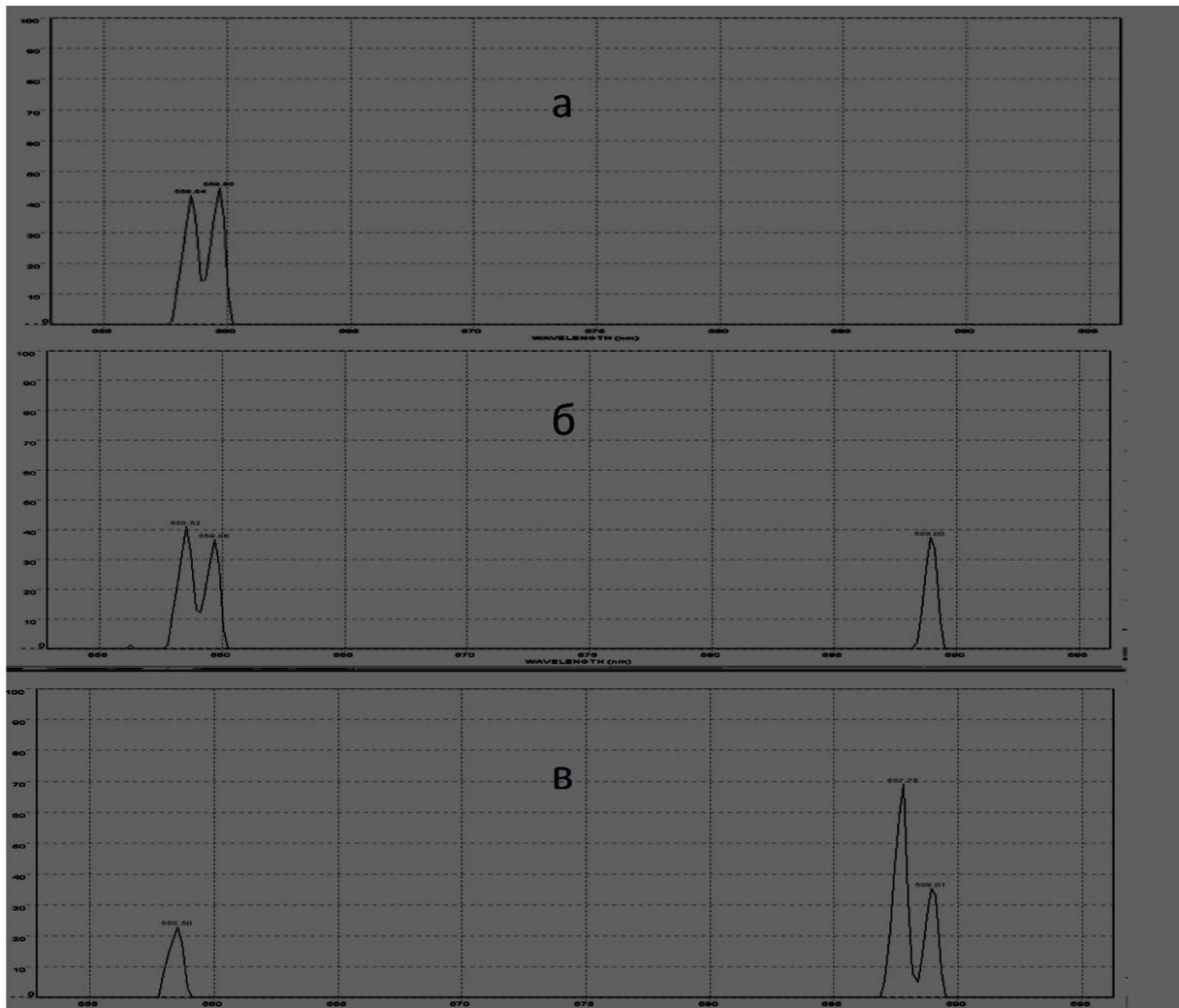


Рис. 5. Спектры выходного излучения ВКР-преобразователя

Как видно из представленных спектров, кроме генерации первых стоксовых компонент на двух анионных комплексах, происходила генерация вторых стоксовых компонент. Следует отметить, что, как и в случае эксперимента без резонатора [1], в настоящих экспериментах наблюдалась нестабильность энергии стоксова излучения вплоть до выпадения отдельных импульсов, во всем диапазоне энергий накачки. Природа такой нестабильности к настоящему моменту не ясна и требует дополнительных исследований. С точки зрения практического применения, предложенный двухчастотный ВКР-преобразователь является компактным источником накачки для генерации разностной частоты терагерцового диапазона в нелинейных кристаллах. Разность частот стоксовых компонент, генерируемых в кристалле $\text{Ba}(\text{MoO}_4)_{0.45}(\text{WO}_4)_{0.55}$, составляет 1.08 ТГц.

Литература

1. Ignatyev B.V., Isaev V.A., Lebedev A.V., Plautskiy P.G. Opt. Lett. 39, 5479 (2014)
2. Isaev V.A., Ignatiev B.V., Lebedev A.V., Avanesov S.A., Plautskiy P.G. J. Cryst. Growth 363, 226 (2013)

ДВОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ БАРИЯ-ГАДОЛИНИЯ, БАРИЯ-ИТТРИЯ И БАРИЯ-ВИСМУТА – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АКТИВНЫЕ СРЕДЫ МИКРОЧИПОВЫХ ВКР-ЛАЗЕРОВ

А.В. Лебедев, С.А. Аванесов*

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

** avlbv@gmail.com*

Явление вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) открывает один из эффективных и относительно простых

способов расширения спектрального диапазона генерации существующих лазеров с целью получения новых длин волн излучения. В качестве ВКР-активных сред в настоящее время интенсивно исследуются стеклообразные оптические волокна, а также оксидные монокристаллы [1]. Среди последних следует выделить кристаллы вольфраматов и молибдатов с шеелитовой или шеелитоподобной структурой, которые открывают возможность преобразования частоты твердотельных импульсных лазеров с эффективностью, составляющей десятки процентов, как в нано-, так и в пикосекундном диапазонах длительностей импульсов [2]. На практике ВКР-преобразование осуществляется двумя способами: в первом случае ВКР-активный кристалл находится за пределами резонатора излучателя накачки, иногда помещаясь в собственный резонатор и образуя, таким образом, отдельное устройство – ВКР-преобразователь; во втором случае ВКР-кристалл располагается внутри резонатора лазера накачки, в частности, ВКР-активной может являться сама лазерная среда, и такие устройства принято называть ВКР-лазерами. Последние представляют значительный интерес благодаря компактности, простоте конструкции и, как следствие, высокой надежности и низкой стоимости устройства. На основе неодимовых лазерных сред и ВКР-активных кристаллов вольфраматов и молибдатов к настоящему времени реализованы схемы ВКР-лазеров средней и высокой средней мощности с энергией в импульсе 0.025 - 15 мДж (см. [2] и ссылки в ней).

Представляется привлекательной также идея создания маломощных ВКР-лазеров в микрочиповом исполнении, с целью получения в новых спектральных диапазонах уникальных характеристик излучения, генерируемого микрочиповыми лазерами: субнаносекундной длительности импульсов и высокой частоты повторения (до сотен КГц), пучка высокого качества ($M^2 \approx 1$) [3]. Так, в работах [4,5] реализованы микрочиповые ВКР-лазеры на основе кристаллов Nd:LSB и Nd:YAG с пассивной модуляцией добротности на YAG:Cr⁴⁺. Накачка осуществлялась лазерным диодом с максимальной мощностью 2 Вт. В качестве ВКР-сред использовались пластины из кристаллов Ba(NO₃)₂ и

$\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ толщиной 2 мм. Достигнута 8% эффективность преобразования диодной накачки в энергию стоксовой компоненты, при этом длительность стоксовых импульсов составила 48-118 пс, при пиковой мощности до 48 кВт. На пути дальнейшего развития таких устройств представляется заманчивым осуществление ВКР-преобразования внутри самого лазерного микрочип-элемента. Это, с одной стороны, ведет к упрощению и удешевлению устройства, с другой – открывает дополнительные возможности для получения более коротких импульсов и одночастотной генерации на одной продольной моде за счет уменьшения длины резонатора. Очевидно, для реализации данной идеи необходима активная среда, обладающая особыми лазерными характеристиками (высокой квантовой эффективностью и значительным поглощением на длине волны накачки), и, при этом, демонстрирующая высокие сечения полос в спектре комбинационного рассеяния. В ходе поиска сред с подобными характеристиками наше внимание привлек класс шеелитоподобных двойных молибдатов, имеющих условную формулу $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ (где $R = \text{Ce-Lu, Y, Bi}$). Кристаллическая структура данных соединений представлена слоями единиц $[\text{R}_2\text{O}_2]$ и полиэдров BaO_{10} , окруженных изолированными тетраэдрами MoO_4 и принадлежит к моноклинной пространственной группе C2/c [6-8]. Возможность взаимного изоморфного замещения R^{3+} ионов позволяет создавать высококонцентрированные лазерные среды на основе данных соединений с концентрацией активных центров до 100% (например $\text{BaNd}_2(\text{MoO}_4)_4$). При этом эффект концентрационного тушения люминесценции проявляется относительно слабо благодаря большим межионным расстояниям $\text{R}^{3+}-\text{R}^{3+}$ [9]. С другой стороны, наличие изолированных $[\text{MoO}_4]^{2-}$ анионных комплексов в сочетании с крупными и тяжелыми катионами Ba^{2+} и R^{3+} позволяет предвидеть малые ширины линий и высокие сечения внутренних КР колебаний анионного комплекса, что предполагает значительный ВКР-эффект [2].

Благодаря слоистому характеру структуры, кристаллы $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ в процессе механической обработки проявляют склонность к расслаиванию по плоскости совершенной

спайности (001) на плоскопараллельные пластинки толщиной от десятых долей до нескольких мм. Поверхности пластинок имеют достаточно высокое оптическое качество и не требуют дополнительной механической обработки, что существенно упрощает процесс изготовления микрочипов. На пластинках, полученных путем скалывания кристалла $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ (BGM), легированного Nd, в работах [10,11] получена генерация в микрочиповой конфигурации лазера на 1.06 мкм. В таблицах 1 и 2 приведены основные спектрально-люминесцентные характеристики кристалла BGM, легированного неодимом, и результаты генерационных экспериментов с ним, в сравнении с другими лазерными материалами.

Таблица 1. Спектрально-люминесцентные свойства Nd:BGM в сравнении с другими лазерными материалами (из работы D.Zhao и др.[9])

Properties	BGM	YVO_4	$\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{LaSc}_3(\text{BO}_3)_4$	$\text{KLa}(\text{MoO}_4)_2$
Peak absorption wavelength	805 (X), 807 (Y)	808.7 (π)	$\cong 808$	$\cong 808$	805 (π)
λ_a (nm)	807 (Z)				
σ_{abs} at λ_a (10^{-20} cm ²)	4.3 (X), 3.3 (Y), 17.5 (Z)	38.7 (π)	2.5 (σ)	7.1 (X), 5.8 (Y), 1.9 (Z)	11.4 (π)
FWHM at λ_a (nm)	4 (Z)	2 (π)	$\cong 10$ (σ)	3 (X)	5 (π)
Peak emission wavelength	1062.5 (X, Y, Z)	1064 (π)	1063.5 (π)	$\cong 1064$ ()	1060 (π)
λ_e (nm)		1066 (σ)	1063 (σ)		1060 (σ)
σ_{em} at λ_e (10^{-20} cm ²)	8.6 (X), 7.2 (Y), 19.2 (Z)	141 (π)	14.3 (π)	13 (X), 9 (Y), 5 (Z)	9.7 (π)
FWHM at λ_e (nm)	4 (X), 4 (Y), 3 (Z)	29.5 (σ)	16 (σ)	4 (X, Y, Z)	7.7 (σ)
Fluorescence lifetime of $^4F_{3/2}$ (μs)	141 ^c	84	20	118	147

Таблица 2. Основные параметры Nd³⁺:BGM, Nd³⁺:YAG, Nd³⁺:YVO₄ и Nd³⁺:LSB 1.06 мкм микрочиповых лазеров (из работы H.M.Zhu и др.[10])

Crystal	Thickness (mm)	Pump source	Operation mode	Maximum pump power	Output coupler	Threshold	Slope efficiency	Maximum output power
Nd ³⁺ :BGM	1.20	Ti:sap	Quasi-CW	1.8 W	4.4%	0.010 W	50%	0.900 W
		Ti:sap	CW	1.8 W	4.4%	0.010 W	43%	0.650 W
		Diode	CW	2.0 W	4.4%	0.140 W	33%	0.600 W
Nd ³⁺ :YAG	2.00	Diode	CW	38 W	2.0%	~ 8.00 W	33%	9.800 W
Nd ³⁺ :YVO ₄	0.50	Diode	CW	0.5 W	1.0%	0.053 W	32%	0.154 W
Nd ³⁺ :LSB	0.65	Diode	CW	2.3 W	2.0%	~ 0.150 W	53%	1.000 W
		Ti:sap	CW	1.7 W	2.0%	~ 0.100 W	62%	0.900 W

Из представленных данных видно, что кристалл Nd:BGM демонстрирует параметры на уровне лучших из известных на сегодня активных сред для миниатюрных лазеров с диодной накачкой. Что касается других представителей класса соединений $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$, насколько нам известно, их лазерные свойства к настоящему моменту не исследовались; по-видимому это связано с трудностью получения монокристаллических образцов, так как, за исключением $R=\text{Ce-Gd}$, соединения $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$ плавятся инконгруэнтно [8] и требуют выращивания раствор-расплавными методами. Не изучались также и ВКР-свойства $\text{BaR}_2(\text{MoO}_4)_4$. Недавно нами была продемонстрирована возможность получения кристаллов $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ из собственного раствора-расплава [12]. Исследование особенностей спектров спонтанного КР показало перспективность данного соединения как ВКР-активной среды.

В настоящей работе изучены спектры КР соединений $\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$ (BGM), $\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$ (BYM) и $\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$ (BViM), проведена оценка их ВКР-характеристик.

Порошкообразные образцы BGM, BYM, BViM и BaWO_4 синтезировались методом твердофазной реакции. Исходные реактивы BaCO_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , Bi_2O_3 , WO_3 , MoO_3 квалификации чистоты не ниже ХЧ смешивались в необходимых пропорциях и отжигались при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Соединение BaWO_4 дополнительно отжигалось при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 часов. Монокристаллы BGM выращивались методом Чохральского. Кристаллы BViM были получены путем спонтанной кристаллизации из раствора-расплава состава $40\text{BaMoO}_4 - 60\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ (в молярных процентах) [12]. Спектры спонтанного КР регистрировались с помощью двойного монохроматора ДФС-24, источником возбуждения служил лазер на парах меди (желтая линия на 578.2 нм).

На рис. 1 показаны спектры КР кристаллов BViM, BGM и соединения BYM, полученного путем твердофазного синтеза. Поскольку структура рассматриваемых соединений является упорядоченной, с низкой симметрией, спектры представлены большим числом хорошо разрешенных резких линий. Низкочастотная и высокочастотная области колебаний на спектрах отчетливо разделены зазором, составляющим $200 - 250$

см⁻¹. Такое поведение связано с гетеродесмическим характером химических связей в рассматриваемых кристаллах, структура которых составлена [MoO₄]²⁻ анионными комплексами с сильной внутренней Mo-O ковалентной связью и относительно слабой внешней связью с катионами Ba²⁺ и R³⁺, что является типичным для шеелитоподобных соединений. Таким образом, на спектрах КР можно выделить внутренние высокочастотные колебания [MoO₄]²⁻ комплекса и внешние низкочастотные колебания катионов и комплекса как целого. Внутренние колебания анионного комплекса, как правило, являются ВКР-активными в шеелитах [1, 2]. В случае рассматриваемых соединений, в высокочастотной области обнаруживаются две высокоинтенсивных полосы около 850 и 950 см⁻¹.

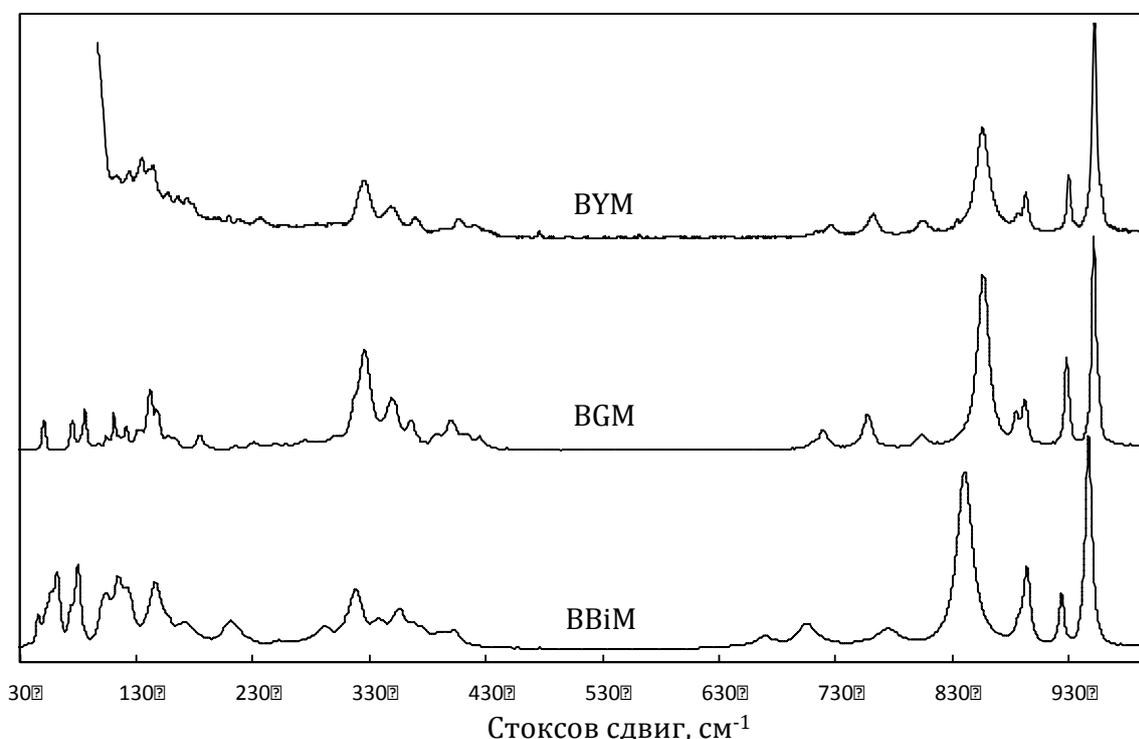


Рис. 1. Спектры спонтанного КР монокристаллов BViM, BGM и соединения VUM, полученного путем твердофазного синтеза

Известно, что существует возможность оценить ВКР-эффективность среды путем сравнения параметров полос в спектре спонтанного КР (ширины линии $\Delta\nu_R$, пиковой Σ_{peak} и интегральной Σ_{int} интенсивностей) [1, 2]. Мы провели сравнение параметров полос соединений BViM, BGM и VUM с параметрами

ВКР-активного $\nu_1(A_g)$ колебания хорошо известного ВКР-материала $BaWO_4$ посредством нижеследующей процедуры.

Были приготовлены механические смеси соединения $BaWO_4$ с каждым из соединений $BViM$, BGM и BYM , синтезированных твердофазно. Массы навесок каждой смеси брались в пропорции, соответствующей одинаковым объемам кристаллов (плотности рассчитывались по рентгеновским данным [6,8]). Таким образом, сравнение интенсивностей колебаний $BaWO_4$ и исследуемых соединений на спектрах КР смесей позволяет оценить соотношение интенсивностей для соответствующих монокристаллов. Следует отметить, что в случае соединений $BViM$, BGM и $BaWO_4$ спектры твердофазно синтезированных порошков и монокристаллов практически совпадают, наблюдается лишь незначительное уширение линий в порошкообразных образцах, связанное, по-видимому, с малыми размерами кристаллитов и нагревом порошка под действием возбуждающего излучения. Для уменьшения ошибки при оценке параметров линий, вносимой нашей регистрирующей системой, в связи с ее относительно низким разрешением (около 1 см^{-1}), производилась обратная свертка наблюдаемых спектров и аппаратной функции путем аппроксимации истинных спектров суммой лоренцианов, как было детально описано в работе [13]. В результате были получены параметры индивидуальных КР-полос истинных спектров, которые представлены в таблице 3.

Можно видеть, что соединение $BViM$ демонстрирует в несколько раз более высокие интегральные интенсивности колебаний, в сравнении с BGM , BYM и $BaWO_4$. Таким образом, среди рассматриваемых соединений, кристалл $BViM$ может быть наиболее эффективен при нестационарном ВКР, когда длительность импульса накачки сравнима с временем фазовой релаксации ВКР-активной моды [1, 2]. Последнее составляет не более нескольких десятков пикосекунд для всех известных кристаллов [14]. При бóльших длительностях импульсов, в стационарном ВКР-режиме, в частности, в случае применений в микроциповых лазерах с модуляцией добротности, когда длительность импульса составляет $0.1 - 1 \text{ нс}$, основным параметром, определяющим интенсивность стокова ВКР-

излучения, оказывается пиковая интенсивность КР колебания [1, 2]. Из таблицы 3 видно, что соединения ВВіМ, ВGM и ВУМ показывают приблизительно одинаковые пиковые интенсивности мод с частотой около 950 см^{-1} , сравнимые по величине с интенсивностью ВКР-активной моды BaWO_4 , обладающего рекордными ВКР-характеристиками в классе шеелитовых кристаллов. Пиковая интенсивность колебания около 850 см^{-1} закономерно уменьшается с уменьшением радиуса и массы катиона R^{3+} . Отметим, что наиболее интенсивное колебание около 950 см^{-1} в рассматриваемых соединениях обеспечивает наибольший стоксов сдвиг среди всех известных шеелитоподобных ВКР-кристаллов [2], что представляет интерес с точки зрения получения новых длин волн лазерного излучения.

Таблица 3. Сравнение параметров наиболее интенсивных высокочастотных КР-полос ВВіМ, ВGM и ВУМ с параметрами ВКР-активной $\nu_1(A_g)$ полосы BaWO_4

Соединение	Стоксов сдвиг, см^{-1}	$\Delta\nu_R$, см^{-1}	Σ_{int} , отн. ед.	Σ_{peak} , отн. ед.
BaWO_4	925	3	1	1
$\text{BaBi}_2(\text{MoO}_4)_4$	945	5.8	2.15	0.92
	839	16.6	5.14	0.76
$\text{BaGd}_2(\text{MoO}_4)_4$	951	3.4	0.77	0.83
	856.5	11.8	1.43	0.45
$\text{BaY}_2(\text{MoO}_4)_4$	952	3.9	0.91	0.84
	855.5	12.5	1.24	0.36

С учетом изложенного следует предположить, что кристаллы ВВіМ, ВGM и ВУМ являются перспективными ВКР-активными средами для стационарного режима ВКР, кроме того, кристалл ВВіМ также может представлять интерес для применений в нестационарном ВКР-режиме, благодаря высоким интегральным интенсивностям КР колебаний. Рассмотренные в настоящей работе соединения, в случае легирования их лазерными ионами,

привлекательны в качестве активных сред микрочиповых ВКР-лазеров с внутрочиповым самопреобразованием частоты.

Литература

1. Basiev T.T., Osiko V.V., Prokhorov A.M., Dianov E.M. In: Sorokina I.T., Vodopyanov K.L., editors. Solid State Mid-Infrared Laser Sources, Berlin: Springer; 2003, p. 351–388
2. Зверев П.Г. Автореф. дисс. докт. физ.-мат. наук. ИОФ РАН, Москва (2011)
3. Standa Ltd, STA-01 - Micro Laser Nd:LSB, URL: http://www.standa.lt/products/catalog/lasers_laser_accessories?item=147
4. Demidovich A.A., Apanasevich P.A., Batay L.E., Grabtchikov A.S., Kuzmin A.N., Lisinetskii V.A. et al. Applied Physics B 76, 509-514 (2003)
5. Batay L.E., Voitikov S.V., Grabtchikov A.S., Danailov M.B., Demidovich A.A., Kuzmin A.N. et al. Proc. SPIE 5447, Lasers for Measurements and Information Transfer 2004, 88 (February 16, 2005)
6. Muktha B, Madras G, Guru Row TN. J. Photochem. Photobiol., A: Chemistry 187, 177–185 (2007)
7. Федоров Н.Ф., Ипатов В.В., Рожновская Г.И. Журнал неорг. хим. 27, 1807-1811 (1982)
8. Вакулюк В.В., Евдокимов А.А., Хомченко Г.П. Журнал неорг. хим. 27, 1802-1806 (1982)
9. Zhao D., Lin Z., Zhang L., Wang G. J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 1018 (2007)
10. Zhu H.M., Chen Y.J., Lin Y.F., Gong X.H., Luo Z.D., Huang Y.D. Journal of the Optical Society of America B 24, 2659-2665 (2007)
11. Zhu H.M., Chen Y.J., Lin Y.F., Gong X.H., Luo Z.D., Huang Y.D. Applied Physics B 93, 429-432 (2008)
12. Lebedev A.V., Avanesov S.A. Submitted to Materials Lett. (May 25, 2015)
13. Isaev V.A., Ignatiev B.V., Lebedev A.V., Avanesov S.A., Plautskiy P.G. J. Cryst. Growth 363, 226 (2013)
14. Басиев Т.Т., Зверев П.Г., Карасик А.Я., Осико В.В., Соболев А.А., Чунаев Д.С. ЖЭТФ 126, 1073 (2004)

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА ПАРАМЕТРЫ КРЕМНИЕВЫХ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

*Богатов Н.М., Григорьян Л.Р., Коваленко А.И., Коваленко М.С.
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»,
Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149,
boga-tov@phys.kubsu.ru*

Лазерная обработка материалов является локальным методом термической обработки с помощью высококонцентрированных источников нагрева. Этот метод позволяет обработать заданный участок материала без нагрева остального объема, что минимизирует появление структурных дефектов вне области нагрева. Использование высокой концентрации энергии импульсного излучения позволяет уменьшить время воздействия и повысить скорость нагрева и охлаждения обрабатываемой области.

Лазерная обработка поверхности материалов широко применяется в научных исследованиях и производственных технологиях [1]. Лазерная поверхностная обработка используется для улучшения эксплуатационных характеристик облученных материалов. Перспективы применения лазеров в производстве солнечных батарей обсуждаются в [2]. Следует отметить, что влияние лазерной поверхностной обработки на характеристики фотоэлектрических структур не однозначно, так как результат существенно зависит от режима облучения.

Целью данной работы является исследование влияния импульсного лазерного излучения на характеристики кремниевых n^+p структур.

Лазерное скрабирование производилось с помощью твердотельного ИАГ-лазера с импульсным режимом работы, длительностью импульса 130 нс, гауссовым распределением энергии в пучке, с длиной волны 1064 нм. Для улучшения качества реза вдоль оси лазерного луча направлялся воздушный поток для удаления продуктов испарения. На поверхность кремниевых n^+p структур с размерами 67×32 мм² наносились резы в виде парал-

лельных линий между «ресницами» контактной сетки. Обработанная лазерным излучением область занимала половину поверхности на лице $n^+ - p - p^+$ структуры. Глубина и ширина резов определялась параметрами режимов обработки.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) кремниевых $n^+ p p^+$ структур исследовались с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП 1. Анализировались ВАХ, измеренные для обработанных и необработанных областей. Экспериментальные ВАХ аппроксимировались одноэкспоненциальной моделью [3, 4].

Из экспериментальных данных следует, что режим лазерной поверхностной обработки привел к уменьшению параметров вольтамперной характеристики: коэффициента неидеальности n p -перехода a , обратного тока насыщения I_0 , сосредоточенного последовательного сопротивления R_s .

Таким образом, рез, созданный посредством двух проходов при малой мощности лазерного излучения, не ухудшает свойства n - p -перехода, а в рассмотренном случае приводит к улучшению параметров ВАХ кремниевых $n^+ p p^+$ структур. Следовательно, этот режим более подходит для лазерной обработки поверхности кремниевых структур.

Литература

1. Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок / под ред. В.Я. Панченко. М.: Физматлит, 2009. 664 с.
2. Сапрыкин Д.Л. Лазеры в производстве солнечных батарей // РИТМ. 2010. Т.50. В.2. С.14-16.
3. Богатов Н.М., Матвеев М.П., Першин Н.В., Родоманов Р.Р. Определение времени захвата неравновесного поверхностного заряда в полупроводниковых структурах по спаду тока короткого замыкания // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2008. №6. С. 39-41.
4. Богатов Н.М., Корнеев А.И., Матвеев М.П., Родоманов Р.Р. Влияние неравновесного заряда границы SiO_2 - Si на нестационарность спектральной характеристики солнечных элементов с субмикронным p - n -переходом // Экологический вестник научных

центров Черноморского экономического сотрудничества. 2006. №4. С. 63-67.

ДИФФУЗИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

С.С. Ануфрик, В.Ч. Белаш, Н.Г. Валько, С.В. Васильев, А.Ю. Иванов

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», 230023, Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, тел.: +375152484042, e-mail: ion_ne@mail.ru

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau = 1,2$), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на исследуемый образец. Пятно фокусировки, имело диаметр 2 мм. Плотность потока воздействующего излучения варьировалась от 10^4 до 5×10^5 Вт/см².

Объектами исследования являлись титановые и медные образцы с никелевым покрытием. Элементный состав образцов до и после облучения исследовался с использованием рентгеновского спектрометра ElvaX. Исследования показали, что содержание некоторых элементов в приповерхностном слое образца после разрушающей лазерной обработки существенно изменяется. В частности, при фронтальном воздействии на тонкий (несколько мкм) слой никеля, нанесенный на подложку из титана, после облучения концентрация титана в приповерхностном слое значительно (в 1,5 раза и более) увеличивалась. Содержание других примесей (кобальт, хром, железо и др.), имевшихся в незначительном количестве (десятые доли процента) в приповерхностном слое, практически не изменялось. Схожая картина наблюдалась при воздействии лазерного излучения на тыльную сторону тонкой медной пластины с покрытием из никеля. Существенно, что концентрация титана (в первом случае) и никеля (о втором) монотонно увеличивалась при увеличении плотности потока

воздействующего лазерного излучения в указанном интервале. Это свидетельствует об активной диффузии металла из подложки в покрытие в зоне импульсного нагревания образца лазерным излучением.

Для выяснения причин подобной зависимости содержания элементов в образцах, обработанных лазерным излучением, нами был проведен расчет изменения температуры металлического образца, облучаемого лазерными импульсами с использованными в эксперименте параметрами. Расчеты показывают, что в ходе импульсного воздействия лазерного излучения на металлический образец его температура на короткий промежуток времени существенно возрастает (до значения ≈ 375 К), что не может не приводить к активизации диффузии материала покрытия в подложку и материала подложки в покрытие. Этому также должно способствовать и существенное (не менее чем в 2,5 раза) кратковременное повышение давления воздуха у поверхности мишени, могущее приводить к динамическим процессам (распространению упруго-пластических волн) в облучаемой образце.

Заключение. Проведенные исследования показали, что содержание некоторых элементов в приповерхностном слое образца после неразрушающей лазерной обработки существенно изменяется. В частности, при воздействии на тонкий (несколько мкм) слой никеля, нанесенный на подложку из титана, после облучения концентрация титана в приповерхностном слое значительно (в 1,5 раза и более) увеличивалась. Содержание других примесей (кобальт, хром, железо и др.), имевшихся в незначительном количестве (десятые доли процента) в приповерхностном слое, практически не изменялось. Существенно, что концентрация титана монотонно увеличивалась при увеличении плотности потока воздействующего лазерного излучения в указанном интервале. Аналогичные явления наблюдаются и при воздействии лазерного излучения на тыльную сторону тонкой медной пластины с

покрытием из никеля. Это свидетельствует об активной диффузии металла из подложки в покрытие в зоне импульсного нагревания образца лазерным излучением.

DIFFUSION OF DIFFERENT METALS IN THIN FILMS ON LASER OPERATING

S.S. ANUFRIK, V.CH .BELASH, A.YU. IVANOV, N.G. VALKO,
S.V. VASILIEV

*Grodno State University, Ozheshko 22, 230023 Grodno, Belarus. e-mail:
ion_ne@mail.ru*

The radiation of the GOR-100M ruby laser operating in the free oscillation regime passed through the focusing system and was directed onto the irradiated metal sample. The radiation flux density was varied from 10^4 to 5×10^5 W cm⁻². The elementary composition of the target before and after irradiation was investigated by means of ElvaX X-ray spectrometer. The investigations showed that the concentration of several elements in the surface stratum of the sample after non-destructive laser treating was considerably changed. Specifically on operating of the thin (several μ m) nickel layer covering titanium sample concentration of titanium in the surface stratum considerably (more than in 1.5 times) increased. Concentration of other admixtures (cobalt, chromium, iron and others) presented in the surface stratum negligible amounts (several parts of per cent) did not change considerably.

МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ ПРОЗРАЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

С.С. Ануфрик, В.Ч. Белаш, С.В. Васильев, А.Ю. Иванов

*Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», 230023, Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22,
тел.: +375152484042, e-mail: ion_ne@mail.ru*

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \sim 1,2$ мс),

пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец, располагавшийся либо в вакуумной камере, либо в кювете с водой. В качестве фокусирующих применялись как однолинзовые, так и двухлинзовые системы. Это позволяло получать на поверхности мишени однородное пятно фокусировки излучения с резкими границами. Диаметр полученного таким образом пятна излучения варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Для изучения пространственной и временной эволюции зоны лазерного разрушения в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической кино съемки [1]. Образец помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением второго рубинового лазера. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла ~ 400 мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что позволило наблюдать за развитием зоны разрушения. Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение не хуже 0,8 мкс (время экспозиции одного кадра) и пространственное разрешение по полю объекта ≈ 50 мкм.

Динамика лазерного разрушения образца из ПММА, окруженного воздухом, находящимся в «нормальных» условиях (температура ~ 300 К, давление $\sim 10^5$ Па) достаточно подробно описана в работе [2]. Принципиально иная картина наблюдается при воздействии импульсного лазерного излучения с аналогичными параметрами на образец из ПММА, окруженный воздухом при давлении $\sim 10^{-5}$ Па. На поверхности облучаемого образца образования макроскопической (видимой) зоны

разрушения первоначально не наблюдается. Лазерное излучение беспрепятственно проходит вглубь образца и поглощается на неоднородностях материала, как при лазерном пробое в стекле и других прозрачных аморфных силикатах, а также кристаллах [3]. В результате внутри образца возникает и увеличивается в размерах видимая зона разрушения. Если она «выходит на поверхность», в «точке выхода» начинается развитие кратера. Аналогичная картина наблюдается и при воздействии лазерного излучения на образец из ПММА, расположенный в воде.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при «нормальных» условиях (температура ~ 300 К, давление $\sim 10^5$ Па) основным механизмом разрушения ПММА является его поверхностное горение под воздействием лазерной плазмы, имеющей температуру ~ 7000 К.

Литература

1. Барихин Б.А. Скоростная голографическая киносъемка лазерной плазмы / Б.А. Барихин, А.Ю. Иванов, В.И. Недолугов // Квантовая электроника. – 1990. – Т. 17, № 11 – С. 1477 – 1480.
2. Васильев С.В. Динамика роста кратера и формирования упругих волн при действии на поверхность прозрачного диэлектрика миллисекундного лазерного импульса / С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, В.И. Недолугов // Квантовая электроника. – 1994. – Т. 21, № 4 – С. 324 – 328.
3. Иванов А.Ю. Акустическая диагностика процесса лазерной обработки материалов / А.Ю. Иванов. – Гродно: ГрГУ, 2007. – 280 с.

MECHANISMS OF TRANSPARENT DIELECTRICS DESTRUCTION ON LASER OPERATING

S.S. ANUFRİK, V. CH.BELASH, A. YU.IVANOV, S.V. VASILIEV
*Grodno State University, Ozheshko 22, 230023 Grodno, Belarus. e-mail:
ion_ne@mail.ru*

The radiation of the GOR-100M ruby laser operating in the free oscillation regime passed through the focusing system and was directed onto the irradiated PMMA sample. Laser destruction of PMMA was studied by means of fast holographic filming. Studies of

laser treating of this transparent insulator showed that the main mechanism of its destruction under “normal” condition (temperature ~ 300 K, pressure ~ 10^5 Pa) is burning of PMMA.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аванесов С.А.	178, 290, 297, 301	Жукова Е.В.	90
Авдеев А.В.	107	Заварин Е.Е.	293
Аветисов И.Х.	85	Заря А.И.	180
Аветисян Ю.А.	194, 197	Захаров К.В.	232
Акузуина А.А.	85	Зюбин А.Ю.	262
Андреева М.С.	55	Иванов М.Г.	170
Андреева Н.П.	180	Игнатъев Б.В.	178, 297
Анурова М.О.	85	Исаев В.А.	178, 249, 290, 297
Ануфрик С.С.	273	Каплунов И.А.	55
Асатрян Г.Р.	15, 112	Кашаев Д.В.	67
Баранчиков А.Е.	217	Каширина Н.И.	122
Барашков М.С.	180	Кащенко М.А.	229, 232, 234, 241
Барышев М.Г.	67	Клименко В.А.	249
Басов А.А.	67	Климмин С.А.	229, 232, 234, 237, 241, 245
Бердоносков П.С.	232	Коваленко А.И.	310
Бехтерев А. Н.	98	Коваленко М.С.	310
Болдырев К.Н.	279	Козловский В.И.	20
Богатов Н.М.	310	Колеров А.Н.	130, 141, 151
Большухин В.А.	79	Константинова Е.И.	266
Брюханов В.В.	255, 259, 262, 266	Копылов Ю.Л.	170
Важенин В.А.	11, 15	Копытов Г.Ф.	67
Васильев А.Н.	232	Коростелин Ю.В.	20
Васильченко А.А.	96, 104	Кравченко В.Б.	170
Вахренев Р.Г.	217	Кузнецов С.В.	217
Ведяшкина А.В.	220	Кузнецова Е.С.	232
Векшин М.М.	270	Куликова Е.О.	297
Воронов В.В.	217	Кучеренко И.В.	51
Гаджиалиева И.В.	34	Лебедев А.В.	178, 297, 301
Галкин А.С.	245	Левченко М.Ю.	283
Галуцкий В.В.	283, 287	Леоненя М.С.	190, 293
Гильмутдинов И.Ф.	11	Ли Л.Е.	224
Глушков Н.А.	26	Лис Д.А.	61, 200
Григорьян Л.Р.	310	Лис О.Н.	200
Дерябин М.И.	34, 39	Личманова В.Н.	79
Джимак С.С.	67	Лопухин К.В.	170
Евстигнеев В.Л.	180, 297	Лундин В.В.	293
Ермохин Д.А.	104	Лунин Л.С.	7
Ерофеев Д.А.	164	Лунина М.Л.	3
Жариков Е.В.	61, 200	Луценко Е.В.	190, 293
Жаркова О.М.	49		
Жданова Н.В.	34, 39		

Ляликов А.М.	273	Соколов М.Е.	67
Маврин Б.Н.	237	Сощин Н.П.	79
Мальцев А.С.	205, 208, 213	Строганова Е.В.	283, 287
Маякова М.Н.	217	Субботин К.А.	61, 200
Митин К.В.	180, 297	Сураева Е.Ю.	107
Молчанова А.Д.	279	Тагиев Б.Г.	190
Морозова Ю.П.	49	Тагиев О.Б.	190
Мухамедшин И.Р.	11	Тайдаков И.В.	85
Мыслицкая Н.А.	255, 259	Тарковский В.В.	273
Нагиев Т.Г.	190	Тихомирова Н.С.	255, 259
Налбантов Н.Н.	287	Тищенко А.Б.	39, 107
Никитин В.А.	270	Толкачев А.В.	220
Николаев А.Е.	293	Трифонов Е.Д.	194
Новикова Н.Н.	51	Тумаев Е.Н.	96, 104, 175
Новикова Н.Н.	237	Тучин В.В.	197
Онищук С.А.	96	Успенская Ю.А.	15, 112
Осипова Ю.Н.	61, 141	Федоров П.П.	217
Павлов И.Н.	220	Фокин А.В.	11, 15
В.Н. Павловский	293	Харченко С.А.	283
Пащенко А.С.	7	Хомяков А.В.	85, 90
Песчанский А.В.	234	Хрустов В.Л.	170
Петрова О.Б.	85, 90	Цацульников А.Ф.	293
Петросян А.Г.	15, 112	Ценина И.С.	55
Петрухин Г.Д.	44	Цибульников А.В.	262
Писарев Р.В.	279	Чеботарев С.Н.	3
Погребняк В.С.	175	Чукалина Е.П.	164
Поминова Д.В.	217	Шабанова К.И.	170
Потапов А.П.	11, 15	Шакуров Г.С.	20
Пухов К.К.	116	Шапиро А.Я.	224
Пыталев Д.С.	20	Шемет В.В.	170
Расковская И.Л.	220	Шмаргилов С.А.	283
Ржеуцкий Н.В.	293	Щебетова Н.И.	180, 297
Ринкевичюс Б.С.	220	Щербаков И.А.	61
Рогалин В.Е.	55	Юсипова Ю.А.	130, 141, 151
Рыжов А.М.	98	Яблонский Г.П.	190, 293
Рябова А.В.	217	Яковенко Н.А.	270, 283
Сазонко Г.Г.	273	Яковлев В.А.	51
Самусев И.Г.	255, 259	Якунин А.Н.	197
Сахаров А.В.	293	Fedorenko S.G.	22
Севостьянова Т.С.	90	Loiseau P.	229
Симунин М.М.	130, 141, 151	Orlovskii Yu.V.	22
Скачедуб А.В.	249	Sildos I.	22
Славкина В.В.	200	Vanetsev A.S.	22
Слежкин В.А.	262, 266		

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXI Всероссийской конференции

Научные редакторы – доктор физ.-мат. наук В.А. Исаев, кандидат
физ.-мат. наук А.В. Лебедев

Материалы издаются в авторской редакции
