

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

XX ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**ОПТИКА
И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы конференции

Краснодар 2014

УДК 538.9

ББК В.3.7

Организационный комитет:

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

Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XX
Всероссийской научной конференции (14-20 сентября 2014 г., Краснодар):
Кубанский гос. ун-т. - Краснодар, 2014. - 228 с.

Настоящее издание содержит материалы XX 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 ООО НПЦ «ЭЛС-94» (г. Москва) и физико-технического факультета КубГУ.

УДК 538.9

ББК В.3.7

© ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
университет», 2014 г.

В 2014 году Кубанский государственный университет проводит юбилейную, 20-ю Всероссийскую конференцию "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". Двадцатилетний юбилей конференции – событие знаковое для одной из старейших Всесоюзных, а затем и Всероссийских конференций. Ее начало относится к уже далеким 70-м годам прошлого века – к тому времени, когда в связи с успехами в области создания лазеров, люминофоров и других твердотельных материалов квантовой электроники вопросу изучения спектрально-кинетических свойств уделялось первостепенное внимание. В это время при Академии наук был создан координационный совет по спектроскопии, проводились конференции и съезды по спектроскопии, физике лазеров, нелинейной оптике и другим разделам квантовой электроники. К этому же времени относится рождение конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред".

Первая конференция прошла в конце 70-х годов, и уже она имела представительный состав участников. В ней участвовали такие выдающиеся ученые, как В.В. Осико, Ю.К. Воронько, Т.Т. Басиев, В.П. Гапонцев, Ю.Е. Сверчков, Е.Ф. Кустов и другие. Организатором конференции на ее первом, самом ответственном этапе, был заведующий кафедрой экспериментальной физики Кубанского государственного университета Виктор Федорович Писаренко. Именно благодаря его энергии конференция с самого начала получила признание ведущих специалистов, а руководимая им кафедра работала в тесном сотрудничестве с институтом общей физики Академии наук СССР (ныне – институт общей физики РАН). Многие аспиранты и сотрудники кафедры работали в теснейшем сотрудничестве с ИОФАН, выражавшемся в совместных исследованиях, публикациях и. т.п. Сотрудничество было настолько тесным и плодотворным, что в конце 80-х годов, исследования в области безызлучательного переноса энергии в активных средах твердотельных лазеров велись только в ИОФАНе и в КубГУ.

Наряду с институтом общей физики, в конференции принимали участие сотрудники других организаций: института кристаллографии РАН, института спектроскопии и т.д.

Лихие 90-е годы не обошли стороной и конференцию "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". После конференции,

проведенной в 1991 году, наступил длительный перерыв – в это время в России мало кто занимался научными разработками, и в проведении конференции наступил длительный перерыв. Вновь конференция собралась только в 2003 году, когда к ее восстановлению приложил свою энергию Андраник Григорьевич Аванесов, который к тому времени стал преемником В.Ф. Писаренко в должности заведующего кафедрой экспериментальной физики КубГУ. Первоначально идея восстановления конференции была принята скептически даже Виктором Федоровичем, который в ответ на идею восстановления бросил реплику "Андрей, ну кто поедет на эту конференцию, когда в это же время проводятся другие". Тем не менее, конференция состоялась, контингент участников, как и в 80-е, представляли ведущие ученые России, и, после первого же заседания стало ясно: конференции – быть!

Последний, нынешний этап конференции, получивший свою аббревиатуру "ОСКС", проводится по инициативе и под руководством доктора физико-математических наук Исаева Владислава Андреевича. Как и в первые годы, конференция отличается представительным составом участников. Регулярными ее участниками являются В.Б. Кравченко, В.Л. Евстигнеев, К.К. Пухов, Ю.А. Аветисян, Е.П. Чукалина, С.А. Климин, М.И. Дерябин и другие. В последних конференциях принимали участие наши белорусские коллеги, что свидетельствует о растущей популярности и выходе за рамки России. Участники конференции выступают с содержательными докладами, участвуют в дискуссиях, как в формальной, так и в неформальной обстановке. Конференция имеет свою эмблему – фото, предложенное К.К. Пуховым, он же отметил положительную сторону конференции, сказав, что это одна из немногих, на которой рабочим языком является русский.

Оргкомитет и участники конференции выражают желание не ограничиться конференций № 20, и продолжать ее еще на протяжении целого ряда лет.

доктор физ.-мат. наук, профессор Тумаев Е.Н.

ЭФФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$

Е.П. Чукалина

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

Ферроборат самария в ряду семейства соединений новых мультиферроиков $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R}=\text{Y}$, La-Lu) отличается наличием спонтанной электрической поляризации в магнитоупорядоченной фазе и, также, как и ферроборат неодима, имеет максимальную величину магнитоиндуцированной электрической поляризации (около 500 мкКл/м^2) [1]. Интерес к мультиферроикам продиктован, с одной стороны, их богатыми магнитными свойствами, и, с другой стороны, поиском материалов для применений в многофункциональных устройствах микроэлектроники, в частности, спинтроники.

Подобно другим R_3 ферроборатам, $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пространственная группа симметрии $R\bar{3}2$). Как было показано в нашей первой спектроскопической работе, эта структура сохраняется вплоть до 1.7 К [2]. Позже этот вывод был подтвержден в рентгеноструктурном исследовании [3]. Кристаллическую структуру ферробората самария можно представить в виде слоев, перпендикулярных кристаллографической оси c , в которых можно выделить следующие элементы: искаженные треугольные призмы SmO_6 , меньшие по размеру октаэдр FeO_6 и два типа BO_3 групп. Октаэдры FeO_6 соединены гранями таким образом, что формируют одномерные взаимно независимые винтовые цепочки, расположенные параллельно оси c . Ионы Sm^{3+} занимают единственную позицию с точечной группой симметрии D_3 . Измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости [1] и спектроскопическое исследование ориентированных монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [2] показали, что ниже температуры $T_N=33 \text{ К}$ моменты ионов Fe^{3+} упорядочиваются в ab -плоскости, перпендикулярной оси c кристалла. Легкоплоскостной характер антиферромагнитной структуры был

подтвержден в экспериментах по рассеянию нейтронов кристаллами $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [3]. $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $\text{NdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ – единственные ферробораты с чисто легкоплоскостной магнитной структурой, в которой полностью отсутствует компонента магнитного момента вдоль оси c [3]. Для объяснения этого обстоятельства, как указывалось, в частности, в работе [4], существенно знание параметров кристаллического поля, структуры волновых функций различных состояний РЗ иона в кристаллическом поле, а также параметров обменного взаимодействия между РЗ ионами и ионами железа. Указанные параметры могут быть получены из экспериментального и теоретического исследования штарковской структуры мультиплетов иона Sm^{3+} в кристаллах $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в парамагнитной и магнитоупорядоченной фазах.

Монокристаллы $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены раствор-расплавным методом на основе тримолибдата висмута. Выращенные монокристаллы имели свойственную ферроборатам зеленую окраску, хорошее оптическое качество и естественную огранку. Кристаллы $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ имели размеры порядка $5 \times 4 \times 3 \text{ мм}^3$. Из кристаллов были вырезаны ориентированные пластинки, которые шлифовались до толщины 0.15 мм и полировались. Ориентация образцов проводилась по габитусу и по коноскопической картине. Спектры пропускания ориентированных монокристаллов $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в спектральной области 1000–23000 см^{-1} . Образец находился в криостате замкнутого цикла Cryomech ST403 при температурах от 5 до 300 К, стабилизированных с точностью ± 0.05 К. Измерения проводились в неполяризованном свете на пластинках с нормалью, параллельной оси c ($\mathbf{k} \parallel c$, $\mathbf{E}$, $\mathbf{H} \perp c$ — α -поляризация) и в линейно поляризованном свете на образцах, плоскость которых содержит ось c ($\mathbf{k} \perp c$) в двух возможных конфигурациях: $\mathbf{E} \parallel c$ — π -поляризация, и $\mathbf{E} \perp c$ — σ -поляризация. Для повышения отношения сигнал/шум при регистрации спектров в области 16000–23000 см^{-1} использовался сине-зеленый светофильтр СЗС-21.

Спектр пропускания монокристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ содержит узкие линии, соответствующие f - f оптическим переходам между уровнями энергии электронной оболочки $4f^5$ иона Sm^{3+} и широкие

полосы, обусловлены $d-d$ переходами в ионах Fe^{3+} с электронной оболочкой $3d^5$. В тригональном кристаллическом поле мультиплеты $^{2S+1}L_J$ иона Sm^{3+} расщепляются на $(2J+1)/2$ дублетов, преобразующихся по двузначным неприводимым представлениям Γ_4 и Γ_{56} точечной группы симметрии D_3 . Сравнение спектров поглощения кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при разных температурах в трех разных поляризациях с учетом правил отбора для электрических дипольных (ЭД) и магнитных дипольных (МД) переходов в случае точечной группы симметрии D_3 , позволило получить данные об энергии и свойствах симметрии штарковских подуровней основного и 17 возбужденных мультиплетов иона Sm^{3+} в кристалле $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

Ниже температуры магнитного упорядочения $T_N=33\text{ К}$ двукратное крамерсовское вырождение уровней энергии в кристаллическом поле снимается обменным взаимодействием ионов самария с ионами железа, магнитные моменты которых выстраиваются в плоскостях, перпендикулярных оси c . На Рисунке 1 (слева) дан пример расщепления спектральных линий при магнитном упорядочении кристалла $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (в области оптического мультиплета $^6\text{H}_{5/2} \rightarrow ^6\text{F}_{11/2}$). Линия 1A расщепляется на две компоненты, интенсивность низкочастотной компоненты уменьшается, а расстояние между компонентами увеличивается при понижении температуры и при температуре 5 К достигает величины $13.3 \pm 0.3\text{ см}^{-1}$, которая почти совпадает с расщеплением основного дублета иона самария [2]. Таким образом, расщепление уровня $\Gamma_4(\text{A})$ в мультиплете $^6\text{F}_{11/2}$ не превышает 0.6 см^{-1} и меньше полуширин расщепленных компонент. Следует обратить внимание, что несмотря на равенство нулю поперечной компоненты соответствующего g -тензора, дублеты Γ_{56} в легко-плоскостном антиферромагнетике могут расщепляться обменным полем вследствие смешивания с дублетами Γ_4 , которое изменяет правила отбора (в частности, снимает запрет на ЭД переходы $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_{56}$ в π -поляризованных спектрах). Соответствующие линии, запрещенные в парамагнитной фазе, могут появиться в низкотемпературных спектрах в случае близко расположенных дублетов Γ_4 и Γ_{56} . Возгорание дополнительных линий наблюдается, в частности, при температурах ниже 20 К в коротковолновой области π -

поляризованного спектра поглощения ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ (см. Рис. 1(слева)). На Рисунке 1 (справа) сравниваются температурные зависимости обменного расщепления основного состояния Δ_0 и магнитного момента ионов железа M_{Fe} в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, измеренного в работе [3]. Температурная зависимость расщепления спектральной линии иона Sm^{3+} пропорциональна магнитному моменту ионов железа, что свидетельствует о доминирующем вкладе Sm–Fe обменного взаимодействия в «обменное поле», действующее на ионы самария.

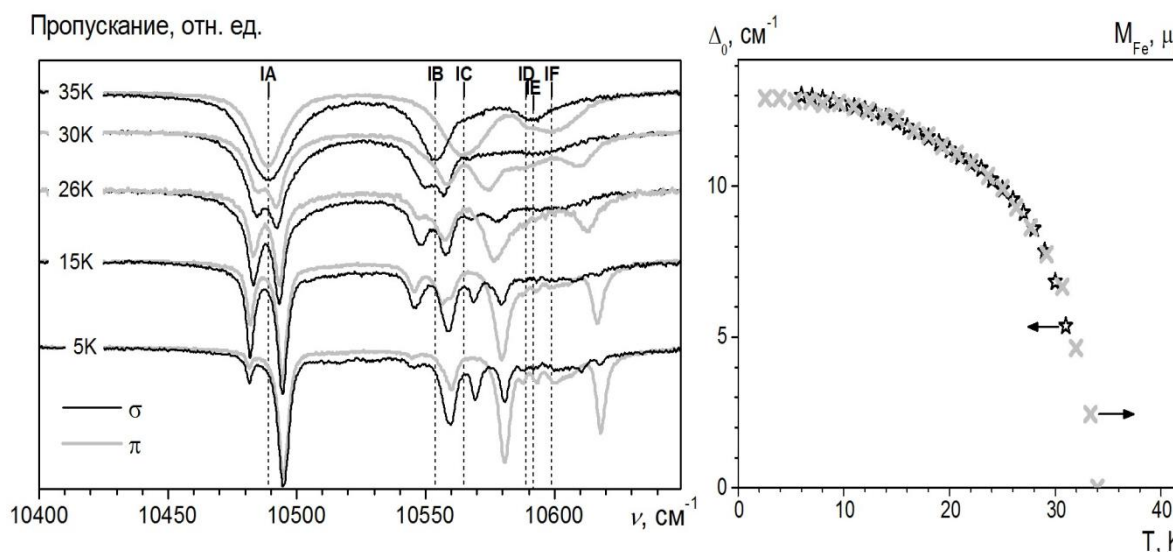


Рис. 1. Спектры пропускания $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в σ - и π -поляризациях при различных температурах в области перехода ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}$ в ионе Sm^{3+} . Видно возгорание линии IB в π -поляризации при магнитном упорядочении (слева). Температурные зависимости обменного расщепления спектральной линии IA, ${}^6\text{H}_{5/2}(\Gamma_4(\text{I})) \rightarrow {}^6\text{F}_{11/2}(\Gamma_4(\text{A}))$, в спектре $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ (Δ_0 - звездочки) и величины магнитного момента ионов железа в $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$ по данным измерений рассеяния нейтронов (M_{Fe} - крестики) [3] (справа).

Из анализа низкотемпературных спектров определены величины обменных расщеплений и сдвигов центров тяжести для большинства исследуемых штарковских подуровней. Теоретический расчет на основе полученных из спектроскопии данных провел профессор Б.З. Малкин (Казанский Государственный университет). В результате, найдены величины параметров кристаллического поля, действующего на ионы самария, и параметры обменного f - d взаимодействия (в котором доминирует изотропная составляющая) между ближайшими ионами железа и ионами самария и d - d взаимодействия между ближайшими ионами железа. Показано, что вследствие сильного смешивания основного и возбужденных мультиплетов ионов

сама́рия кристаллическим полем анизотропия эффективного обменного взаимодействия существенно сильнее магнитной анизотропии [5].

Работа поддержана грантом РФФИ No 13-02-00787.

Литература

[1] Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, А.К. Звездин, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, И.А. Гудим, ЖЭТФ, том 138, вып. 2 (8), 226 (2010).

[2] E.P. Chukalina, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh, I.A. Gudim, Physics Letters A, 374, 1790 (2010).

[3] C. Ritter, A. Pankrats, I. Gudim, A. Vorotynov, J. Phys.: Condens. Matter, 24, 386002 (2012).

[4] A.I. Popov, D.I. Plokhov, A.K. Zvezdin, Physical Review B, 87, 024413 (2013).

[5] М.Н. Попова, Е.П. Чукалина, Б.З. Малкин, Д.А. Ерофеев, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим, Исследование кристаллического поля и обменных взаимодействий в мультиферроике $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$, ЖЭТФ, 145, вып. 1, 128 (2014).

ЭПР ПАРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Gd^{3+} - Gd^{3+} В $Pb_5Ge_3O_{11}$

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

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

Недавно мы обратили внимание, что в окрестности перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ центра Gd^{3+} в германате свинца ($Pb_5Ge_3O_{11}$), обусловленного одиночным парамагнитным ионом, при $B \parallel C_3$ детектируется симметричная относительно указанного перехода группа слабых сателлитов (рис. 1).

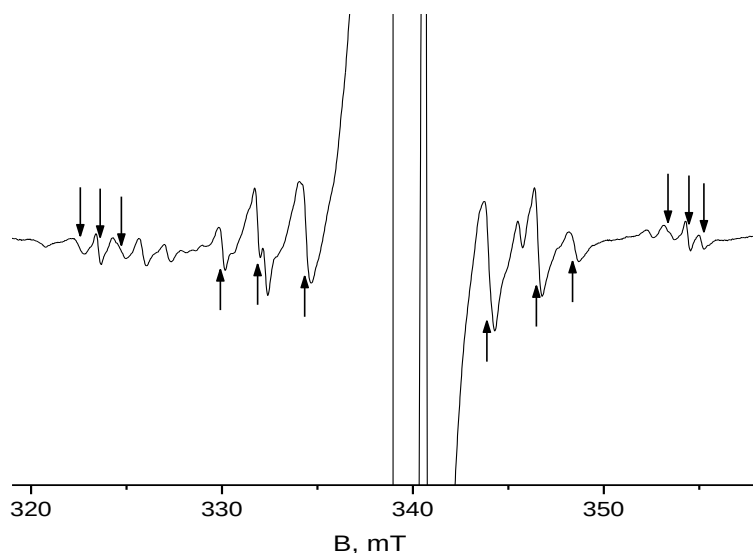


Рис.1. Спектр ЭПР в окрестности перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ тригонального центра Gd^{3+} в германате свинца при $B \parallel C_3$ и 120K на частоте 9445MHz. Стрелками сверху помечены сигналы, принадлежащие параллельной паре, стрелками снизу – перпендикулярной.

Исследовались образцы монокристаллов $Pb_5Ge_3O_{11}$, выращенные методом Чохральского и легированные оксидом гадолиния с концентрацией 0.0075-0.1 мол. %. Измерения спектров выполнялись на спектрометре парамагнитного резонанса трехсантиметрового диапазона EMX Plus (Bruker) в интервале температур 100-500K. Следует заметить, что во всех образцах присутствовала небольшая примесь железа, марганца и хлора, обусловленная загрязнением используемых оксидов.

При комнатной температуре и микроволновой мощности большей 0.5mW переход одиночного иона гадолиния заметно насыщается, тогда, как вышеуказанные сигналы-сателлиты

продолжают расти без искажений формы и соотношения интенсивностей до мощности большей 20mW. Отношение пиковых интенсивностей первых производных большого спутника с положением 331mT и сигнала одиночного иона линейно растет с увеличением в образцах концентрации гадолиния.

Подобное поведение можно ожидать для парамагнитных комплексов, образованных взаимодействующими парами ионов гадолиния. В работе [1] показано, что ион Gd^{3+} в германате свинца замещает лишь одну тригональную позицию Pb^{2+} из шести неэквивалентных, имеющих в ячейке сегнетоэлектрической фазы. В связи с этим невозможно образование пар ионов гадолиния с расстоянием меньшим постоянной решетки. Поэтому ближайшими могут быть параллельная ($\parallel$) и перпендикулярная ($\perp$) пары с расстояниями между ионами, равными параметрам кристаллической ячейки.

Постоянные решетки, использованные для оценки величины магнитного дипольного взаимодействия, для 473K и 295K взяты из работ [2-3], для 120K – получены с использованием результатов [4].

Расчет резонансных положений и вероятностей переходов спектра двух указанных пар ионов Gd^{3+} проводился с учетом тонкой структуры одиночного иона и гамильтониана магнитного диполь-дипольного взаимодействия, включающего шесть слагаемых [5] с параметром $\alpha = \frac{g^2 \beta^2}{R^3}$ (R – расстояние между ионами), а также изотропного обменного взаимодействия JS_1S_2 . Спиновый гамильтониан одиночного иона использовался в виде

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3} \cdot b_{20} O_{20} + \frac{1}{60} \cdot b_{40} O_{40} + \frac{1}{60} \cdot b_{43} O_{43},$$

где g – g-фактор, β – магнетон Бора, $\mathbf{B}$ – магнитное поле, $\mathbf{S}$ – спиновый оператор, b_{nm} – параметры тонкой структуры, O_{nm} – операторы Стивенса [5].

Уровни энергии находились путем численной диагонализации соответствующей комплексной матрицы 64 порядка. Поиск резонансных положений переходов сильно затруднялся существованием множества пересечений уровней энергии. Тестирование схемы расчетов проводилось также путем сравнения ее результатов с данными [6] для пар ионов гадолиния в $CsCdBr_3$.

Численные расчеты показывают, что спектры пар $Gd^{3+} - Gd^{3+}$ в окрестности перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ центра одиночного иона Gd^{3+} в ориентации магнитного поля вдоль тригональной кристаллографической оси заметно отличаются при трех температурах (использованные при расчете параметры приведены в табл. 2), что подтверждается экспериментально. При этом расчет и эксперимент при одной температуре неплохо согласуются. При оценке вероятностей переходов (интенсивностей соответствующих сигналов) учитывалось, что в ориентации $\mathbf{B}||C_3$ существует три магнитно эквивалентные перпендикулярные пары. Аналогичное сравнение расчета и эксперимента в районе других переходов одиночного иона гадолиния невозможно в связи с тем, что на их крыльях располагаются более интенсивные сигналы локально компенсированных триклинных центров Gd^{3+} .

Также была исследована полярная угловая зависимость спектра пар при 120K в плоскости zy , в которой доменное расщепление переходов одиночного иона Gd^{3+} обращается в ноль. В ориентациях магнитного поля, отличных от $\mathbf{B}||C_3$, спектр усложняется в результате выхода из-под центральной линии интенсивных сигналов тригонального центра Fe^{3+} [7] и триклинных комплексов $Gd^{3+}-Cl^-$ [8], что естественно затрудняет измерение положений переходов парных комплексов. Кроме того, многие сигналы пар при уходе от $\mathbf{B}||z||C_3$ очень быстро расщепляются. Все это сделало возможным наблюдение ориентационного поведения спектра пар только в диапазоне $\sim 14^\circ$.

Среднеквадратичное отклонение при описании ориентационного поведения положений переходов (86 экспериментальных точек) параллельной пары с исходными параметрами для 120K (табл. 2) составляло 14MHz. Варьирование параметров взаимодействия и тонкой структуры в паре ионов Gd^{3+} позволило уменьшить среднеквадратичное отклонение до 6MHz, полученные параметры также приведены в табл. 2. Оптимизация параметров спинового гамильтониана перпендикулярной пары не проводилась в связи с невозможностью практического сопоставления расчетных и экспериментальных положений переходов.

Табл. 2. Константы спинового гамильтониана одиночного иона и параметры взаимодействия в паре. Два знака у параметра b_{43} соответствуют центрам в противоположных сегнетоэлектрических доменах.

Параметры, MHz	473K	295K	120K	120K fitting
b_{20}	744	816	888	890(5)
b_{40}	-117	-119	-122	-121(2)
b_{43}	0	± 200	± 276	-
$\alpha_{\parallel}$	42.09	42.22	42.35	42.4(9)
$J_{\parallel}$	0	0	0	0.3(9)
$\alpha_{\perp}$	47.69	47.81	47.94	
$J_{\perp}$	0	0	0	

Таким образом, обнаруженная в ЭПР спектре германата свинца симметричная относительно перехода $1/2 \leftrightarrow -1/2$ тригонального центра Gd^{3+} группа слабых сателлитов, интенсивность которых растет пропорционально квадрату концентрации гадолиния, представляет собой сигналы двух парных комплексов $Gd^{3+} - Gd^{3+}$ (параллельного и перпендикулярного), с расстоянием между ионами $\sim 1\text{nm}$.

Экспериментальный спектр ЭПР этих пар хорошо описывается при учете лишь магнитного диполь-дипольного взаимодействия.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, измерения проведены на оборудовании Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета.

Литература

1. Ю.А. Шерстков, В.И. Черепанов, В.А. Важенин, К.М. Золотарева, Е.Л. Румянцев. Изв. АН СССР сер. физ. 39, 710 (1975).
2. Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya. J. Phys. Soc. Jap. 35, 1269 (1973).
3. Y. Iwata, H. Koizumi, N. Koyano, I. Shibuya, N. Niizeki. J. Phys. Soc. Jap. 35, 314 (1973).
4. H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. J. Appl. Phys. 43, 4907 (1972).
5. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, Москва, Наука, 1972, С. 164.
6. L.M. Henling, G.L. McPherson. Phys. Rev. 16, 4756 (1977).

7. В.А. Важенин, А.П. Потапов, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. ФТТ 55, 2196 (2013).

8. В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев, Л.И. Левин, Ф.М. Мусалимов. ФТТ 29, 409 (1987).

О ПРИБЛИЖЕНИИ ИСКЛЮЧЕННЫХ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ В ТЕОРИИ ОТРАЖЕНИЯ СВЕТА БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКИМ КОНДЕНСАТОМ

Аветисян Ю.А.¹, Трифонов Е.Д.²

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

²*Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48,
телефон (812)3144885, e-mail: thphys@herzen.spb.ru*

В работе [1] впервые была осуществлена экспериментальная демонстрация специфических эффектов, возникающих при рассеянии лазерного излучения ультрахолодными атомами, находящимися в состоянии бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК). При таком рассеянии проявляются особенности, отличающие его от обычного релеевского рассеяния, что обусловлено сохранением фазовой памяти атомов конденсата. Этот эффект родственен известному эффекту сверхизлучения Дике и поэтому наблюдавшееся рассеяние было названо авторами эксперимента «сверхизлучательным». Важной особенностью сверхизлучательного рассеяния на БЭК является образование когерентных атомарных волн, т.е. генерация когерентных волн материи, что было интерпретировано как образ «атомного лазера».

Теоретическая трактовка явления рассматривалась в серии исследований (см., например, [2] и ссылки там). Однако, эти работы основывались на приближении исключенных возбужденных состояний (Пивс) атомов, что оправдано только при большой величине отстройки частоты лазерного излучения от частоты атомного перехода. Вместе с тем, граница области применимости Пивс до настоящего времени не установлена. Восполнение этого пробела, а также демонстрация важной роли учета отдачи атомов в процессе сверхизлучательного рассеяния лазерного света на БЭК и составляют цель настоящей работы.

Системы уравнений Максвелла-Шредингера работы [2] в приближении модели среднего поля представима в виде:

$$\frac{\partial a_n}{\partial t} = \bar{E}^+ b_{n+1} + \bar{E}^- b_{n-1} - i\varepsilon_n a_n, \quad (1)$$

$$\frac{\partial b_n}{\partial t} = -E^+ a_{n-1} - E^- a_{n+1} + (i\Delta_n - \gamma/2)b_n, \quad (2)$$

$$E^+ = E^0 + P^+, \quad E^- = P^-, \quad P^\pm = \sum_n b_{n\pm 1} \bar{a}_n. \quad (3)$$

Здесь величины $|a_n|^2$ описывают пространственное распределение атомов в основном электронном состоянии с импульсами поступательного движения $\hbar n\mathbf{k}$, где $\mathbf{k}$ - волновой вектор накачки, направленный вдоль БЭК удлинённой 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), индексы $n = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ принимают как положительные, так и отрицательные четные значения, чертой над величиной обозначено комплексное сопряжение; $|b_{n+1}|^2$ - аналогичные характеристики для виртуально возбужденных атомов; E^0 , E^+ и E^- -- комплексные амплитуды поля накачки, проходящей и рассеянной в обратном направлении (отраженной) волн. Далее, $\Delta_n \equiv \Delta - \varepsilon_n$, где $\Delta = \omega - \omega_{ba}$ - отстройка частоты поля накачки ω от частоты оптического перехода атома ω_{ba} , $\varepsilon_n = \hbar n^2 \mathbf{k}^2 / (2M)$ - частотные сдвиги, вызванные кинетической энергией отдачи атома, M - масса атома, γ - радиационная постоянная. За единицы длины и времени выбраны, соответственно, продольный размер конденсата L и временной масштаб $\tau_R \equiv \hbar / (\pi k d^2 N_0 L)$, где d и N_0 - дипольный момент оптического перехода атомов и их концентрация. Амплитуды всех полей нормированы на $\tau_R d / i\hbar$, а имеющие размерность частоты параметры $\Delta, \varepsilon_n, \gamma$ - на τ_R^{-1} . Амплитуды атомных волновых функций a_n , b_n , а также полей полагаются медленно меняющимися во времени.

Инициирование кооперативного отражения поля в рамках используемого полуклассического подхода осуществляется заданием малой затравочной населенности состояния $a_2 = 1/\sqrt{N}$,

где N – полное число атомов БЭК. Т.о. в качестве ненулевых начальных условий задаются это значение a_2 и $a_0 = \sqrt{1 - (a_2)^2}$.

Уравнения (1) – (3) справедливы при произвольной величине расстройки. Если считать ее достаточно большой, так что $|\Delta_n \cdot b_n| \gg |\partial \dot{b}_n / \partial t|$, то (реализуя ПИВС), дифференциальное уравнение (2) сведется к алгебраическому

$$b_n = \frac{E^+ a_{n-1} + E^- a_{n+1}}{i\Delta_n - \gamma/2}. \quad (4)$$

Заметим, что выражениями (4) амплитуды возбужденных состояний b_n определяются неявно, поскольку согласно (3) от них зависят также величины $E^\pm$. Для реализованных экспериментов, когда $|\Delta_n|$ велико, при численном моделировании в (4) правомерно подставлять значения $E^\pm$, найденные на предыдущем шаге интегрирования по времени. Однако, для определения границы области применимости ПИВС такая аппроксимация не допустима. Точное исключение состояний b_n из уравнений приводит к двум уравнениям для амплитуд полей

$$\begin{aligned} A_{1,1} E^+ + A_{2,1} E^- &= 0, \\ A_{2,1} E^+ + A_{2,2} E^- &= E^0, \end{aligned} \quad (5)$$

где

$$\begin{aligned} A_{1,1} &\equiv \sum_n \frac{a_{n-2} \bar{a}_n}{i\Delta_{n-1} - \gamma/2}, & A_{1,2} &\equiv \sum_n \frac{|a_n|^2}{i\Delta_{n-1} - \gamma/2} - 1, \\ A_{2,1} &\equiv \sum_n \frac{|a_n|^2}{i\Delta_{n+1} - \gamma/2} - 1, & A_{2,2} &\equiv \sum_n \frac{a_{n+2} \bar{a}_n}{i\Delta_{n+1} - \gamma/2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, количественный анализ области применимости ПИВС осуществим в результате сравнения решений системы точных уравнений (1)-(3) и приближенных (1), (4)-(6) при варьировании величин Δ_n .

Уравнения (1), (4)-(6) существенно упрощаются, если в них пренебречь частотными сдвигами ε_n (приняв $\Delta_n = \Delta$) и релаксацией ($\gamma = 0$). Тогда оказывается, что матричные элементы $A_{i,j}$, определенные в (6), от времени не зависят, причем, соответствующий детерминант отличен от нуля. С учетом этого при $E^0 = \text{const}$ дифференцирование уравнений (5) по времени приводит к результату

$$\partial E^+ / \partial t = 0, \quad \partial E^- / \partial t = 0, \quad (7)$$

означающему, что в рассмотренном случае рассеянные поля сохраняют свое начальное значение.

Таким образом, показано, что установленный ранее на основании численных расчетов и дополнительных допущений факт кардинального влияния частотных сдвигов ε_n на эволюцию рассеянных полей [2] строго вытекает из системы предложенных в настоящей работе уравнений.

Список литературы

1. Inouye S., Chikkatur A. P., Stamper-Kurt D. M., et al. // Science, 285, 571 (1999).
2. Avetisyan Yu. A., Trifonov E.D. // Phys.Rev., A 88, 025601 (2013).

ЛИНЕЙНЫЙ ДИХРОИЗМ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И МАГНИТНЫХ СТРУКТУР В СЛОЖНОМ МАГНЕТИКЕ CuV_2O_4

Болдырев К.Н.^{1*}, Попова М.Н.¹, Писарев Р.В.², Безматерных Л.Н.³

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

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

³ *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Россия, 660036,
г. Красноярск, Академгородок, д.50.*

**kn.boldyrev@gmail.com*

Метаборат меди CuV_2O_4 обладает сложной кристаллической структурой (пространственная группа симметрии $I42d$, $Z = 12$) с двумя различными позициями ($4b$ и $8d$ с симметрией S_4 и C_2) для магнитного иона Cu^{2+} ($S = 1/2$). В обеих позициях медь квадратно координирована, как и в высокотемпературных сверхпроводниках. Две магнитные подсистемы меди, $4b$ и $8d$, упорядочиваются отдельно, при $T_N = 21$ К и $T^* = 8.5$ К, соответственно. Конкуренция различных внутри- и межподсистемных обменных взаимодействий и геометрическая фрустрация обменов приводят к сложной фазовой диаграмме CuV_2O_4 с различными магнитными структурами и многочисленными спонтанными и индуцированными полем фазовыми переходами, понимание природы которых далеко не полно. Низкотемпературные исследования CuV_2O_4 выявили необычную тонкую структуру в электронном спектре Cu^{2+} , которая была соотнесена с узкими бесфононными линиями (БФЛ), связанными с $d-d$ электронными переходами в позициях меди $4b$ и $8d$, в сопровождении очень богатой вибронной структурой, состоящей из более чем 40 фононных повторений для каждой БФЛ [1] (см. рис. 1).

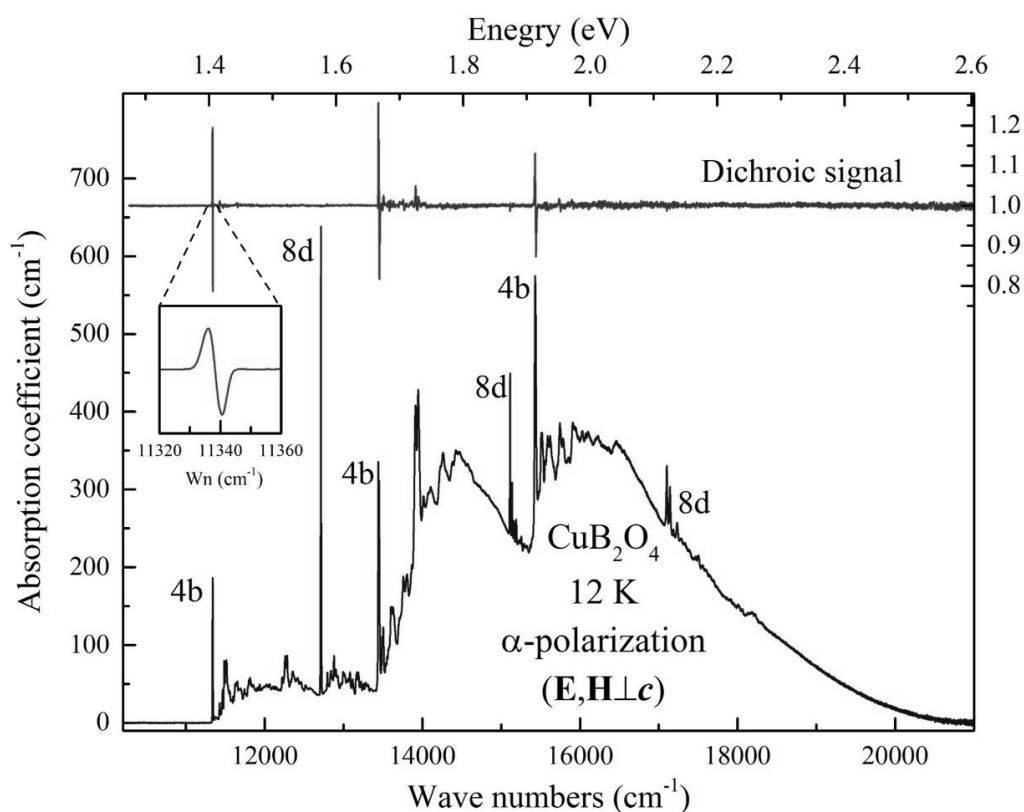


Рис.1. Оптический спектр метабората меди и спектр линейного магнитного дихроизма в CuB_2O_4 .

Недавно сообщалось о наблюдении кругового дихроизма на 1ой БФЛ меди в CuB_2O_4 , меняющего знак при повороте магнитного поля [3], однако эти данные были позже оспорены [4]. Используя БФЛ $d-d$ оптических переходов в качестве внутреннего спектроскопического зонда, мы смогли получить информацию о магнитных межподсистемных взаимодействиях в CuB_2O_4 , а также прояснить вопрос об оптическом дихроизме. В температурных зависимостях ширин и частот БФЛ, относящихся к ионам Cu^{2+} в позиции $4b$ ($8d$), наблюдаются четкие особенности при T_N (T^*). На изменения в «чужой» подсистеме БФЛ тоже реагируют, хотя и гораздо слабее. Появляющийся при T_N спутник одной из БФЛ, принадлежащей к подсистеме меди в позиции $4b$ идентифицирован нами как экситон-магнонный переход (см. рис. 2).

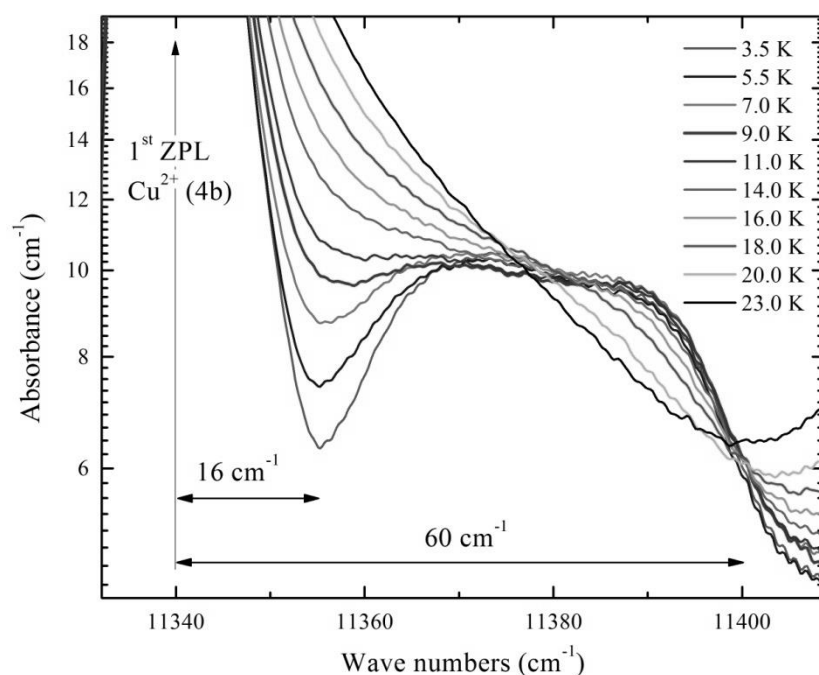


Рис. 2. Одномагнитный пик и образование щели в спектре спиновых волн.

Эволюция формы этого спутника при T^* указывает на образование щели в спектре спиновых волн. Стоит заметить, что для первой БФЛ меди в позиции $8d$ такого спутника не наблюдается ни при какой температуре, что говорит о принадлежности магнона к подрешетке $4b$.

Обнаружен линейный дихроизм в базовой плоскости ab тетрагонального кристалла CuV_2O_4 ниже T_N , для БФЛ $\text{Cu}(4b)$. Установлено, что при этом линии имеют дублетную структуру, связанную с магнитным Давыдовским расщеплением. Компоненты дублетов меняют интенсивность при повороте поляризатора, причем максимумы совпадают с направлениями $[110]$ и $[-110]$ магнитных доменов в подсистеме $\text{Cu}(4b)$ (см. рис. 1). Показано, что дихроизм дважды меняет знак, при $T_2=8.5\text{K}$ и $T_3=8.0\text{K}$, что свидетельствует о расщеплении фазового перехода при T^* . При наложении внешнего магнитного поля температуры T_2 и T_3 смещаются вниз, разность между ними возрастает (см. рис. 3).

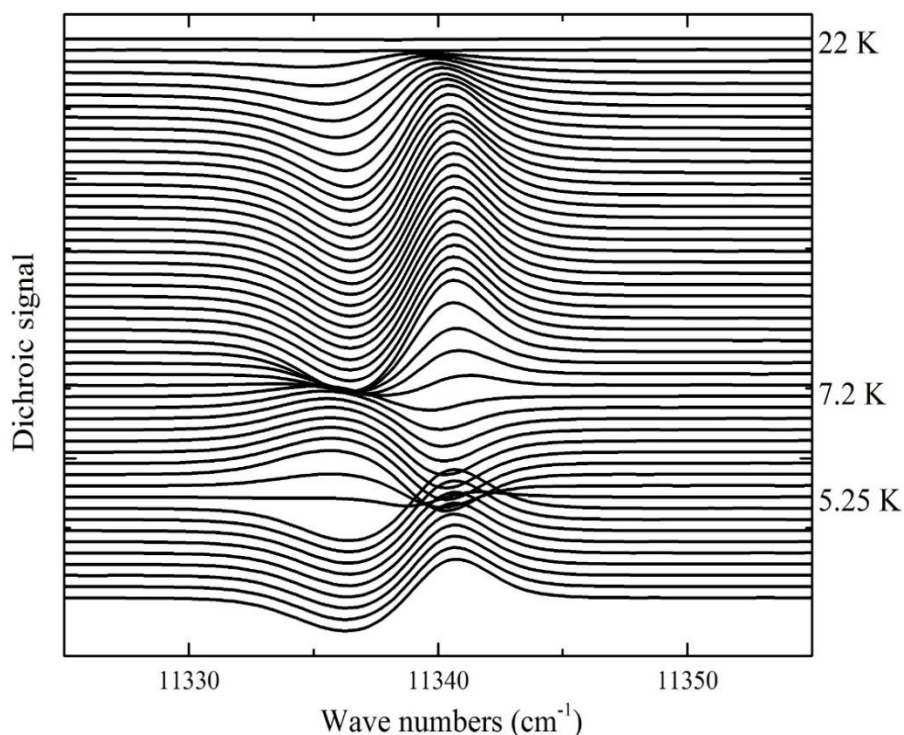


Рис.3. Температурная зависимость линейного магнитного дихроизма первой бесфононной линии меди (4b) во внешнем магнитном поле 0.7 Т.

Наши данные не согласуются с предложенной ранее простой геликоидальной магнитной структурой ниже T^* , так как в этом случае дихроизм не должен был наблюдаться из соображений симметрии. Показано, что в метаборате меди в несоразмерной фазе реализуются эллиптические структуры, при этом ориентация большой оси эллипса последовательно меняется на $\pi/2$ при T_2 и T_3 .

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК–1700.2013.2).

[1] R. Pisarev, A. Kalashnikova et al., Phys. Rev. B 84, 075160 (2011).

[2] R. Pisarev, K. Boldyrev, M. Popova, et al., Phys. Rev. B 88, 024301 (2013).

[3] M. Saito, K. Ishikawa et al., Phys. Rev. Lett. 101, 117402 (2008).

[4] S.W. Lovesey and U. Staub, J. Phys.: Condens. Matter 21, 142201 (2009).

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СЛУЧАЙНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ СВЕТА В МИКРОПОРОШКАХ ШИРОКОЗОННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ И ПОЛУПРОВОДНИКОВ

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

Люминофоры на основе халькогенидных полупроводников с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) и лазеры со случайной генерацией на микропорошках широкозонных полупроводников $A^{II}B^{VI}$ перспективны для применения в источниках излучения, приборах защиты документов и денег, дистанционного контроля температур, маркировки материалов, дисплеях, биосенсорах и др.

Широкозонные халькогенидные люминофоры $BaGa_2S_4:Eu$ и $CaGa_2S_4:Eu$ эффективно преобразуют фиолетово-синее излучение доступных на рынке GaN и InGaN светоизлучающих диодов (СИД) и лазерных диодов (ЛД) в излучение на 500 нм и 555 нм, соответственно [1, 2]. В настоящей работе созданы и изучены новые люминофоры $Ca_xBa_{1-x}Ga_2S_4:Eu$ с перестройкой спектра от 475 нм до 575 нм при изменении состава твердого раствора.

Синтез образцов $Ca_xBa_{1-x}Ga_2S_4$ ($x = 0.1 - 0.5$) выполнен твердофазной реакцией из бинарных соединений BaS, CaS, Ga_2S_3 , EuF_3 в откачанных до уровня 10^{-4} мм рт. ст. кварцевых ампулах в печи при $1000^\circ C$ в течение одного часа с последующим 4-х часовым отжигом при $800^\circ C$. Активация ионами Eu^{2+} проведена до уровня 5 ат. %.

Твердые растворы $Ca_xBa_{1-x}Ga_2S_4:Eu$ обладают интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в сине-зеленой – зеленой области спектра (рис. 1, кривые 1 – 5) при комнатной температуре за счет электронных переходов $4f^65d \rightarrow 4f^7$ в ионах Eu^{2+} . Увеличение содержания Ca в $Ca_xBa_{1-x}Ga_2S_4:Eu$ приводит к возрастанию

кристаллического поля, под действием которого расщепляются $5d$ -орбитали ионов европия и, следовательно, происходит уменьшение энергии переходов $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$.

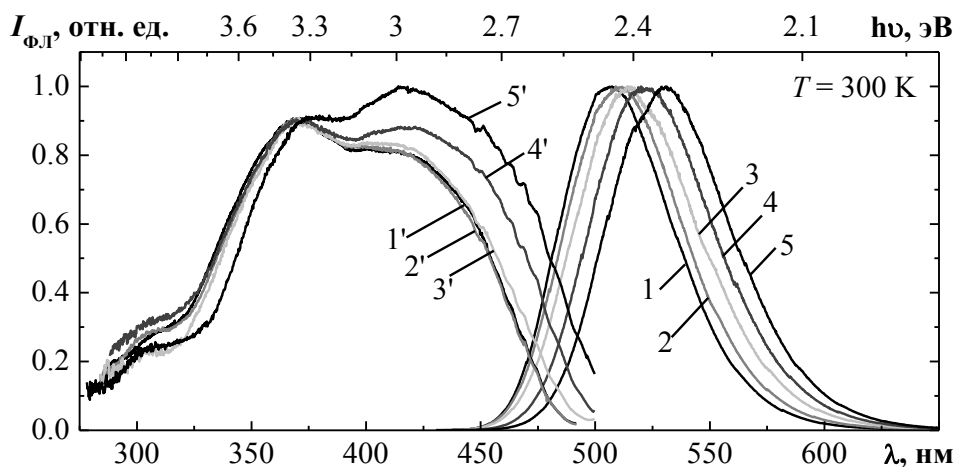


Рис 1. Спектры ФЛ (кривые 1 – 5) и возбуждения ФЛ (кривые 1' – 5') образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ для $x = 0.1$ (1, 1'), 0.2 (2, 2'), 0.3 (3, 3'), 0.4 (4, 4'), 0.5 (5, 5') при возбуждении излучением ксеноновой лампы ($\lambda_{\text{возб}} = 370$ нм) и комнатной температуре. Длины волн регистрации ($\lambda_{\text{рег}}$, нм): 1' – 506, 2' – 509, 3' – 514, 4' – 521 и 5' – 531.

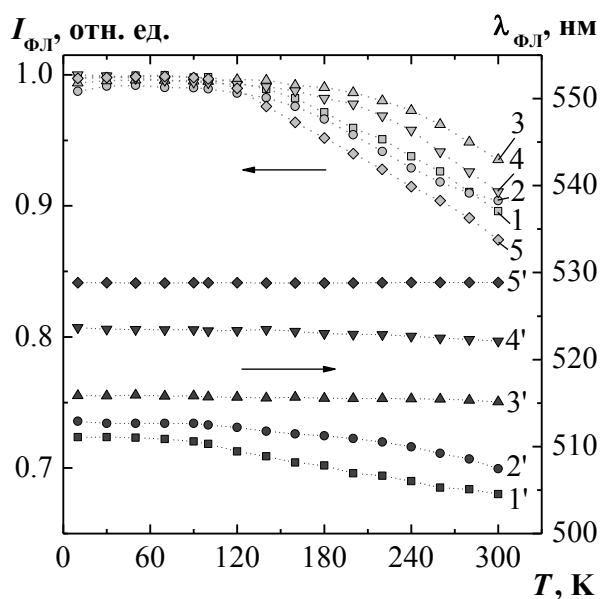


Рис. 2. Интегральная интенсивность (кривые 1 – 5) и положения максимума ФЛ $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ (кривые 1' – 5') от температуры образцов при $\lambda_{\text{возб}} = 367$ нм (AlGaIn-СИД) и значениях $x = 0.1$ (1, 1'), 0.2 (2, 2'), 0.3 (3, 3'), 0.4 (4, 4'), 0.5 (5, 5').

Максимумы полос ФЛ смещаются в длинноволновую сторону от 506 нм при $x = 0.1$ до 531 нм при $x = 0.5$ (рис. 1, кривые 1 – 5). Спектры возбуждения ФЛ охватывают интервал от 340 нм до

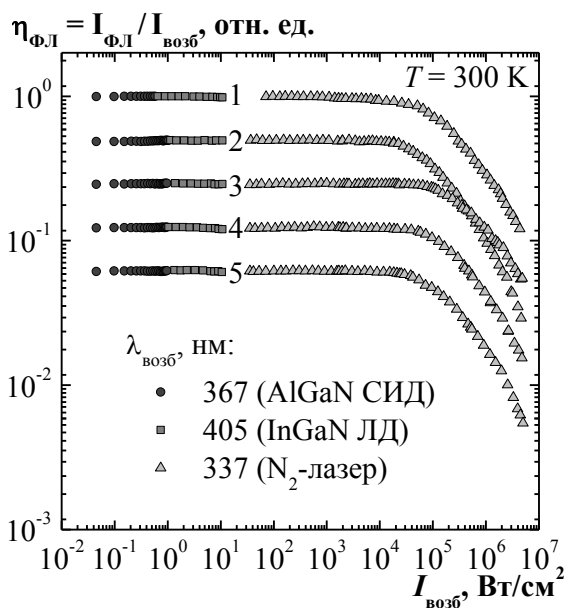


Рис. 3. Эффективности ФЛ образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ при $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5) в зависимости от уровня возбуждения излучением AlGaIn-СИД, InGaIn-ЛД и N_2 -лазера при комнатной температуре.

470 нм с неизменным положением максимума на длине волны 370 нм при всех значениях x от 0.1 до 0.5 (рис. 1, кривые 1' – 5'). В широком диапазоне температур от 10 до 300 К все образцы $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ продемонстрировали исключительно высокую стабильность интенсивности и положения спектров свечения при возбуждении излучением AlGaN-СИД (рис. 2). Установлено, что эффективность ФЛ в широком интервале уровней возбуждения (более 4 порядков) излучениями AlGaN-СИД, InGaN-ЛД и N_2 -лазера не изменяется вплоть до 10^4 Вт/см^2 (рис. 3). Все это свидетельствует о возможности использования твердых растворов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ в качестве люминофоров в зеленой области спектра.

Случайная генерация лазерного излучения широко изучена в УФ области в различных микроструктурах полупроводника ZnO [3]. В видимой области генерация в микропорошках ZnSe получена лишь в одной работе [4] и требует детального изучения.

В спектрах ФЛ специального нелегированного порошка ZnSe с типичным размером кристаллитов 0.4 – 0.7 мкм (рис. 4, вставка) при $T = 300 \text{ К}$ и возбуждении излучением N_2 -лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 337 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 10 \text{ нс}$, $\nu = 700 \text{ Гц}$) присутствуют две полосы излучения: коротковолновая (рекомбинация в электронно-дырочной плазме (ЭДП) и длинноволновая (рекомбинация в ЭДП с испусканием плазмонов) (рис. 4, кривые 1 – 5). При увеличении интенсивности возбуждения длинноволновая полоса претерпевает смещение в область низких энергий, что связано с возрастанием энергии плазмона и, следовательно, с уменьшением энергии испускаемого кванта света. В микропорошках ZnSe получена случайная генерация света на 473 нм при пороговом уровне возбуждения 580 кВт/см^2 одиночными импульсами излучения третьей гармоники АИГ:Nd лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 355 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 15 \text{ нс}$). Увеличение уровня накачки сопровождается резким возрастанием интенсивности излучения, сужением спектра и появлением в его максимуме структуры лазерных мод (рис. 5 кривые 1 – 6).

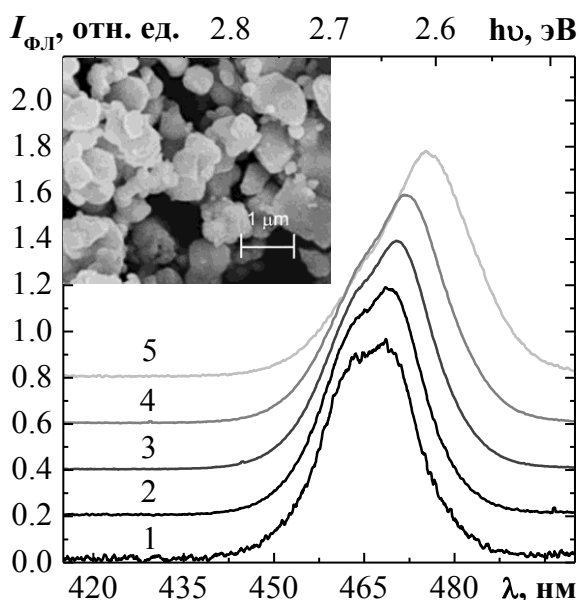


Рис. 4. Спектры ФЛ микропорошка ZnSe при возбуждении излучением N₂-лазера ($I_{\text{возб}}$, кВт/см²: 1 – 290, 2 – 460, 3 – 570, 4 – 740, 5 – 900) и комнатной температуре. На вставке – изображение микропорошка, снятое с электронного микроскопа.

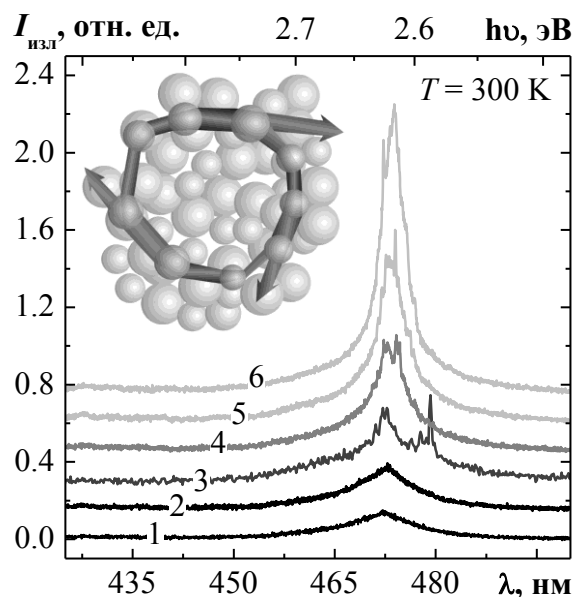


Рис. 5. Спектры излучения микропорошка ZnSe при комнатной температуре и возбуждении на длине волны 355 нм ($I_{\text{возб}}$, кВт/см²: 1 – 350, 2 – 470, 3 – 640, 4 – 790, 5 – 1120, 6 – 1280). На вставке – схема формирования замкнутых контуров усиления в массиве микрочастиц ZnSe.

Возникновение генерации обусловлено хаотичной самоорганизацией замкнутых контуров усиления за счет многократного рассеяния возникшего в среде излучения (рис. 5, вставка). Следует отметить, что величина порога генерации в микропорошках ZnSe сравнима с величиной, достигнутой в работе [4]. Случайная генерация света была получена и изучена в данной работе и на микропорошках CdSe вблизи 740 нм при комнатной температуре. Порог генерации составил 480 кВт/см².

[1] M. Nazarov, D. Y. Noh, H. Kim Materials Chemistry and Physics 107 p. 456-464 (2008).

[2] V. Z. Zubialeovich, E. V. Lutsenko, A. V. Danilchyk, E. V. Muravitskaya, G. P. Yablonskii, A. M. Pashaev, B. G. Tagiev, O. B. Tagiev and S. A. Abushov Journal of Applied Spectroscopy 78 p. 234-239 (2011).

[3] H. Cao. Waves in Random Media. 13. p. 1–39 (2003)

[4] T. Takahashi, T. Nakamura, S. Adachi. Optics Letters 34 p. 3923–3925 (2009).

МОДЕЛЬ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ТЕПЛОВЫХ ИСТОЧНИКОВ В НАНОПЛАЗМОНИКЕ

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

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

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

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

Наноплазмоника является быстро развивающейся областью современной физики, направленной на исследование взаимодействия излучения с наноразмерными плазмонно-резонансными частицами [1 - 3]. При этом анализ оптического и температурного полей, возникающих при лазерным облучении различных сред с ансамблями таких частиц, продолжает оставаться актуальной задачей в целом ряде приложений технической и биомедицинской направленности [1 - 4].

В работе [5] предложена упрощенная модель так называемых эквивалентных тепловых источников (ЭТИ), в которой пренебрегалось скачком теплофизических характеристик на границе между наночастицами и их окружением. Физически это соответствует переходу к рассмотрению сплошной однородной субстанции с ансамблем ЭТИ (например, вкраплениями красителя) того же размера, формы и интенсивности фотопоглощения, что и наночастицы. Такая аппроксимация оправдывалась результатами численных расчетов, подтвердивших правомерность подхода для оценки кинетики фотоиндуцированного нестационарного температурного поля как на поверхности плазмонно-резонансных золотых наночастиц, так и в окружающей их водной среде. Существенно, что для модели ЭТИ известно аналитическое решение нестационарного уравнения теплопроводности, что детально обсуждалось в работе [6]. В настоящей работе в рамках модели ЭТИ исследуются характерные особенности кинетики нестационарного температурного поля, фотоиндуцированного конгломератом наночастиц.

Рассмотрен случай, когда непоглощающая среда, содержащая наночастицы, облучается лазерным импульсом прямоугольной формы. На рис. 1 представлены результаты для линейной цепочки из 10 эквидистантно расположенных золотых наносфер диаметром $d=54\text{нм}$ с межцентровым расстоянием $5d$. Среда облучается лазерным импульсом с длительностью $t_p=1\text{нс}$, интенсивностью $I=1\text{МВт/см}^2$ на плазмонно-резонансной длине волны $\lambda=532\text{нм}$. Здесь отчетливо видны значительные мелкомасштабные градиенты температуры T (температурные перепады между T на поверхности частиц и в пространстве между ними), которые сохраняются на всем рассмотренном временном интервале. Это вызвано высокой скоростью энерговода в частицы на стадии нагрева при сравнительно слабом энергоотводе от частиц в окружающую среду. Практически неизменная величина T частиц вдоль цепочки свидетельствует о слабости их взаимного теплового влияния. Т.о. содержание рисунка подтверждает правомерность ранее предложенного двухмасштабного подхода [6] в части «моделирование на микроуровне».

Стократное увеличение длительности импульса кардинально меняет характер нагрева и охлаждения (рис.2). Причем, для сохранения примерно того же уровня достигаемого максимального значения T интенсивность пришлось уменьшить до величины $I=200\text{кВт/см}^2$, т.е. всего в 5 раз. Очевидно, что энергозатраты при этом возросли в двадцать раз, свидетельствуя о снижении аккумуляции энергии собственно в частицах, относительном росте энергоотвода в окружающую среду и фактически переходе в квазистационарный режим нагрева (ср. мало различающиеся фрагменты b и c . на рис. 2). Мелкомасштабные температурные перепады оказываются менее выраженными и значительно нивелируются с течением времени. И наоборот, локально усредненное («сглаженное») значение T заметно неоднородно вдоль цепочки. Сказанное свидетельствует о наличии взаимного теплового влияния наночастиц и согласуется с двухмасштабным подходом [6] в части «моделирование на макроуровне».

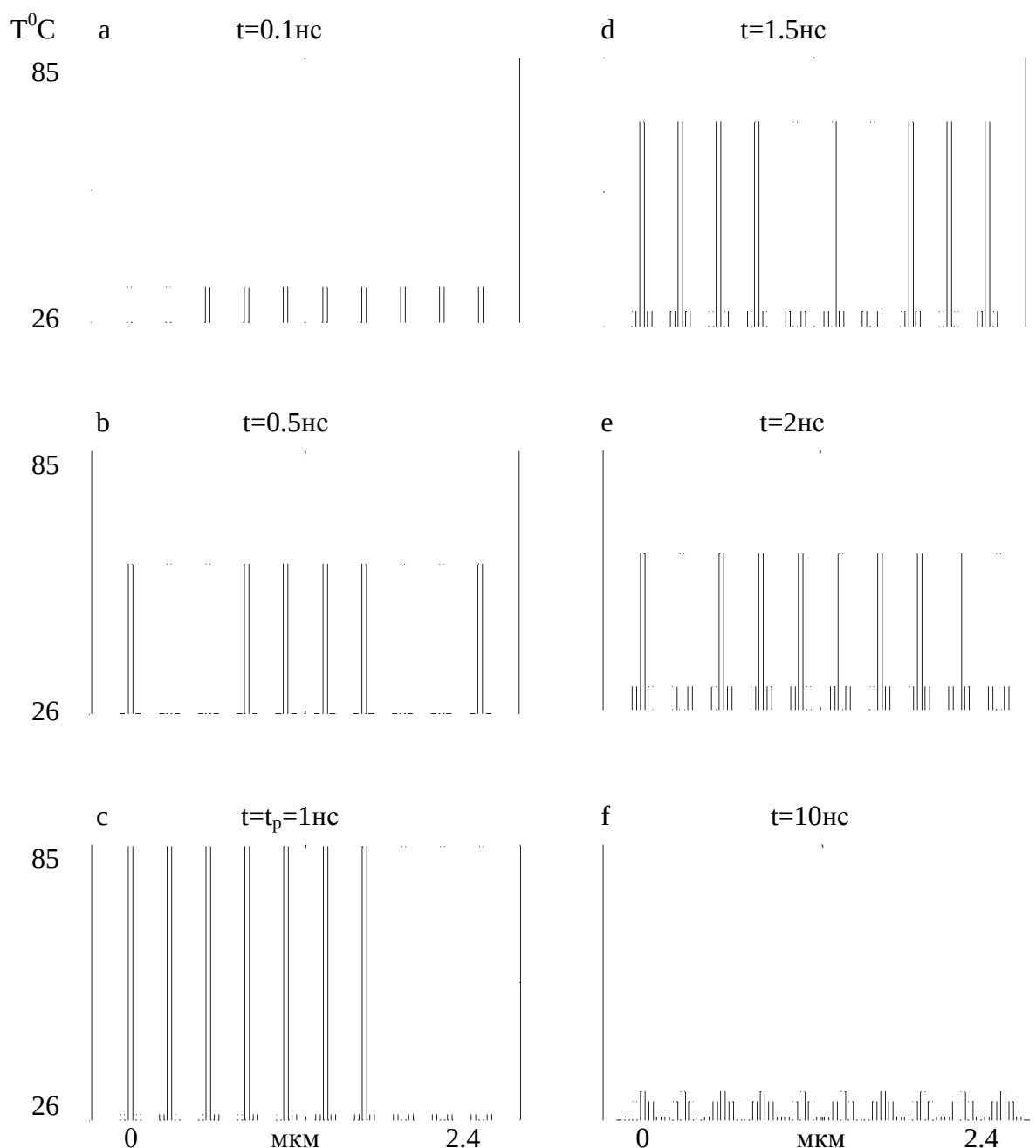


Рис. 1. Распределения температуры T по оси линейной цепочки эквидистантно расположенных 10 золотых наносфер диаметром $d=54\text{ нм}$ с межцентровым расстоянием $5d$ в указанные моменты времени t . Длительность облучающего импульса $t_p=1\text{ нс}$, интенсивность $I=1\text{ МВт/см}^2$. Тепловые характеристики среды (воды): удельная теплоемкость $4182\text{ Дж/(кг}\cdot\text{град)}$, плотность 10^3 кг/м^3 , коэффициент теплопроводности $0.6\text{ Вт/(град}\cdot\text{м)}$. Интенсивность фотопоглощения находилась в однократном приближении теории рассеяния на основании теории Ми, а T рассчитывалось простым суммированием вкладов от 10 тепловых источников с использованием формулы из работы [6].

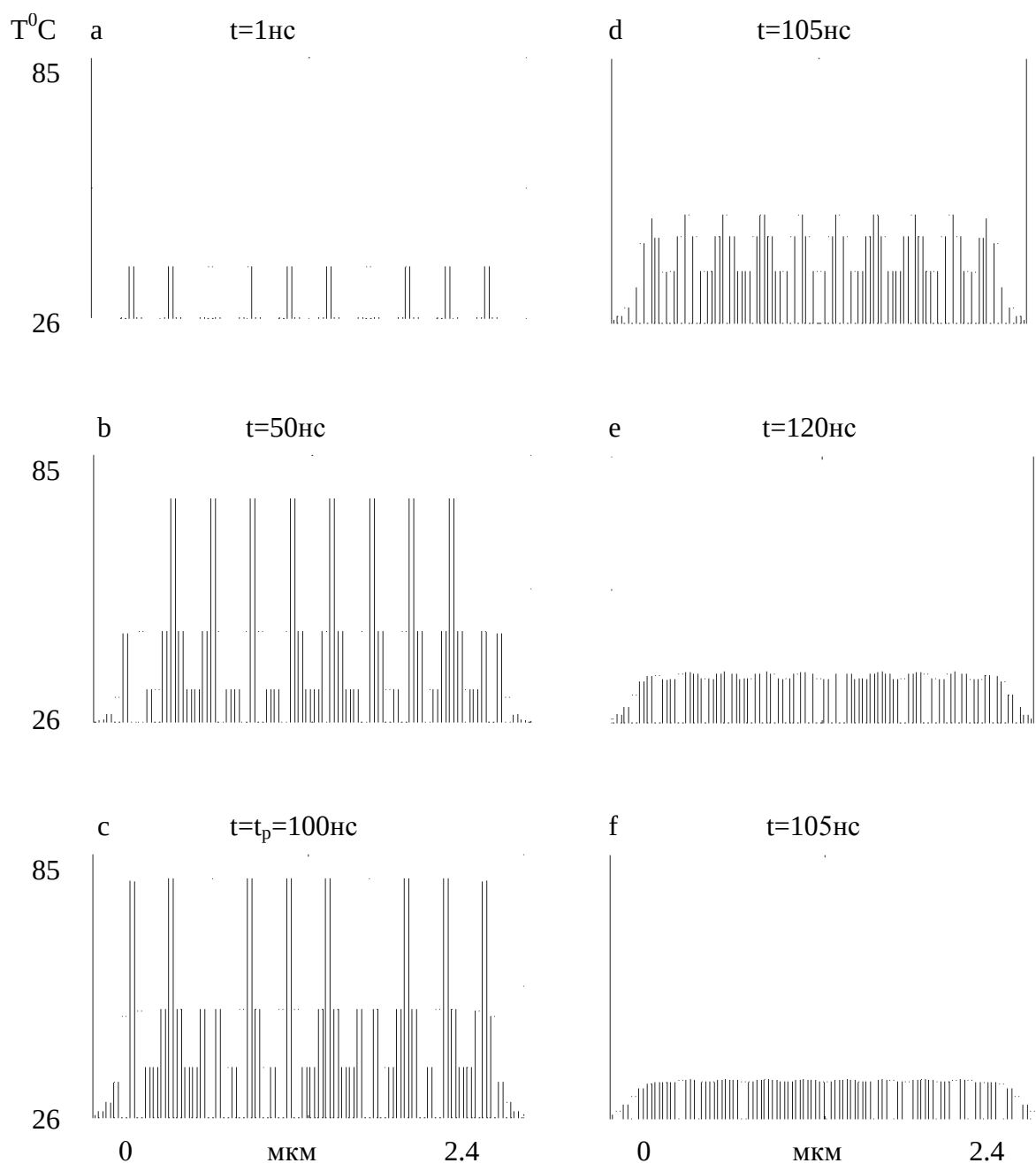


Рис. 2. То же, что в подписи к рис. 1 при длительности облучающего импульса $t_p=100$ нс, интенсивности $I=200$ кВт/см² и неизменных прочих параметрах.

Таким образом, в настоящей работе продемонстрирована эффективность модели эквивалентных тепловых источников для исследования кинетики фотоиндуцированного наночастицами нестационарного температурного поля с учетом его мелкомасштабной неоднородности при различных режимах лазерного облучения.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда
(проект №14-15-00186)

Список литературы

1. В.В. Тучин. Оптика биологических тканей. Методы рассеяния света в медицинской диагностике, (Физматлит, Москва, 2013).
2. M.I. Stockman, Optics express, 19, 22029 (2011).
3. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: (Физматлит, Москва, 2009).
4. A.V. Malyshev and J. Knoester Nanoletters, 8,. 2369 (2008).
5. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, Материалы XIX Всероссийской конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". Краснодар, Россия, 30 сентября – 4 октября 2012. С. 19-22.
6. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, Квант. электроника, 40, 1081 (2010).

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР PbTe/CdTe

**Н.Н.Новикова¹, В.А.Яковлев¹, И.В.Кучеренко², Ю.А. Алещенко²,
А.В. Муратов², Г.Карчевски³**

¹*ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 142190, ул.
Физическая, 5, г. Троицк, e-mail: novik@isan.troitsk.ru*

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

³*Институт физики Польской Академии наук, г. Варшава, Польша*

Гетероструктуры часто ассоциируются с набором слоев различных материалов с одним типом решетки, но различными значениями постоянных решетки. Значительно реже встречаются гетероструктуры, объединяющие материалы с различным типом решетки, но почти идентичными постоянными решетки. В последнее время большой интерес вызывают структуры, состоящие из квантовых ям и квантовых точек на основе узкозонного полупроводника PbTe ($E_g = 0.3$ эВ при 300 К) с решеткой каменной соли, погруженных в матрицу широкозонного материала CdTe ($E_g = 1.5$ эВ при 300 К) с решеткой цинковой обманки. На основе этих гетероструктур создают детекторы, лазеры и светодиоды, излучающие в среднем инфракрасном диапазоне спектра (3 – 5 мкм). Большая разница в ширине запрещенных зон PbTe и CdTe приводит к очень эффективному пространственному ограничению носителей, чем и объясняется усиление люминесценции квантовых точек PbTe при комнатной температуре [1, 2]. Следует отметить также, что материалы PbTe и CdTe не образуют твердых растворов, что способствует образованию резкой гетерограницы.

В данной работе мы исследуем оптические колебательные моды в сверхрешетках PbTe/CdTe, используя спектры отражения в инфракрасной области.

Два типа теллуридов PbTe и CdTe, с близкими значениями постоянных решеток ($a_{\text{PbTe}} = 6.46$ Å и $a_{\text{CdTe}} = 6.48$ Å), фундаментально различаются по типу конфигурационных связей: PbTe состоит из атомов IV и VI групп с сильными ионными связями. Более ковалентное соединение CdTe имеет структуру

цинковой обманки. Кроме того, в кристаллах PbTe каждый атом имеет 6 ближайших соседей, а в CdTe – четыре. Известно [3,4], что между кристаллами со структурой каменной соли и цинковой обманки возникают латеральные пространственные сдвиги атомов из-за перестройки связей через интерфейс. В слое CdTe на интерфейсе атомы Cd стремятся установить привычные октаэдрические связи с атомами Te через интерфейс в слоях PbTe, то же самое относится к атомам Pb. Это создает латеральные деформации в слоях PbTe и CdTe на интерфейсе.

Исследуемые нами гетероструктуры PbTe/CdTe были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложке (100)GaAs, на которую осаждался буферный слой CdTe толщиной 3 – 4 мкм. Далее на гибридную подложку были нанесены чередующиеся слои PbTe/CdTe. Температура подложки во время роста варьировалась в интервале 230 – 310 °С. Морфология образцов исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения. Нами методами инфракрасной фурье-спектроскопии были исследованы два образца, выращенные при температурах подложки 230 и 310 °С. Образцы различались количеством чередующихся слоев. Первый образец Pb023 состоял из 25 чередующихся слоев CdTe и PbTe с номинальными толщинами 20 и 7 нм, соответственно. Сверху структура покрыта слоем CdTe толщиной 300 нм. Во втором образце Pb024, выращенном при температуре 310 °С, произошло разделение слоев CdTe и PbTe. На буферном слое CdTe образовался толстый слой PbTe примерно 200 нм, на поверхности которого группируются слои CdTe, имеющие форму пирамидальных включений (рис.1).

Измерения спектров отражения проводились в спектральном диапазоне 20 – 7500 см⁻¹ на Фурье-спектрометре фирмы «Bruker» IFS66V/S при угле падения близком к нормальному при комнатной температуре. Спектральное разрешение составляло 1.5 см⁻¹. На спектрах (рис.2) видны три полосы, соответствующие отражению от подложки GaAs (частота ТО фонона – 268 см⁻¹), буферного слоя и тонких слоев CdTe (частота ТО фонона в объемном CdTe – 140 см⁻¹), а также слоев PbTe (частота ТО фонона в объемном PbTe – 32 см⁻¹ [5]). На рисунке также видна картина интерференции на слоях PbTe, CdTe, а также на буферном слое CdTe. Обнаружено, что во

всех исследуемых образцах существуют две частоты ТО фононов, равные 28 и 46 cm^{-1} . Первая частота близка к частоте ТО фонона объемного PbTe, вторую частоту мы связываем с модой в структурно-деформированном слое на интерфейсе. Наши оценки показали, что структурно-деформированная область распространяется вглубь слоя PbTe примерно на 2 нм с каждой стороны интерфейса, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами [6]. Из проведенного нами дисперсионного анализа с учетом 25 слоев были определены толщины слоев PbTe и CdTe, вычислены высокочастотные диэлектрические проницаемости слоев и параметры оптических фононов.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН «Фундаментальная оптическая спектроскопия и ее приложения».

Ссылки:

- [1]. W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Bobere, G. Springholz, F. Schaffler, R. Leitsmann, F. Bechstedt, K. Koike, H. Horada and M. Yano. J. Appl. Phys. 101, 081723 (2007).
- [2]. W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, M. Boobert, G. Springholz, F. Schuffler, K. Koike, H. Horada, M. Yano. Appl. Phys. Lett. 88, 192109 (2006).
- [3]. R. Leitsmann, L.E. Ramos, F. Bechstedt, h. Groiss, F. Schaffler, W. Heiss, K. Koike, H. Horada and M. Yano. New Journal of Physics 8, 317 (2006).
- [4]. Shuqiang Jin, Chunfeng Cai, Bingpo Zhang, Huizhen Wu, Gang Bi, Jion Xiao Si and Young Zhang. New Journal of Physics 14, 113021 (2012).
- [5]. P.M. Amirtharaj, B.L. Bean and S. Perkowitz. J. Opt. Soc. Am. 67, 939 (1977).
- [6]. Shuqiang Jin, Chunfeng Cai, Gang Bi, Bingpo Zhang, Huizhen Wu, and Yong Zhang. Phys. Rev. B 87, 235315 (2013).

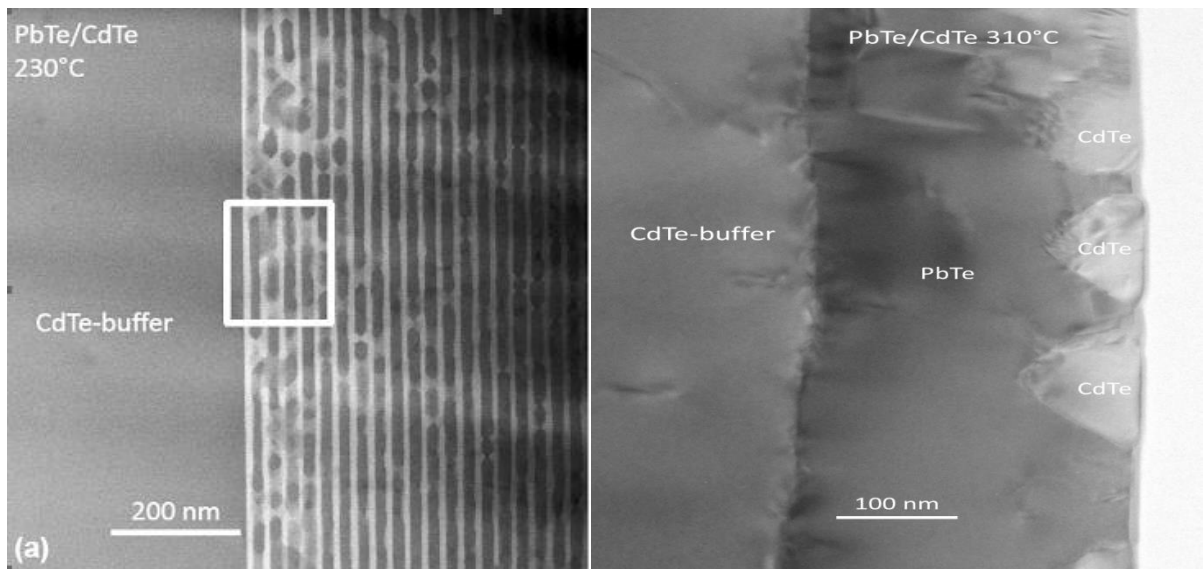


Рис. 1. Изображения поперечных сечений образцов, полученных с помощью ПЭМ. Слева – образец Pb23, справа – образец Pb24

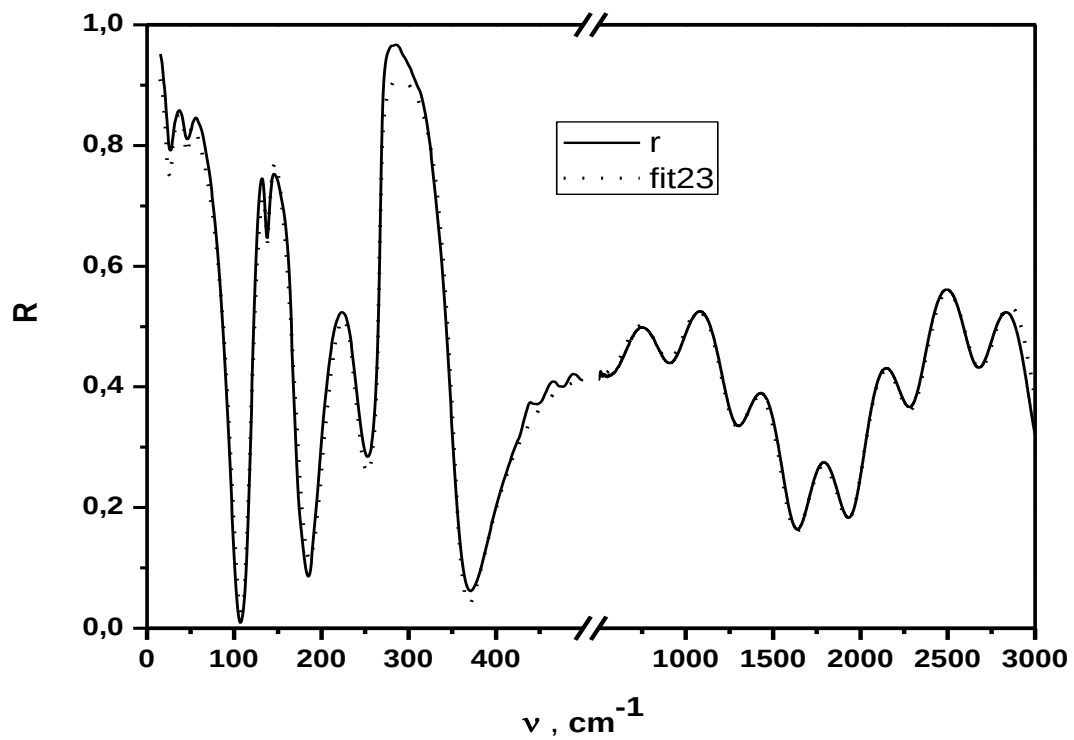


Рис.2. Спектр отражения гетероструктуры PbTe/CdTe с 25 чередующимися слоями на подложке CdTe/GaAs (образец Pb23). Штриховая линия - подгоночная расчетная кривая

СТРУКТУРНЫЙ ПЕРЕХОД В $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$: ЭПР ИССЛЕДОВАНИЕ

Важенин В.А., Румянцев Е.Л., Артёмов М.Ю., Потапов А.П.

*НИИ физики и прикладной математики Института
естественных наук Уральского федерального университета, 620002,
Екатеринбург, ул. Мира, 19
e-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru*

Германат свинца $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$, согласно исследованиям авторов [1-4], испытывает при 450К сегнетоэлектрический переход второго рода $P3(C_3^1) \leftrightarrow P\bar{6}(C_{3h}^1)$, его кристаллическая структура при комнатной температуре и 473К в результате исследования дифракции нейтронов получена авторами [2-4]. Однако в работе [1] было обнаружено, что температурная зависимость квадрата спонтанной поляризации P_s , полученная в результате электрических измерений, существенно нелинейна, что необычно для переходов второго рода. Указанное наблюдение стимулировало появление ряда работ [5-10], связывающих эту особенность с дополнительным структурным переходом.

Значительно позднее авторами [11-12] в результате исследования температурного поведения величины доменного расщепления ЭПР сигналов $\Delta B(T) \sim P_s(T)$ (B —индукция магнитного поля, соответствующего положению сигнала), принадлежащих тригональным центрам Gd^{3+} , находящимся в противоположных доменах германата свинца, получена практически линейная зависимость $P_s^2(T)$.

Результаты наших измерений вышеуказанного расщепления $\Delta B(T) \sim b_{43}(T)$ (b_{43} —параметр спинового гамильтониана, меняющий знак при переходе из домена в домен), наблюдаемого в произвольной ориентации магнитного поля, приведены на рис. 1. На этом же рисунке приводятся температурные зависимости, полученные из измерений параметра тонкой структуры ЭПР спектра $\Delta b_{20}(T) \sim P_s^2(T)$ и величины оптической активности $\rho(T) \sim P_s(T)$ [13]. Как видно эти зависимости демонстрируют очень близкое поведение, при этом разница между температурой

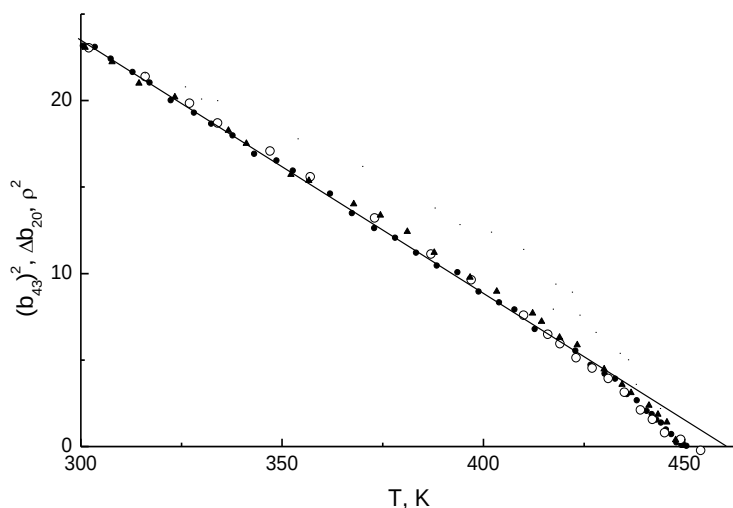


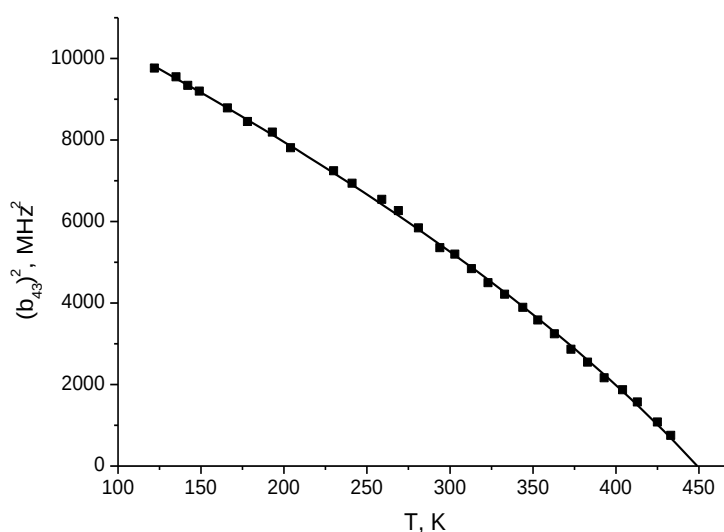
Рис. 1. Температурное поведение квадрата спонтанной поляризации по измерениям: $b_{43}(T)$ - точки, $\Delta b_{20}(T)$ - кружки, $\rho(T)$ -треугольники.

сегнетоэлектрического перехода и температурой T_c в линейной аппроксимации зависимости (см. рис. 1) не меньше 10K, тогда как аналогичная величина в работе [12] составляет 1.6K. Скорее всего такое различие указанных величин обусловлено отличием в методике измерения расщепления вблизи перехода.

Исследованная в большом диапазоне температур зависимость $b_{43}(T) \sim P_s(T)$ (рис. 2) также демонстрирует заметную нелинейность и может быть хорошо (в том числе в окрестности T_c) описана выражением [14], учитывающим в разложении термодинамического потенциала и слагаемое $\gamma P^6/6$:

$$P_c^2 = \frac{-\beta + (\beta^2 - 4\alpha(T - T_c)\gamma)^{1/2}}{2\gamma}. \quad (1)$$

Рис. 2. Температурное поведение квадрата спонтанной поляризации по измерениям $b_{43}(T)$ в $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}:0.01\%\text{Gd}^{3+}$. Точки—эксперимент, кривая—расчет согласно (1).



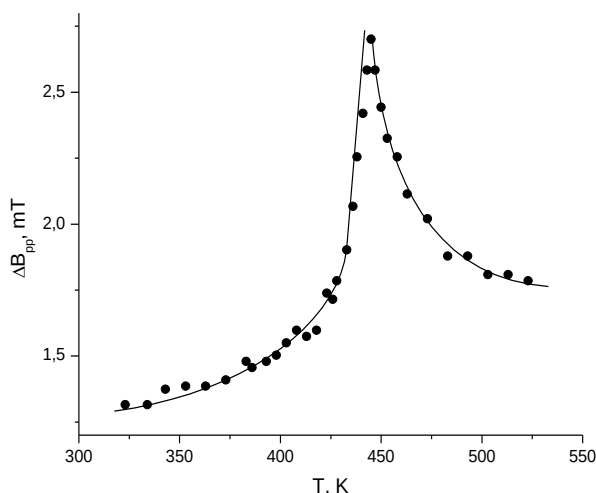


Рис. 3. Температурное поведение ширины линии ЭПР (переход $3 \leftrightarrow 4$) тригональных центров Gd^{3+} (0.06%) в $Pb_5Ge_3O_{11}$ при $\theta=75^\circ$, $\varphi=0$.

ЭПР сигналы тригональных центров Gd^{3+} в германате свинца в произвольной ориентации магнитного поля

в окрестности сегнетоэлектрического перехода демонстрируют аномальное уширение (см. рис. 3). Аналогичный эффект наблюдался и в работе [11-12]. Предполагая, что уширение линий происходит в результате роста и замедления флуктуаций спонтанной поляризации, а, следовательно, и $\Delta B(T) \sim b_{43}(T) \sim P_s(T)$, авторы [11-12] пришли к выводу, что поведение локального параметра порядка не противоречит феноменологической теории для одноосного сегнетоэлектрика второго рода.

Исследование нами ориентационного поведения аномальной ширины линий (см. рис. 4) показало, что уширение сигналов в основном обусловлено разбросом параметров b_{21} и c_{21} ,

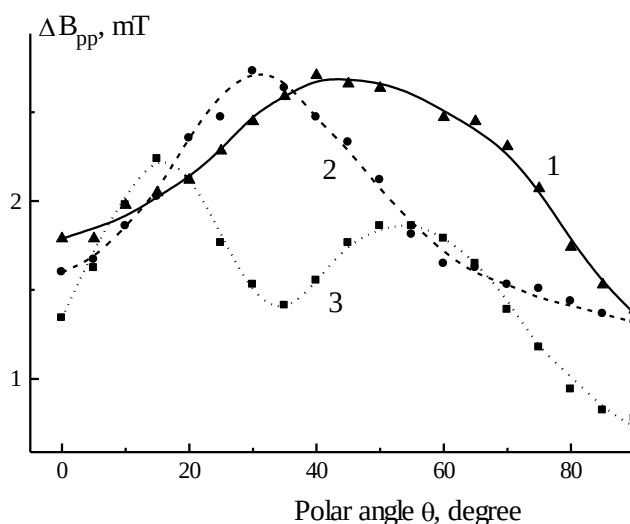


Рис. 4. Полярная угловая зависимость аномальной ширины линии трех переходов Gd^{3+} (0.1%) в $Pb_5Ge_3O_{11}$. 1 - переход $3 \leftrightarrow 4$, 2 - переход $5 \leftrightarrow 6$, 3 - переход $4 \leftrightarrow 5$, $T=453K$, $\varphi=0$.

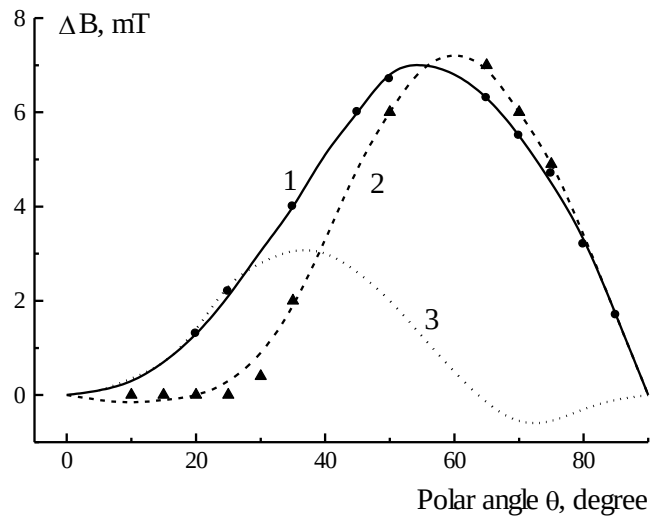


Рис. 5. Ориентационное поведение доменного расщепления для трех переходов при $\varphi=0$. 1 - переход $3 \leftrightarrow 4$, 2 - переход $5 \leftrightarrow 6$, 3 - переход $4 \leftrightarrow 5$.

а не флуктуациями $b_{43}(T) \sim P_s(T)$. Это заключение, очевидно, следует из сравнения зависимостей, приведенных на рис. 4-6. Указанные параметры отсутствуют в среднем спиновом гамильтониане, но появляются в локальном [15] за счет произведений $p_z p_x$ и $p_z p_y$, (где p_i — компоненты локальной поляризации, обусловленные заряженными дефектами). Уширение линий при приближении к T_c обусловлено ростом p_z

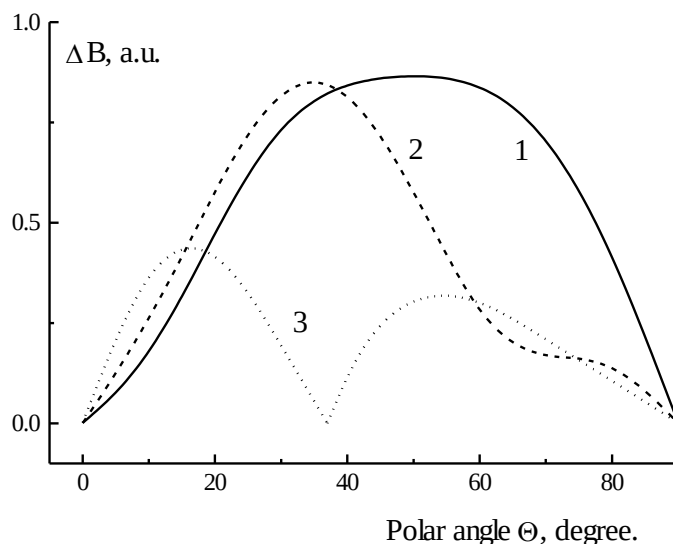


Рис. 6. Ориентационное поведение модуля сдвига сигнала для трех переходов за счет b_{21} при $\varphi=0$. 1 - переход $3 \leftrightarrow 4$, 2 - переход $5 \leftrightarrow 6$, 3 - переход $4 \leftrightarrow 5$.

из-за аномального увеличения поляризуемости кристалла.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России, измерения проведены на оборудовании Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» Уральского федерального университета.

Литература

1. H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. J. Appl. Phys. 43, 4907 (1972).
2. Y. Iwata, N. Koyano, I. Shibuya. J. Phys. Soc. Jap. 35, 1269 (1973).
3. Y. Iwata, H. Koizumi, N. Koyano, I. Shibuya, N. Niizeki. J. Phys. Soc. Jap. 35, 314 (1973).
4. M. I. Kay, R.E. Newnham, R.W. Wolfe. Ferroelectrics 9, p.1 (1975).
5. В.Н. Гаврилов, А.Г. Захарьянц, Э.В. Золотоябко, Е.М. Иолин, А.Г. Малоян, А.В. Муромцев. ФТТ 25, 10 (1983).
6. Е.Л. Румянцев, В.А. Важенин, М.С. Гольдштейн. ФТТ 21, 2522 (1979).
7. В.В. Демьянов, В.Д. Сальников. ФТТ 16, 3626 (1974).
8. А.А. Буш, Ю.Н. Веневцев. Известия АН СССР, серия Неорг. материалы 17, 302 (1981), .
9. M. Malinowski, A. Pietraszko, M. Polomska. Phys. Stat. Sol.(a) 41, K55 (1977).
10. K.H. Germann, W. Mueller-Lierheim, H.H. Otto, T. Suski. Phys. Stat. Sol.(a) 35, K165 (1976).
11. M.P. Trubitsyn, M.D. Volnianskii, A.S. Ermakov, V.G.Linnik. Condens. Matter Phys. 2, 677 (1999).
12. M.P. Trubitsyn, S. Waplak, Yu. D. Krokhmal. Phase Transitions 80, 155 (2007).
13. В.А. Важенин, В.Б. Гусева, В.Я. Шур, Е.В. Николаева, М.Ю. Артемов. ФТТ 43, 1875 (2001).
14. Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М., Наука, Физматлит, 1995, 301С.
15. В.А. Важенин, Е.Л. Румянцев, М.Ю. Артемов, К.М. Стариченко. ФТТ 40, 321 (1998).

ЭПР И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ

Асатрян Г.Р., Бадиков В.В.¹, Кулинкин А.Б., Феофилов С.П.

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая 26, г. С. Петербург, Россия

¹ КубГУ, ул. Ставропольская 149, 350040, г. Краснодар, Россия

e-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Монокристаллы тиогаллата свинца выращивались методом Бриджмена-Стокбаргера. Спектры ЭПР ионов Ce^{3+} в PbGa_2S_4 в X-диапазоне впервые были обнаружены и исследованы в работе [1].

Исследовалась люминесценция в $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ при возбуждении лазером $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm; регистрация осуществлялась при помощи двойного решеточного спектрометра или решёточного спектрометра с CCD детектором.

На рис. 1 показан типичный спектр $4f^05d^1-4f^1$ люминесценции ионов Ce^{3+} в PbGa_2S_4 при $T=90$ K. Видны характерные для ионов церия широкие электронно-колебательные полосы $4f^05d^1-4f^1(^2F_{5/2})$ и $4f^05d^1-4f^1(^2F_{7/2})$ переходов. Хорошее спектральное разрешение $4f^05d^1-4f^1(^2F_{5/2})$ и $4f^05d^1-4f^1(^2F_{7/2})$ компонент спектра может быть объяснено коротким колебательным спектром матрицы PbGa_2S_4 , обуславливающим более узкие электронно-колебательные

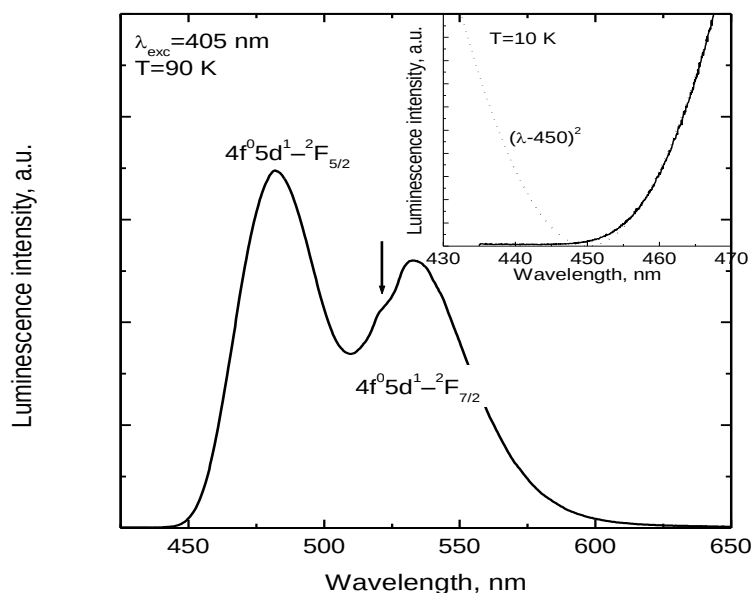


Рис. 1. Спектр люминесценции $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, $T=90$ K, $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm. Вставка — спектр люминесценции $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$, $T=10$ K, $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm.

полосы. Бесфононная линия $4f^05d^1-4f^1(^2F_{5/2})$ перехода в спектре люминесценции ионов Ce^{3+} в $PbGa_2S_4$ не наблюдалась вплоть до $T=10$ К. На вставке рис. 1 показан спектр люминесценции на коротковолновом краю полосы люминесценции, положение бесфононного перехода оценивается как 450 nm.

На рис. 2 (a, b) показана температурная зависимость спектров люминесценции кристаллов $PbGa_2S_4:Ce^{3+}$ в диапазоне 10–190 К (масштабы по осям ординат на рис. а и b одинаковы). В области температур 10–90 К наблюдается рост интенсивности люминесценции (рис. 2a), а в диапазоне 90–190 К — ее спад (рис. 2b). При температуре выше 90 К в полосе $4f^05d^1-4f^1(^2F_{7/2})$ люминесценции наблюдается структура (рис. 1, отмечено стрелкой), которая согласуется с существованием нескольких типов парамагнитных центров Ce^{3+} в $PbGa_2S_4$ [1]. В области низких температур наблюдается существенное изменение формы спектра: при $T=10-50$ К, наряду с характерным спектром ионов Ce^{3+} наблюдается широкополосная компонента люминесценции с максимумом около 530 nm.

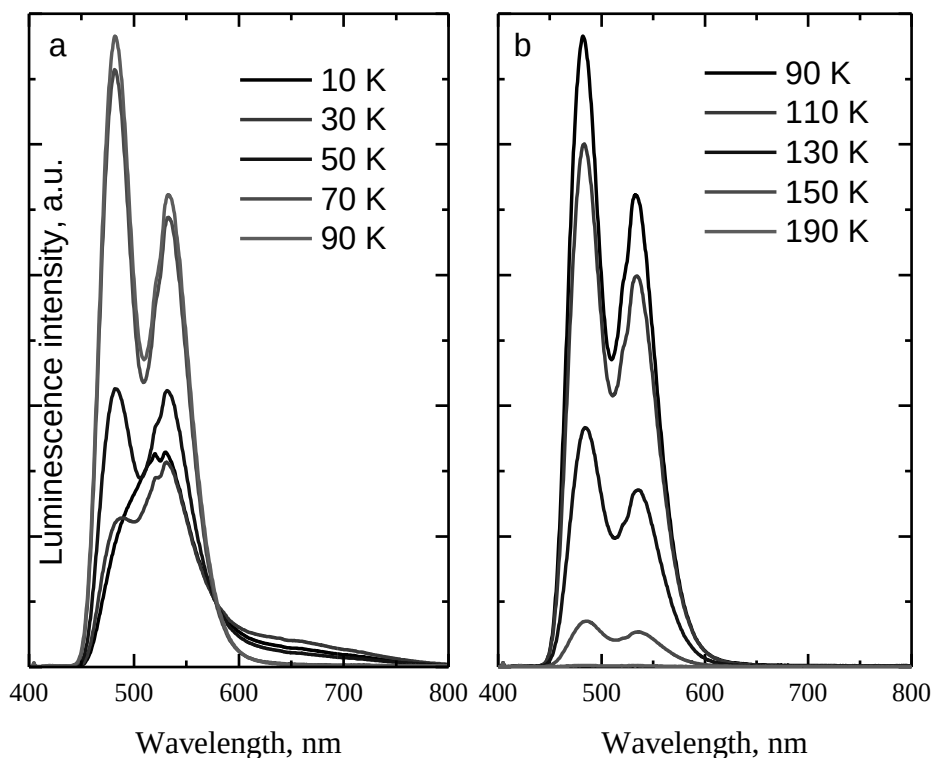


Рис. 2. Спектры люминесценции $PbGa_2S_4:Ce^{3+}$, $\lambda_{exc}=405$ nm. а — $T=10-90$ К, b — $T=90-190$ К. Масштабы по осям ординат одинаковы.

Для выяснения природы происхождения этой полосы с $\lambda=530$ nm, были исследованы спектры люминесценции кристалла $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$ (узость линий 4f–4f переходов в ионах Er^{3+} позволяет четко отделить люминесценцию примесных ионов). Температурная зависимость этих спектров показана на рис. 3. На спектрах, наряду с узкими линиями 4f–4f переходов в ионах Er^{3+} ($^4\text{S}_{3/2}-^4\text{I}_{15/2}$ и $^4\text{F}_{9/2}-^4\text{I}_{15/2}$), четко наблюдается широкая полоса люминесценции, идентичная наблюдавшейся в $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$. Это позволяет сделать вывод о том, что наблюдаемая в $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ при низких температурах полоса люминесценции с максимумом около 530 nm связана не с примесными ионами Ce^{3+} , а с излучательной электронно-дырочной рекомбинацией в кристаллической матрице.

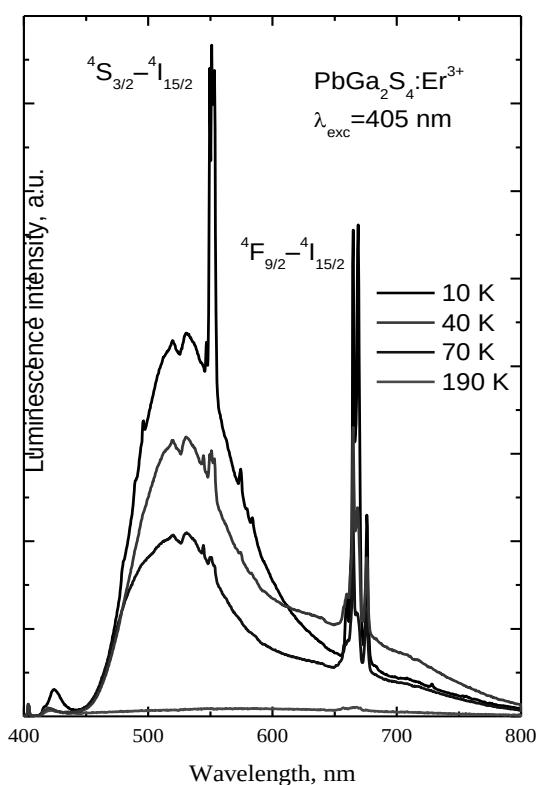


Рис. 3. Спектры люминесценции $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Er}^{3+}$, $T=10\text{--}190$ K, $\lambda_{\text{exc}}=405$ nm.

Возможность возбуждения собственной люминесценции матрицы PbGa_2S_4 обусловлена относительной узостью запрещенной зоны этого кристалла (положение края фундаментального поглощения оценивается в 470 nm). Сложная температурная зависимость спектра люминесценции кристаллов $\text{PbGa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ объясняется процессами передачи энергии от

возбуждений матрицы к ионам Ce^{3+} и температурным тушением их люминесценции.

В работе [1] при помощи метода ЭПР было показано, что ионы Ce^{3+} локализованы в узлах Pb^{2+} решетки титогаллата свинца. Ионы Pb^{2+} в ближайшем окружении имеют по восемь ионов серы, расположенных на различных расстояниях от центров, образуя при этом три структурно неэквивалентные тетрагональные антипризмы. Наблюдается также ряд парамагнитных центров церия с меньшей интенсивностью. Эти центры возникают при искажении ближайшего окружения дефектом, обусловленным гетеровалентным замещением Pb^{2+} на Ce^{3+} и при локальной компенсации заряда. При образовании вакансий в каком-либо из свинцовых или галлиевых узлов кратность неэквивалентных парамагнитных центров значительно увеличивается. Таким образом, многоцентровость церия обусловлена тем, что часть ионов Ce^{3+} компенсирована нелокально (интенсивные линии ЭПР), а часть имеет локальную компенсацию (линии малой интенсивности). Отсутствие бесфоновой линии в спектре люминесценции ионов Ce^{3+} в PbGa_2S_4 можно объяснить ее сильным неоднородным уширением, обусловленным наличием значительного количества точечных компенсационных дефектов и высокой чувствительностью ионов Ce^{3+} к локальному окружению.

Структура в спектре электрон-фононной полосы (отмечена стрелкой на рис. 1) свидетельствует о существовании, по крайней мере, двух типов центров Ce^{3+} . Возможно, в широкополосном спектре люминесценции, в отличие от электронного парамагнитного резонанса, различимы лишь центры с локальной зарядовой компенсацией и центры, компенсированные нелокально.

[1] Г.Р. Асатрян, В.Д. Бадиков, Д.Д. Крамущенко, В.А. Храмцов. ФТТ 54, 1931 (2012).

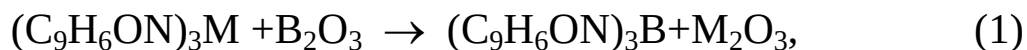
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ НАНОПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ТРИ(8-ОКСИХИНОЛЯТА) БОРА

Р.Р. Сайфутяров, А.В. Хомяков, А.А. Акузузина, Р.И. Аветисов,
О.Б. Петрова, И.Х. Аветисов, С.В. Кравченко

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

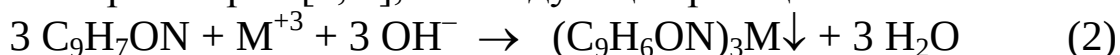
Достижения в области органической электролюминесценции открывают многообещающие перспективы для получения высокоэффективных светоизлучающих устройств. Разработка новых органо-неорганических гибридных материалов (ГМ) с наночастицами органического люминофора распределенными в прозрачной неорганической матрице позволяет решить проблему деградации органического компонента на воздухе и, возможно, создать новые материалы с уникальными свойствами.

Молекулы известных электролюминофоров три(8-оксихинолятов) металлов Mq_3 ($M=Al, Ga, In$) существуют в виде двух пространственных изомеров: меридионального и фронтального (*mer-* и *fac-*), и кристаллизуются в нескольких полиморфных модификациях (*mer-* в α -, β - ε -фазах и *fac-* в γ -, δ -фазах) [1-3]. Люминесцентные свойства Mq_3 зависят от чистоты препаратов, центрального иона и полиморфной модификации. В [4] мы представили обобщенную схему полиморфных переходов в чистых Alq_3 , Gaq_3 и Inq_3 , а в [5] описали ГМ на основе Mq_3 и стеклообразного B_2O_3 и показали, что эти ГМ имеют существенный сдвиг полосы люминесценции в сторону коротких длин волн относительно самых коротковолновых модификаций соответствующих Mq_3 . Данный эффект был объяснен образованием Bq_3 по реакции:



При этом оксид металла переходит в стеклофазу и обеспечивает ее стабильность. К настоящему моменту отсутствует достоверная информация о свойствах Bq_3 , кроме квантовохимических расчетов, которые предсказывают высокую эффективность люминесценции [6].

Металлокомплексы на основе 8-оксихинолина и Al, Ga или In получают из растворов [2, 4], по следующей реакции:



Но попытка синтезировать Bq₃ из раствора оказалась неудачной, так как бор в водных растворах не образует ион B⁺³, по этой причине мы использовали для синтеза Bq₃ следующую твердофазную реакцию:



В ходе исследования варьировали соотношение исходных компонентов, температуру и длительность проведения процесса (табл.1)

Таблица 1. Фотолюминесцентные характеристики некоторых препаратов Bq₃

№	Условия синтеза			Параметры фотолюминесценции (λ _{ext} =365 нм при 293 К)					
	соотношение H ₃ BO ₃ / C ₉ H ₇ ON	T, °C	τ, час	λ _{PL} , нм	FWHM, нм	Максимумы гауссиан, нм	Отношение компонент, %	координаты цветности	
								X	Y
1	1:1	170	16	513,5	102	463/494/538	3/42/56	0,2847	0,5074
2	1:2	110	3	514,3	112	463/494/538	16/36/48	0,2726	0,4648
3	1:2	170	16	517,6	109	494/522/538	27/17/56	0,3050	0,5439
4	1:3	110	22	515,8	114	463/494/538	5/40/55	0,2837	0,4809
5	2:1	190	2,5	486,4	95	463/494/538	33/40/27	0,2075	0,3597

Полученный продукт представлял собой поликристаллические зерна желтого цвета. По данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, выполненной на приборе NexION 300D (Perkin Elmer Inc.), чистота препаратов была не хуже 99.996 мас.%. Порошковый рентгенофазовый анализ препаратов Bq₃ проводили на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS Ltd.), при излучении CuK_α (λ = 1.54060 Å) в диапазоне углов 2Θ 9-30°, при шаге сканирования 0,01° и экспозиции 2 с/шаг. Сбор и обработку данных проводили с помощью программного пакета EVA и TOPAZ (ver. 2.4). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) порошковых препаратов измеряли с помощью спектрофлуориметра Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon). Координаты цветности и интенсивность ФЛ тонкопленочных ГМ структур измеряли с помощью фотометра-колориметра LumiCAM 1300-202 (Instrument Systems Optische Messtechnik GmbH), в качестве источника возбуждения использовали УФ лампу Philips PL-S 9W/08/2P G23 Blacklight Blue (365 нм).

В каждом синтезе мы получали смесь полиморфных модификаций. Данные РФА позволил установить в синтезированных препаратах присутствие 4-х полиморфных модификаций. При этом максимальное количество фаз в каждом синтезе не превышало трех. По результатам обработки 25 препаратов были определены параметры кристаллической ячейки различных полиморфных модификаций. Установлено, что все эти модификации относились к триклинной сингонии и имели пространственную группу $P\bar{1}$. Характерно, что для Vq_3 обнаружена полиморфная фаза с числом формульных единиц в кристаллической ячейки $Z=4$, тогда как для остальных Mq_3 ($M=Al, Ga, In$) были установлены фазы с $Z=2$ ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) и $Z=6$ (ϵ). Это различие объясняет принципиальную сложность в получении слоев Vq_3 вакуумной сублимацией и нестабильность молекул Vq_3 при их раздельном существовании [6].

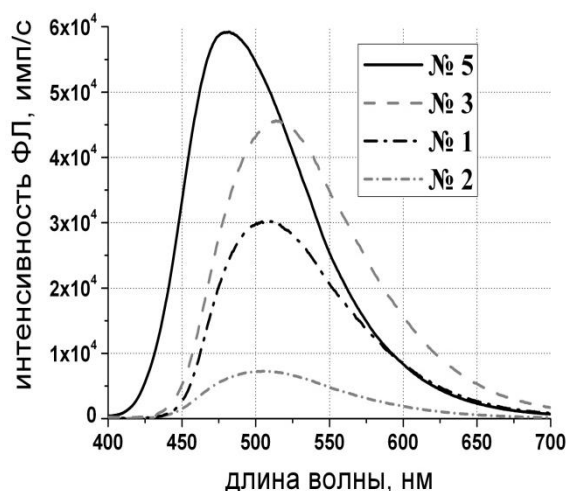


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции порошковых препаратов Vq_3 ; условия синтеза приведены в таб. 1.

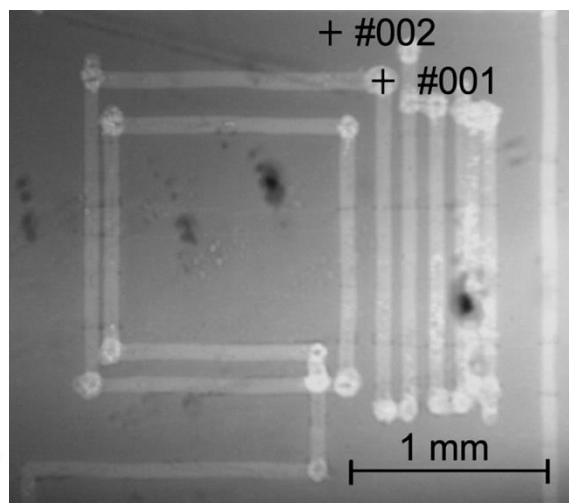


Рис. 2. Фотолюминесценция пленочной гибридной структуры при лазерной обработке (линии)

Анализ спектров ФЛ (рис.1) показал, что для всех препаратов кривые ФЛ имеют сложный характер, спектры были разложены на гауссианы. Сопоставление с данными РФА и спектральными характеристиками полиморфных модификаций других Mq_3 [4] позволило сделать вывод о том, что гауссиана с $\lambda_{PL}=463$ нм определяет свойства δ - Vq_3 фазы, с $\lambda_{PL}=494$ нм – α - Vq_3 фазы, с $\lambda_{PL}=538$ нм – ϵ - Vq_3 фазы, и с $\lambda_{PL}=522$ нм – β - Vq_3 фазы. В зависимости от условий синтеза увеличение доли H_3BO_3 в исходной смеси приводит к увеличению доли δ - Vq_3 фазы в синтезируемом препарате (табл.1), и координаты цветности ФЛ сдвигаются в область синего цвета. Соотношения

исходных компонентов оказывает наиболее сильное влияние на полиморфный состав смеси, увеличение длительности синтеза способствует формированию ε - Vq_3 фазы. Результаты исследования спектральных характеристик Vq_3 показали, что для всех полиморфных модификаций максимумы ФЛ смещены в коротковолновую область относительно аналогичных фаз Alq_3 . Так как сублимировать Vq_3 в ходе термического напыления тонкопленочных структур оказалось невозможно, мы попытались получить тонкоплёночные структуры, используя реакцию (1).

Вакуумным термическим испарением при скоростях осаждения 0,02 нм/с для Alq_3 и 0,01 нм/с для вакуумно осушенного V_2O_3 на стеклянной подложке с прозрачным проводящим слоем ИТО была сформирована структура Alq_3 50 нм / V_2O_3 50 нм / Al 100 нм. Под УФ освещением структура люминесцировала однородным зеленым цветом, характерным для ФЛ Alq_3 . Для проведения реакции (1) со стороны стеклянной подложки структуру освещали диодным лазером (785 нм). При мощности излучения 150 Вт/см² лазерный луч с диаметром пятна 0,1 мм в течение 1 секунды вызывал необратимые изменения в многослойной структуре. Согласно измерениям параметров ФЛ пленочных структур (рис.2) для лазерно-индуцированных участков (#001) по сравнению с ФЛ исходной структуры (#002) наблюдалось существенное возрастание яркости ФЛ с 2,502 до 3,730 Кд/м² при смещении координат цветности в голубую область: от $X=0,2919, Y=0,5298$ (#002) до $X=0,2913, Y=0,4867$ (#001). Следует отметить, что при сканировании луча в точках поворота на 90° наблюдается значительное изменение яркости. Вероятно, в этих точках экспозиция обработки была больше 1 секунды, поэтому реакция (1) протекала с большим выходом целевого продукта и приводила к образованию гибридного материала с более эффективной ФЛ [5].

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

1. Brinkmann M., Fite B., Pratontep S. // Chem. Mater., (2004), Vol. 16, № 23, pp. 4627-4633.

2. Rajeswaran M., Blanton T.N. // Polyhedron, (2009), Vol. 28, №4, pp. 835-843.

3. Аветисов Р.И., Аккузина А.А., Чередниченко А.Г., Хомяков А.В., Аветисов И.Х. // ДАН, (2014), т. 454, № 2. с. 178-180.
4. Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetissov I. // J. Crystal Growth (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2014.02.018>
5. Петрова О.Б., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х., Мушкало О.А., Хомяков А.В., Чередниченко А.Г. // Оптика и спектроскопия (2013), т. 114, № 6, с. 973–976.
6. Wong, Kin-Yiu, Topics in Applied Quantum Mechanics – Molecular Modeling. // Technical report. The Chinese Univ. of Hong Kong, 2001.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Tb$

Ханин В.М., Веневцев И.Д., Родный П.А.

ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, ул. Политехническая, 29, 195251 Санкт-Петербург, Россия,
Rodnyi@tuexph.stu.neva.ru

Легированный церием иттрий-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ (YAG:Ce) известен как хороший люминофор, широко используемый в светодиодах, лазерах и сцинтилляторах [1]. Для исследования сцинтилляционных характеристик и механизмов лежащих в основе процессов переноса энергии были синтезированы порошки $(Y,Tb)AG:Ce(1\%)$ с различной концентрацией соактиватора Tb^{3+} : 0, 2, 10, 20, 40, 60, 80, 100 %, замещающего ионы Y^{3+} , а также порошки YAG:Ce(1%), YAG:Tb(10%). Исследованы спектры возбуждения, спектры излучения и кинетики фотолюминесценции (ФЛ), спектры излучения катодолюминесценции (КЛ) и послесвечение порошков YAG:Ce; YAG:Tb и YAG:Ce,Tb. Методом рентгенодифракционного анализа осуществлялась проверка фазового состава порошков.

Таблица 1. Положение основных полос (линий) ФЛ и возбуждения люминесценции образцов, содержащих один активатор.

transition	$5d_i \rightarrow 4f, 4f \rightarrow 4f$, nm	$4f \rightarrow 5d_i$, nm
YAG:Ce	550 ($5d_1 \rightarrow 4f$)	480 ($\rightarrow 5d_1$), 340 ($\rightarrow 5d_2$), 215 ($\rightarrow 5d_{3-5}$),
YAG:Tb	492, 544, 588, 625 ($^5D_4 \rightarrow ^7F_j$) 385, 419, 440 ($^5D_3 \rightarrow ^7F_j$)	320 ($\rightarrow 5d_1HS$), 275 ($\rightarrow 5d_1LS$) 225 ($\rightarrow 5d_2$), 175 ($\rightarrow 5d_{3-5}$)

Спектры ФЛ YAG:Ce и YAG:Tb оказались близки к таковым, приведенным для данных соединений в литературе [2]. В YAG:Ce регистрируется широкая полоса 550 нм, за которую ответственны $5d \rightarrow 4f$ переходы иона Ce^{3+} , а спектр излучения YAG:Tb состоит из $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ и $^5D_4 \rightarrow ^7F_j$ линий Tb^{3+} . Положение основных полос ФЛ и возбуждения люминесценции приведено в таблице 1. Полосы $4f \rightarrow 5d$ переходов Tb^{3+} лежат в области, соответствующей собственной люминесценции YAG, что должно способствовать эффективному переносу энергии к ионам Tb^{3+} при

высокоэнергетическом возбуждении. Анализ данных таблицы 1 указывает также на возможность переноса энергии от сенсibilизатора Tb^{3+} к активатору Ce^{3+} .

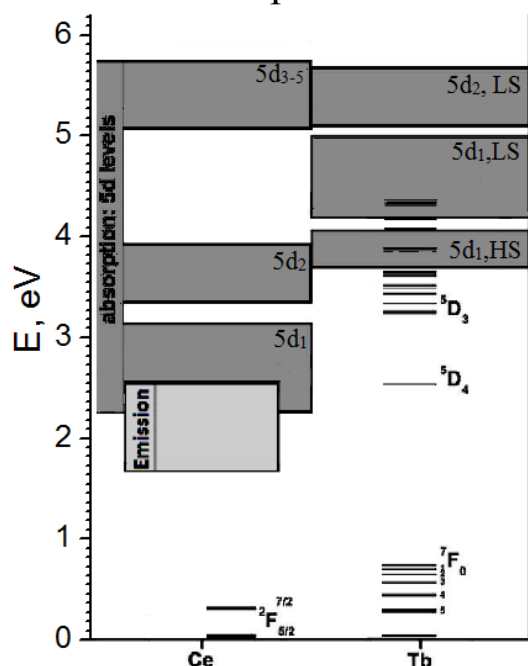


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней Ce^{3+} и Tb^{3+} в YAG матрице.

Данные таблицы 1 позволяют построить энергетическую диаграмму исследуемых объектов (рис. 1). Из диаграммы видно, что ионы Tb^{3+} могут служить сенсibilизатором для ионов Ce^{3+} (активатор). Энергия переходов $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ and $^5D_3 \rightarrow ^7F_{5-0}$ иона Tb^{3+} соответствует энергетическому положению $5d_1$ подзоны иона Ce^{3+} . Имеется также перекрытие более высоких энергетических уровней ионов.

Спектры ФЛ порошков (Y,Tb)AG:Ce (1%) (рис.2) измерялись при возбуждении в полосе 4f-5d переходов Tb^{3+} (275 нм) для того, чтобы подтвердить возможность переноса энергии $Tb^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$. При нулевом содержании Tb^{3+} люминесценция Ce^{3+} отсутствует (кривая 1). При увеличении содержания Tb^{3+} интенсивность цериевой полосы ФЛ возрастает до $C_{Tb} \approx 20 \%$, а затем остается практически постоянной (насыщение) в диапазоне $C_{Tb} = 20 - 100 \%$. При содержании Tb^{3+} $C_{Tb} \leq 40 \%$ регистрируется линия ФЛ 544 нм, принадлежащая $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ переходам иона Tb^{3+} (кривые 2,3).

Кривые спада ФЛ (Y,Tb)AG:Ce(1%), измеренные при возбуждении светодиодом с длиной волны 280 нм, представлены на рис. 3. Кривые содержат быструю компоненту с $\tau_1 = 60 - 70$ нс, характерную для 5d-4f люминесценции Ce^{3+} , и медленную компоненту $\tau_2 = 2 - 3$ мкс, за которую ответственны f-f переходы иона Tb^{3+} . Величина τ_2 слегка уменьшается с ростом содержания Tb^{3+} : $\tau_2 = 2,1$ мкс для $C_{Tb} = 20 \%$ и $\tau_2 = 1,3$ мкс для $C_{Tb} = 99 \%$.

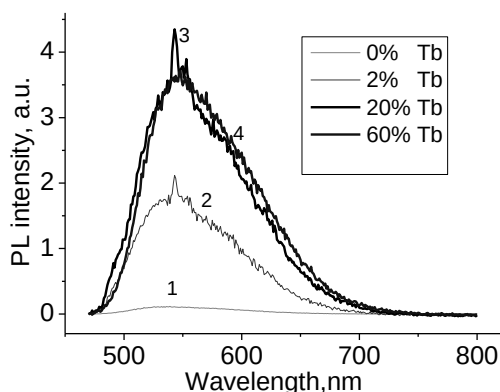


Рис. 2. Спектры ФЛ (Y,Tb)AG:Ce (1%) ($\lambda_{\text{возб}} = 275$ нм).

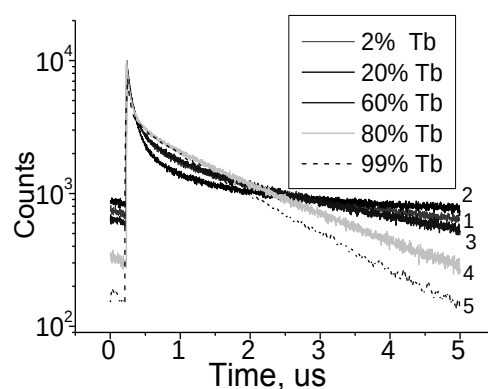


Рис. 3. Кривые спада ФЛ (Y,Tb)AG:Ce (1%) ($\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм).

Поведение спектров возбуждения цериевой люминесценции (Y,Tb)AG:Ce (1%) (рис. 4) подтверждает существование переноса энергии от ионов Tb^{3+} к ионам Ce^{3+} : эти спектры содержат не только 4f–5d полосы поглощения Ce, но и полосы поглощения Tb^{3+} на 275 и 225 нм; при увеличении содержания Tb интенсивность полос также возрастает.

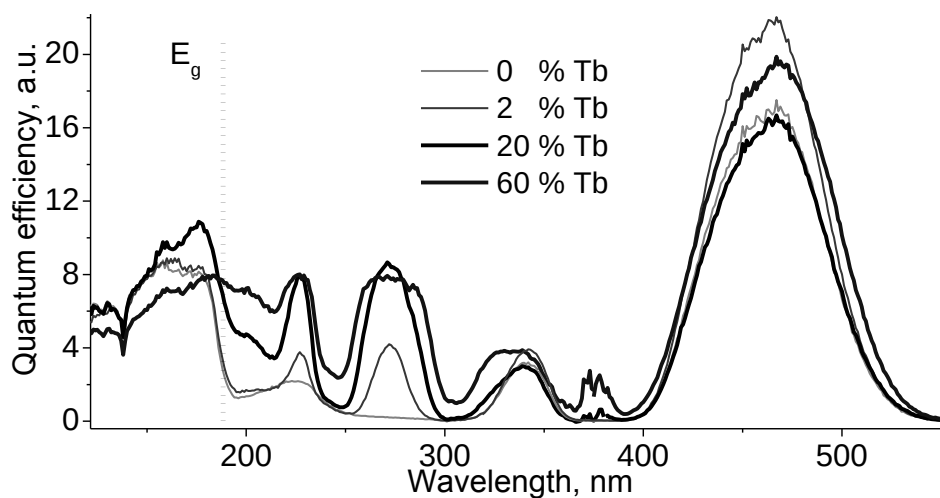


Рис. 4. Спектры возбуждения цериевой люминесценции (Y,Tb)AG:Ce (1%).

Спектры люминесценции (Y,Tb)AG:Ce (1%) при возбуждении катодными лучами оказались сходными с таковыми для ФЛ, в частности линии люминесценции трехвалентного тербия исчезали при содержании Tb^{3+} $C_{\text{Tb}} > 20$ %. Интегральная интенсивность люминесценции образцов была максимальна при $C_{\text{Tb}} \approx 20$ %, в результате световыход YAG:Tb(20%)Ce(1%) на 30 % выше, чем YAG:Ce (1%). Перенос энергии $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ в (Y,Tb)AG:Ce (1%) при малых концентрациях ионов Tb^{3+} исследовался в ряде работ

[3,4]. Показано, что осуществляется резонансный перенос энергии между сенсibilизатором ионом Tb^{3+} и активатором ионом Ce^{3+} . Определены критические расстояния для диполь-дипольных $^5D_3(Tb^{3+}) \rightarrow 5d_1(Ce^{3+})$ ($R = 18 \text{ \AA}$) и диполь-квадрольных $^5D_4(Tb^{3+}) \rightarrow 5d_1(Ce^{3+})$ ($R = 15,4 \text{ \AA}$) переходов. В наших образцах расстояние Tb-Ce составляет: 19, 10, 5, 4,4 и 3,7 $\text{\AA}$ для концентраций Tb: 2, 20, 60, 80 и 99 %, соответственно. Сравнение вышеприведенных данных позволяет объяснить рост интенсивностей ФЛ и КЛ при увеличении содержания Tb в YAG:Ce от 0 до 20%. При больших концентрациях Tb ($> 20\%$) следует учитывать возможность миграции энергии по сенсibilизатору (Tb-Tb взаимодействие). Считается, что Tb-Tb перенос энергии осуществляется за счет обменного взаимодействия [4]. Возможно, уменьшение интенсивности КЛ при $C_{Tb} > 20 \%$ связано с переносом энергии между соседними тербиевыми ионами. Этот процесс вносит вклад в изменение медленного компонента КЛ (рис. 3).

Таким образом, в YAG:Ce,Tb наблюдается эффективная передача энергии от Tb^{3+} к Ce^{3+} , что позволяет увеличить световыход материала путем выбора оптимальной концентрации со-активатора - Tb^{3+} .

Литература

1. C.W.E. van Eijk. Nucl. Instrum. Meth. A 392, 285 (1997).
2. J. M. Ogiegłó, A. Zych, K.V. Ivanovskikh, Th. Justel, C. R. Ronda, and A. Meijerink. J. Phys. Chem. A116, 8464 (2012).
3. M.F. Joubert, B. Jacquier, C. Linares, J.P. Chaminade, B.M. Wankly. J. Lumin. 37, 239 (1987).
4. Hsuan-Min Lee, PhD-thesis, China (2009).

АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Nd^{3+} ИЛИ Er^{3+} СВИНЦОВО-БАРИЕВЫЕ ФТОРОБОРАТНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Петрова О.Б., Севостьянова Т.С., Анурова М.О., Хомяков А.В.

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

Оксифторидные стеклокристаллические материалы (СКМ) являются перспективной матрицей для введения редкоземельных активаторов, т.к. совмещают люминесцентные свойства фторидных кристаллов, обладающих низкочастотным фоновым спектром, с технологичностью и устойчивостью оксидных стекол. Как в свинцовой, так и в бариевой фтороборатных системах возможно получение устойчивых стекол и СКМ, активированных РЗИ [1–5]. При кристаллизации стекол в системе $\text{PbF}_2\text{--PbO--B}_2\text{O}_3$ формируются две фторидные кристаллические фазы – орторомбическая $\alpha\text{-PbF}_2$ и кубическая $\beta\text{-PbF}_2$, при этом в $\beta\text{-PbF}_2$ эффективно входят РЗ-активаторы [1–3]; в стеклах системы $\text{BaF}_2\text{--BaO--B}_2\text{O}_3$ формируется только кубическая кристаллическая фаза – BaF_2 , но вхождение в нее РЗ-активаторов затруднено [4–5].

В данной работе мы синтезировали смешанные свинцово-бариевые стекла, активированные 1 моль.% фторида РЗИ ($\text{РЗИ} = \text{Nd}^{3+}$ или Er^{3+}), исследовали их свойства и получили на их основе СКМ. Так как при кристаллизации стекол выделяются фазы смешанных фторидов, то мы синтезировали и исследовали кристаллические смешанные фториды свинца-бария, активированные теми же РЗИ в разных концентрациях.

Образцы стекол и поликристаллических сложных фторидов синтезировали из B_2O_3 , PbF_2 , BaF_2 , PbO , BaCO_3 , NdF_3 и ErF_3 чистотой не хуже ОСЧ. Навеска составляла 6–8 г. Варка стёкол осуществлялась в закрытых корундовых тиглях при температурах 1000–1150 °С на воздухе в течение 0,25–0,5 часа. Стекла получали отливкой расплава в нагретые стальные или дюралевые формы. Толщина отливок составляла 5–7 мм. После синтеза стекла отжигали при температуре стеклования 2 часа. СКМ получали

термообработкой стекол в различных температурно-временных режимах. Были получены прозрачные, полупрозрачные и непрозрачные СКМ.

Поликристаллические образцы твердых растворов смешанных фторидов состава $Pb_xBa_yLn_zF_{2+3z}$ ($Ln = Nd$ или Er , x и $y = 0,2; 0,4; 0,6$ и $0,8$; $z = 0,05; 0,1$ и $0,2$) получали твердофазным синтезом. Однофазность и соответствие флюоритовой структуре подтверждали рентгенофазовым анализом (РФА).

Элементный анализ производили на установке «JSM-5910-LV», совмещающей функции растрового сканирующего электронного микроскопа и рентгеноспектрального микроанализатора. Дифференциально-термический анализ (ДТА) – на дериватографе «Setaram» со скоростью изменения температуры 10 К/мин. Плотность измеряли гидростатическим методом, микротвердость – методом Виккерса на микротвердомере ПМТ-3, коэффициент термического расширения – на кварцевом дилатометре Ботвинкина, показатель преломления – методом Лодочникова. РФА проводили на дифрактометре D2 Phaser (Bruker AXS Ltd.) с излучением CuK_α ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) в диапазоне углов 2Θ 10-70°, при шаге сканирования 0,01° и экспозиции 2 с/шаг. Сбор и обработку данных проводили с помощью программного пакета EVA и TOPAZ (ver. 2.4). Спектры поглощения стекол и СКМ исследовали на спектрофотометре UNUCO 2800 (UV/VIS). Спектры люминесценции снимали при комнатной температуре, для спектров неодима использовали спектрометр QE65000 (OceanOptics), возбуждение люминесценции происходило диодом с длиной волны 785 нм; для спектров эрбия – спектрофлюориметр Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon), возбуждение люминесценции – диодом с длиной волны 975 нм.

Смешанные свинцово-бариевые стекла хорошего оптического качества были получены только из шихты с содержанием оксида бора не менее 50 моль.%, их основные свойства приведены в табл. 1. Значения параметров для смешанных стекол занимают среднее положение между свинцовыми и бариевыми стеклами. Спектры поглощения и люминесценции Nd^{3+} в стеклах имеют стандартный вид, положение максимума линии «0–0» межштарковского перехода $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ионов Nd^{3+} практически не меняется. Для бариевых и смешанных стекол, активированных Er^{3+} , не

наблюдается антистоксовой люминесценции в видимой области, в отличие от свинцовых стекол, в которых наблюдается слабая люминесценция в районе 670 нм.

Таблица 1. Свойства стекол

№	Свойства Состав стекала	Температура стеклования, T_g , $^{\circ}\text{C}$, ± 5	КТР, $\text{K}^{-1} \cdot 10^{-6}$, $\pm 5 \cdot 10^{-7}$	Улетучивание фтора, % от шихты, $\pm 5\%$	Плотность, г/см^3 , $\pm 0,05$	Микротвердость, кг/мм^2 , ± 10	Концентрация Ln^{3+} 10^{20} см^{-3} (при + 1 моль.% NdF_3 или ErF_3)	Край прозрачности, нм , ± 5	Показатель преломления, n_d , $\pm 0,2$
1	25 BaF_2 25 BaO 50 B_2O_3	488	11	21	3,47	511	1,8	310	1,59
2	30 BaF_2 20 PbO 50 B_2O_3	402	12	24	4,07	425	1,9	350	1,66
3	25 BaF_2 25 PbO 50 B_2O_3	371	12	25	4,27	420	1,9	350	1,69
4	25 PbF_2 25 BaO 50 B_2O_3	375	12	29	4,10	412	1,9	350	1,69
5	20 PbF_2 30 BaO 50 B_2O_3	411	11	28	4,24	443	1,9	350	1,69
6	25 PbF_2 25 PbO 50 B_2O_3	347	13	31	5,42	363	2,1	380	2,29
7	5 BaF_2 45 PbF_2 50 B_2O_3	340	9	50	4,55	309	1,8	360	2,08
8	35 BaF_2 15 PbF_2 50 B_2O_3	336	10	21	3,58	417	1,7	350	1,62
9	40 BaF_2 10 PbF_2 50 B_2O_3	349	10	16	3,44	428	1,6	345	1,66

В результате термообработок в стеклах составов №2, №3, №4, №5 и №9 по данным РФА образуется одна кристаллическая фаза, параметр решетки которой соответствующая кубическим твердым растворам флюоритовой структуры. Две фазы (BaF_2 и $\alpha\text{-PbF}_2$)

образуются в стеклах №8, а в свинцовых стеклах (№6) и стеклах №7 образуется только α - PbF_2 . Термообработка во всех случаях приводит к увеличению плотности и твёрдости, показатель преломления уменьшается, т.к. выделяющиеся кристаллические фазы имеют меньший показатель преломления. Это может служить подтверждением того, что стёкла после термообработки частично закристаллизовались.

Спектры люминесценции СКМ слабо отличаются от спектров исходных стекол (рис. 1). Небольшое смещение положения максимума линии «0–0» межштарковского перехода $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ ионов Nd^{3+} в СКМ может быть связано с изменением окружения неодима с оксифторидного на фторидное при вхождении Nd в кристаллиты.

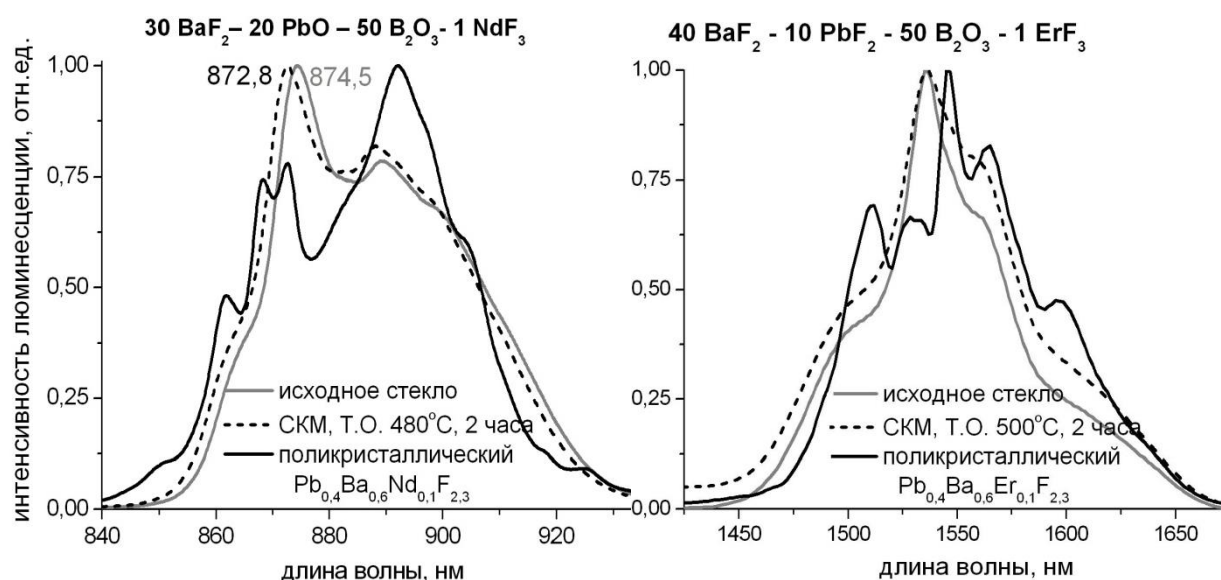


Рис. 1. Спектры люминесценции стекол, СКМ и поликристаллических смешанных фторидов

Получены новые свинцово-бариевые фтороборатные стекла и прозрачные СКМ на их основе, в которых выпадает одна кубическая кристаллическая фаза. Такие материалы могут найти применение в фотонике и лазерной технике.

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

1. W.A. Pisarski, L. Grobelny, J. Pisarska, R. Lisiecki, et al // Laser Physics, (2010), Vol. 20, № 3, pp. 649-655.

2. D.R. Rao, G.S. Baskaran, R.V. Kumar, N.Veeraiah // J. Non-Cryst. Sol., (2013), Vol. 378, pp. 265-272.
3. Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е., Воронько Ю.К. // Оптический журнал, (2011), т.78, №10, с. 30-35.
4. K. Biswas, A.D. Sontakke, R. Sen, K. Annapurna // J. Fluoresc., (2012), Vol. 22, pp. 745-752.
5. Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е. // Матер. XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (Краснодар, 20-26 сентября 2009), с. 72-75.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ЖЕЛЕЗА В БЕРИЛЛЕ

Шакуров Г.С.¹, Томас В.Г.², Фурсенко Д.А.², Жукова Е.С.³,
Горшунов Б.П.³

¹Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Россия, 420027,
Казань, Сибирский тракт 10/7, shakurov@kfti.knc.ru

²Институт геологии и минералогии СО РАН, Россия, Новосибирск

³Институт общей физики РАН, Россия, 119991, Москва

Берилл ($\text{Al}_2\text{Be}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$) принадлежит семейству циклосиликатов и имеет гексагональную кристаллическую структуру с пространственной группой $R6/mcs$. Ближайшее окружение каждого алюминия составляет октаэдр из шести ионов кислорода. Бериллий и кремний имеют тетраэдрическую кислородную координацию. Ионы переходных металлов могут входить как в октаэдрическую так и в тетраэдрическую позицию. Особенностью кристаллической структуры берилла является наличие в нем полых структурных каналов, расположенных вдоль кристаллографической оси c . В каналы часто внедряются молекулы воды, что имеет место при гидротермальном синтезе кристаллов, а также в природных образцах. При гидротермальном росте количество воды может достигать трех весовых процентов. Кроме того в каналы при росте могут входить ионы щелочных металлов. Из переходных металлов есть сведения о наблюдении в каналах ионов серебра. Из-за присутствия в каналах молекул воды берилл обладает рядом интересных свойств. Недавно было установлено, что сложный спектр поглощения в терагерцовом и субтерагерцовом диапазоне связан с тонкой структурой трансляционных и либрационных мод молекул воды, находящихся в высокосимметричном окружении кристалла [1]. При этом спектр пропускания терагерцового излучения через кристалл сильно зависит от направления поляризации излучения относительно c -оси. Поскольку спектр низкочастотных возбуждений ряда некрамеровских ионов (Cr^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} и др.) находится в субтерагерцовом и терагерцовом диапазонах исследование берилла методом высокочастотной ЭПР спектроскопии сталкивается с трудностями. Тем не менее, мы

предприняли такое исследование синтетического берилла с примесью железа в частотном диапазоне 65-850 ГГц.

Мы наблюдали резонансные переходы в синтетическом берилле (содержание железа - 0.036 формульных единицы), выращенном гидротермальным способом. Образец голубоватого цвета имел размеры 4x8x14 мм. Вид зависимости частоты резонансных переходов от магнитного поля позволил сделать вывод, что наблюдаются переходы типа дублет-синглет (Рис.1). Линейная зависимость переходов дала возможность определить величину расщепления в нулевом поле ($\Delta \sim 390$ ГГц) и значение эффективного g-фактора дублета ($g_c = 1.7$). Линии ЭПР имели асимметричную форму с тонкой структурой на одном крыле. Угловая зависимость спектров ЭПР не выявила наличия магнитно-неэквивалентных центров. После отжига в вакууме при температуре 1000 °С в течение 24 часов кристалл стал молочно белым. Изменение цвета после отжига является известным фактом и связано с образованием большого количества микротрещин. Наблюдалось также изменение вида спектров ЭПР. Интенсивность линий уменьшилась, линия сузилась и тонкая структура исчезла.

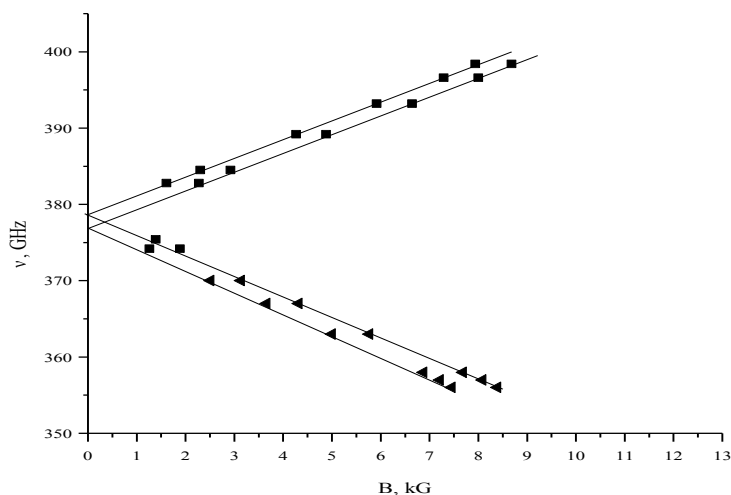


Рис.1. Зависимость частоты резонансных переходов от магнитного поля в кристалле берилла с железом. $T=4.2$ К. Ориентация $B \parallel c$.

Поскольку спектры ЭПР иона Fe^{3+} хорошо изучены и не имеют возбужденных уровней в субтерагерцовом диапазоне, мы связываем наблюдаемые сигналы с ионом Fe^{2+} . Из оптических измерений известно, что ион Fe^{2+} в берилле может замещать алюминий в октаэдрической позиции и бериллий в

тетраэдрической. Также ранее было установлено существование пар смешанной валентности Fe^{2+} - Fe^{3+} в ближайших октаэдрах. Для ионов двухвалентного железа в кислородных октаэдрах известные из литературы значения g-факторов имеют в два раза большие величины ($g=3.4$) для MgO и Al_2O_3 . Для Al_2O_3 ближайший от основного возбужденный уровень удален от основного на 112 ГГц. В случае для MgO сведений о спектре низкочастотных возбуждений двухвалентного железа в литературе нет. В то же время сходные величины РНП и g-факторов для Fe^{2+} наблюдаются в кристалле ZnSe , в котором присутствует только тетраэдрическая координация. Поэтому в качестве предварительной гипотезы мы предполагаем, что наблюдаемые спектры ЭПР связаны с ионом Fe^{2+} в тетраэдрическом окружении.

Работа поддержана РФФИ (проект 14-02-00255-а).

Литература

1. B.P. Gorshunov et al. J. Phys. Chem. Lett. 4 2015 (2013).

ОПТИЧЕСКАЯ И ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$

**Шакуров Г.С.¹, Чукалина Е.П.², Попова М.Н.², Малкин Б.З.³,
Ткачук А.М.⁴**

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

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

³*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008
Казань, ул. Кремлевская 18.*

⁴*Всероссийский научный центр "Государственный оптический институт",
Россия, 199034, Санкт-Петербург*

Кристаллы структурного ряда шеелита (CaWO_4 , пространственная группа $I4_1/a$, №88), активированные редкоземельными (РЗ) ионами, интенсивно изучались методами оптической и ЭПР спектроскопии в течение нескольких десятилетий. Эти кристаллы используются в качестве преобразователей частоты лазерного излучения, активных сред для твердотельных лазеров и сцинтилляторов [1] и являются перспективными материалами для квантовых компьютеров [2, 3]. Наиболее длинные времена жизни возбужденных состояний квантовых систем (времена когерентности), представляющих интерес для приложений в оптическом и СВЧ диапазонах, могут быть достигнуты при работе с электронно-ядерными состояниями РЗ ионов. Управление энергиями электронно-ядерных состояний внешним магнитным полем дает возможность изучать и моделировать макроскопические квантовые эффекты, обусловленные квантовым туннелированием в области антипересечений этих состояний. В настоящей работе спектры возбуждений кристаллов $\text{CaWO}_4:\text{Ho}^{3+}$ были исследованы с использованием техники оптической спектроскопии высокого разрешения и перестраиваемой по частоте субмиллиметровой ЭПР спектроскопии. Измерения были выполнены на ЭПР спектрометре в диапазоне 37-850 GHz, при температуре 4.2 К. Оптические спектры пропускания измерялись на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в спектральном диапазоне 5000 – 16000 cm^{-1} с разрешением до 0.01 cm^{-1} . Образец помещался в оптический

криостат замкнутого цикла Cryomech ST430 при температурах 3.5-40 K, стабилизированных с точностью ± 0.05 K.

Для измерений были выращены методом Чохральского монокристаллы CaWO_4 , активированные ионами Ho^{3+} , из которых были вырезаны прямоугольные параллелепипеды с размерами $6(5) \times 3 \times 2.5$ мм³ вдоль кристаллографических осей a , b и c соответственно. Номинальная концентрация гольмия в исследованных образцах равна 0.05, 0.5 и 1 ат.%. Мультиплеты ионов Ho^{3+} , имеющих незаполненную электронную оболочку $4f^{10}$, в кристаллическом поле расщепляются на синглеты Γ_1 , Γ_2 и дублеты Γ_{34} . Нижний мультиплет 5I_8 расщепляется на 13 подуровней, в соответствии с литературными данными [4] основное состояние – некрамеров дублет Γ_{34}^1 , ближайшие возбужденные состояния – синглеты Γ_2^1 и Γ_2^2 с энергиями 8 и 22 см⁻¹ соответственно. В спектрах ЭПР всех исследованных образцов были зарегистрированы сигналы от нескольких типов парамагнитных центров с разрешенной сверхтонкой структурой. Поскольку ЭПР на сверхтонких подуровнях основного дублета тетрагональных центров был исследован ранее в работе [5], мы изучали лишь спектры, отвечающие переходам между электронно-ядерными подуровнями основного дублета и первого и второго возбужденных синглетов (Рис. 1).

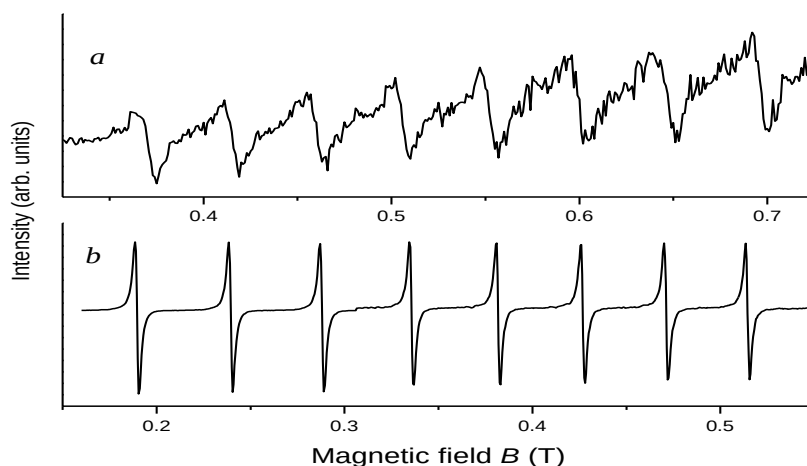


Рис. 1. Сигналы ЭПР ионов Ho^{3+} в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Ho}$ (0.05%) на частотах (a) 715.2 GHz и (b) 239 GHz. $T=4.2$ K, $B||c$.

Наряду с сигналами тетрагональных центров (наиболее интенсивными) в спектрах ЭПР всех образцов обнаружены линии,

отвечающие переходам синглет-синглет в четырех различных центрах более низкой симметрии с магнитной кратностью $K_M=4$. Найденные из измерений разности энергий синглетов в нулевом поле равны 40, 56, 126 и 190 GHz.

Ограничиваясь рассмотрением лишь слагаемых первого порядка по зеемановскому и сверхтонкому взаимодействиям, энергии сверхтонких подуровней основного дублета тетрагональных центров можно представить в виде $E_m^\pm = \pm(g_{\parallel}\mu_B B + Am)/2$. Эти подуровни пересекаются в магнитных полях $B_{m,\Delta m} = -A(2m + \Delta m)/2g_{\parallel}\mu_B$, удовлетворяющих условию $E_m^+ = E_{m+\Delta m}^-$. Наибольший интерес представляют так называемые антипересечения, когда Δm -четное число, и пересекающиеся подуровни расталкиваются либо сверхтонким взаимодействием, смешивающим волновые функции дублета и ближайших синглетов, если $\Delta m = \pm 2, \pm 4, \pm 6$, либо взаимодействием со случайными кристаллическими полями Γ_2 симметрии в случае $\Delta m = 0$ [6, 7]. Детальные измерения формы сигналов ЭПР, соответствующих переходам дублет Γ_{34}^1 – синглет Γ_2^1 в тетрагональных центрах, с малым шагом изменения частоты генератора 0.05 ГГц были выполнены в области трех антипересечений с $\Delta m=2$ и четырех антипересечений с $\Delta m=0$.

Результаты измерений оптических спектров пропускания на Фурье-спектрометре были интерпретированы с использованием правил отбора для электрических и магнитных дипольных переходов. В тетрагональных центрах при температурах жидкого гелия заселены лишь основное и первое возбужденное состояния ионов Ho^{3+} . В кристаллографической системе координат ($x||a, y||b, z||c$) x и y компоненты электрического (D) и магнитного (M) дипольных моментов иона гольмия преобразуются по представлению Γ_{34} точечной группы S_4 , а компоненты D_z и M_z - по представлениям Γ_2 и Γ_1 , соответственно. В случае распространения падающего на образец излучения вдоль оси симметрии кристалла c , могут наблюдаться лишь переходы из основного дублета $\Gamma_{34}^1(^5I_8)$ на возбужденные синглеты Γ_1 и Γ_2 и из синглета $\Gamma_2^1(^5I_8)$ на возбужденные состояния Γ_{34} . В каждом из измеренных оптических мультиплетов число наблюдаемых линий превышает число разрешенных переходов в тетрагональных центрах. Таким образом,

данные оптической спектроскопии подтверждают результаты исследований спектров ЭПР, а именно, наличие во всех образцах как тетрагональных центров ионов Ho^{3+} в позициях с нелокальной компенсацией их избыточного заряда, так и низкосимметричных центров с локальной компенсацией заряда.

При расчете огибающих оптических спектров и спектров ЭПР использовался гамильтониан, включающий кристаллическое поле, зеемановское, электронно-ядерное и электронно-деформационное взаимодействие. Были рассмотрены мультиплеты 5I_J ($J=4, 5, 6, 7, 8$) и 5F_5 . Экспериментальные оптические спектры и спектры ЭПР согласуются с расчетными огибающими. В результате моделирования сигналов ЭПР в области антипересечений с $\Delta m=0$ в образце, содержащем 0.05 ат.% гольмия, были найдены величины параметров $B_2^2 = -B_2^{-2} = 2.5 \text{ см}^{-1}$ в операторе деформационного взаимодействия.

Литература

1. Т.Т. Басиев, ФТТ 47, 1354 (2005).
2. S. Bertaina, S. Gambarelli, A. Tkachuk, I.N. Kurkin, B. Malkin, A. Stepanov, B. Barbara, Nature Nanotechnology 2, 39 (2007).
3. R.M. Rakhmatullin, I.N. Kurkin, G.V. Mamin, S.B. Orlinskii, M.R. Gafurov, E.I. Baibekov, B.Z. Malkin, S. Gambarelli, S. Bertaina, B. Barbara, Phys. Rev. B 79, 172408 (2009).
4. D.E. Wortman, D. Sanders, J. Chem. Phys. 53, 1247 (1970)
5. J. Kirton, Phys.Rev. A 139, A1930 (1965).
6. G.S. Shakurov, M.V. Vanyunin, B.Z. Malkin, B. Barbara, R.Yu. Abdulsabirov, S.L. Korableva, Appl. Magn. Res. 28, 251 (2005).
7. S. Bertaina, B. Barbara, R. Giraud, B.Z. Malkin, M.V. Vanyunin, A.I. Pominov, A.L. Stolov, A.M. Tkachuk, Phys. Rev. B 74, 184421 (2006).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРОШКОВ ФТОРИДА БАРИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО СКАНДИЕМ И ЦЕРИЕМ

**Маякова М.Н.¹, Федоров П.П.¹, Батыгов С.Х.¹,
Воронов В.В.¹, Баранчиков А.Е.²**

¹*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
119991 Москва, ул. Вавилова, 38*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119991 Москва Ленинский просп., 31
e-mail: mn.mayakova@gmail.com*

Свойства, проявляемые наноматериалами, а также уникальный набор физико-химических свойств фторидов обуславливают возможности использования нанопорошков фторидов в различных областях науки и техники. Порошки фторидов интересны как компоненты просветляющих оптических покрытий, источников белого света, в качестве шихты для получения лазерной керамики и монокристаллов, перспективны для создания нового поколения сцинтилляторов. Одним из наиболее интересных и активно исследуемых быстрых сцинтилляторов является фторид бария. В монокристаллическом фториде бария наблюдаются широкая экситонная полоса люминесценции с максимумом около 300 нм, которая характеризуется медленным высвечиванием ($\tau = 600 - 800$ нс) и коротковолновая полоса осто-во-валентных переходов около 220 нм, обладающая сверхбыстрой люминесценцией ($\tau = 0.8$ нс). Добавление трехвалентных редкоземельных ионов в матрицу фторида бария приводит к тушению медленной компоненты и увеличению интенсивности сверхбыстрого компонента. Эффективными добавками являются фториды скандия и церия. Данная работа посвящена синтезу и исследованию шихты для фторидной сцинтилляционной керамики на основе фторида бария, легированного скандием и церием.

Синтез методом соосаждения из водных растворов позволяет получить шихту требуемого гранулометрического состава. Варьирование таких параметров синтеза как тип фторирующего агента, скорость реакции, температура растворов и др. позволяет получать однофазные порошки с заданной морфологией частиц.

Методом соосаждения из водных растворов были синтезированы образцы во всем диапазоне концентраций для систем $\text{BaF}_2\text{--ScF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{--CeF}_3$. Фазовый состав образцов контролировался с помощью рентгенофазового анализа. Данные о морфологии частиц получены методом сканирующей электронной микроскопии.

В качестве прекурсора для сцинтилляционной керамики были синтезированы образцы с концентрацией легирующей добавки до 5 мол.%. Для полученных образцов были измерены спектры рентгенолюминесценции. В результате добавления скандия или церия в матрицу фторида бария отмечено тушение медленного компонента и увеличение интенсивности быстрого компонента люминесценции фторида бария. Изучено влияние условий синтеза на соотношение интенсивности компонент люминесценции. Обработка готового керамического материала в атмосфере SF_4 позволила уменьшить дефектность структуры, что также привело к увеличению соотношения быстрого компонента люминесценции к медленному.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ

Мыслицкая Н.А., Иванов А.М., Брюханов В.В.*

ФГБОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет», Россия, 236000, г. Калининград, Советский пр., 1.

**Балтийский федеральный университет имени И. Канта, Россия, 238300, г. Калининград, ул. А.Невского, 14.
myslitskaya@gmail.com*

Лазерная абляция металлических мишеней в жидкости в настоящее время является распространенным способом получения наночастиц металлов или оксидов металлов [1, 2]. Наноструктуры оксида цинка в настоящее время представляют интерес как флуоресцентные биомаркеры в биологии и медицине благодаря их совместимости с биологической тканью [3]. Они являются менее токсичными, чем кадмий и другие тяжелые металлы, входящие в состав люминесцирующих квантовых точек.

Наночастицы ZnO были получены абляцией цинковой мишени излучением второй гармоники импульсного Nd-YAG лазера в режиме модуляции добротности. Энергия накачки изменялась от 12 до 19 мДж. Частота повторения импульсов 10 Гц. Излучение лазера фокусировалось на горизонтально расположенную мишень – пластину цинка, находящуюся в кювете с жидкостью. Кювета с мишенью и растворителем двигалась в горизонтальной плоскости, осуществляя сканирование лазерного луча по поверхности цинка, чтобы избежать появления крупных каверн на поверхности мишени. В качестве растворителей в работе использовались этиловый спирт и вода. Время абляции варьировалось от 10 до 30 мин.

Были исследованы спектральные свойства полученных наночастиц на спектрофлуориметре «Shimadzu». Было замечено, что в свежеприготовленных растворах люминесценция не наблюдается. Она появляется через 2-5 дней после приготовления раствора и в течение нескольких дней ее интенсивность увеличивается до насыщения. Вероятно, это объясняется медленными процессами окисления и превращения цинка в оксид

цинка. Впоследствии для ускорения процессов окисления в приготовленный раствор добавлялся пероксид водорода.

На рисунке 1 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции частиц ZnO, полученных при помощи лазерной абляции в этаноле. Наблюдается узкий пик излучения большой интенсивности в ультрафиолетовой области с максимумом на длине волны 310 нм и значительно менее интенсивное излучение в видимом диапазоне в красной области спектра. В работе [2] наоборот, зарегистрировано яркая люминесценция в видимой области и узкая слабая полоса в ультрафиолете, соответствующая прямому межзонному переходу в кристалле ZnO. Спектр возбуждения люминесценции лежит в ультрафиолетовой области с максимумом на длине волны 250 нм.

На рисунке 2 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции частиц ZnO полученных лазерной абляцией в воде с добавлением пероксида водорода. Максимумы возбуждения и люминесценции смещены в красную область по сравнению с аналогичными процессами в спирте. Присутствует люминесценция фиолетового цвета, видимая глазом. Зарегистрирована только одна полоса люминесценции. Данные результаты согласуются с данными статьи [1] о люминесценции образца ZnO, полученного абляцией в кислородной атмосфере в воде.

Размеры полученных частиц были оценены на установке фотонной корреляционной спектроскопии рассеянного лазерного излучения «Photocor-FC». В зависимости от условий абляции частицы имеют радиус от 50 до 500 нм, т. е. частицы большого размера, для которых квантово-размерные эффекты не проявляются.

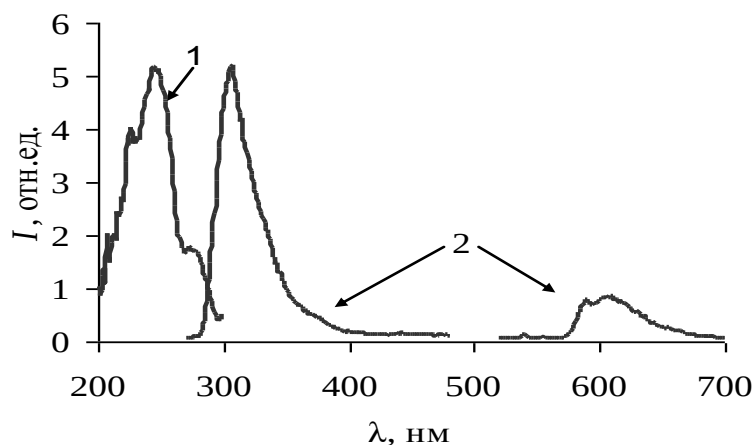


Рис. 1. Спектр возбуждения люминесценции при регистрации излучения на длине волны 310 нм (кривая 1) и спектр люминесценции при возбуждении в максимуме полосы возбуждения (250 нм) (кривые 2) наночастиц ZnO полученных абляцией в этаноле.

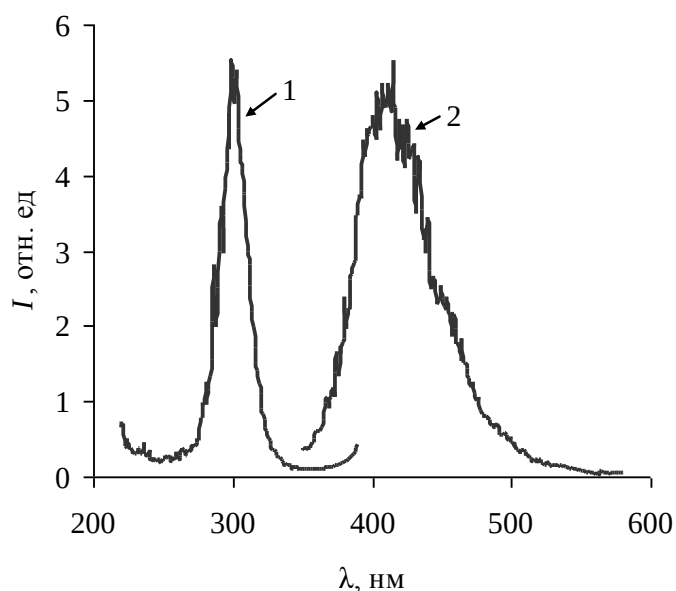


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции (кривая 1) и спектр люминесценции (кривая 2) наночастиц ZnO, полученных абляцией в воде с добавлением пероксида водорода.

Литература

1. Ajumsha R.S. Luminescence from surfactant-free ZnO quantum dots prepared by laser ablation in liquid / R.S. Ajumsha, G. Anoop, Arun Aravind, M.K. Jayaraj // *Electrochemical and solid-state Letters*. – 2008. -11 (2). – P. K14 – K17.

2. Светличный В.А. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней

металлического Zn в воде и этаноле / В.А. Светличный, И.Н. Лапин // Известия вузов. Физика. -2013. – Т. 56. – № 5. – С. 86-91.

3. Грузинцев А.Н. Зависимость порога стимулированной люминесценции нанокристаллов ZnO от их геометрической формы / А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, К. Бартхоу // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – Вып. 5. – С. 654-659.

СПЕКТРАЛЬНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ В УКРЫВНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ТЕПЛИЦ

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

ООО НПК "Люминофор" г.Фрязино МО, e-mail: inpec@mail.ru

Энергия солнечного излучения, падающая на земную поверхность является решающим фактором в как в процессах фотосинтеза так и утилизации все более возрастающей доли углекислого газа CO_2 в земной атмосфере. Ранее было показано, что использование в сельском хозяйстве укрывных прозрачных материалов, способных корректировать спектральный состав солнечного излучения падающего на растения, может стимулировать фотосинтез в растениях [1]. При этом происходит усиление процессов окисления воды H_2O до протона H^+ и освобождение связанного водородом кислорода O_2 , а также ускоряется рост и созревание растений.

Коррекция спектрального состава падающего потока возможна с применением специальных фотолуминесцентных добавок вводимых в укрывной материал, эффективно поглощающих часть коротковолнового излучения Солнца и переизлучающих эту энергию в спектральной области чувствительности хлорофилла.

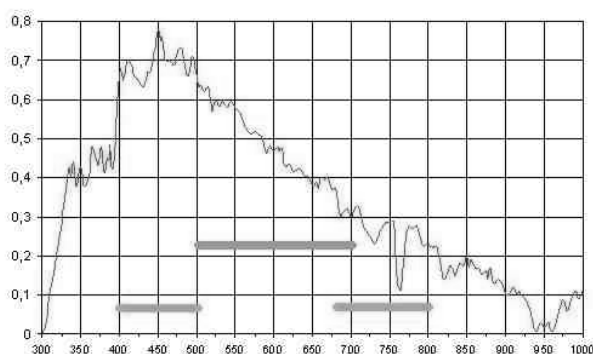
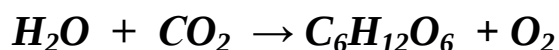


Рис. 1. Спектральный состав солнечного света в диапазоне 200-1000 нм.

Поглощение света происходит в специальных образованиях зеленого листа *хлоропластах*, где природа сотворила «фабрику» по переработке неорганического сырья в различные виды органики. В классической записи это реакция образования глюкозы из воды и углекислого газа



Для протекания этой реакции необходим свет, в частности для выделения одной молекулы кислорода, необходимо энергию 8 фотонов доставить в хлоропласте по цепочкам из молекул

хлорофилла –а и хлорофилла –б к реакционным центрам ***P680*** и ***P700***. В этих центрах происходит первичный акт фотосинтеза. Первая стадия, быстрая, связана с освобождением связанного водородом кислорода. На второй, темновой, и более медленной стадии фотосинтез протекает с участием мембран, механизмов переноса заряда, и свободного протона, полученного ранее в процессе окисления воды, именно здесь проходит процесс ассимиляции углекислого газа в глюкозу и прочие органические соединения.

Для протекания процессов фотосинтеза необходим свет разного спектрального состава. Интенсивность излучения в диапазоне 500-650 нм ответственно непосредственно за фотосинтез, а вот излучения в области 650-800 нм и области 400-500 нм выполняют регулирующую функцию и определяют интенсивность механизмов фотосинтеза [2]. Процесс фотосинтеза сложен, но ещё в 1869 г. году Тимирязев К.А. [3] указал на то, что спектральная кривая эффективности фотосинтеза близка к спектральным кривым поглощения света хлорофиллом, показанным на рисунке 2.

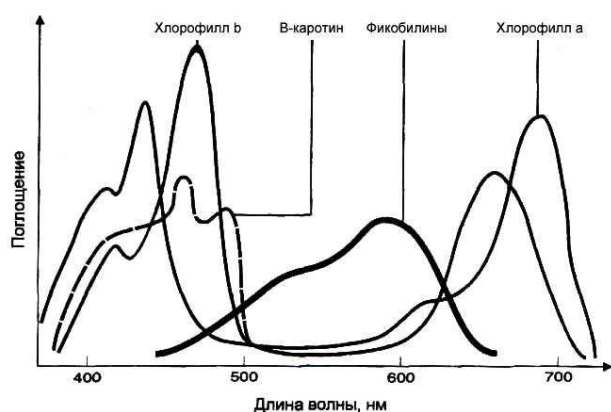


Рис. 2. Спектры поглощения пигментов фотосинтеза: хлорофилл а, хлорофилл b, в-каротин, фикобилины.

В процессе фотосинтеза участвуют одновременно две разновидности хлорофилла а и b, отличающиеся спектрами поглощения и обслуживающие в хлоропластах (тилакоидах) два вида реакционных центров ***R700*** и ***R680***. Названия центров соответствуют максимумам поглощения красного излучения хлорофильными молекулами. Энергии активации реакций в центрах 1.75 и 1.82 эВ соответственно. Другие пигменты фикобелины и в-каротин также являются «уловителями» энергии солнца и могут участвовать в переносе этой энергии на реакционные центры.

Таким образом, для избирательного воздействия на процессы фотосинтеза растений ключевыми являются кванты света с энергиями 1.7-1.8 эВ, то есть преимущественно красные лучи в области 610-710 нм. В мире известны многие люминесцентные

составы, способные работать в этой спектральной области, но наиболее удобно использование неорганических стабильных соединений, таких как Y_2O_3 , YVO_4 , La_2O_3 и др., активированных ионами Eu^{3+} и имеющих интенсивные полосы излучения в красной области.

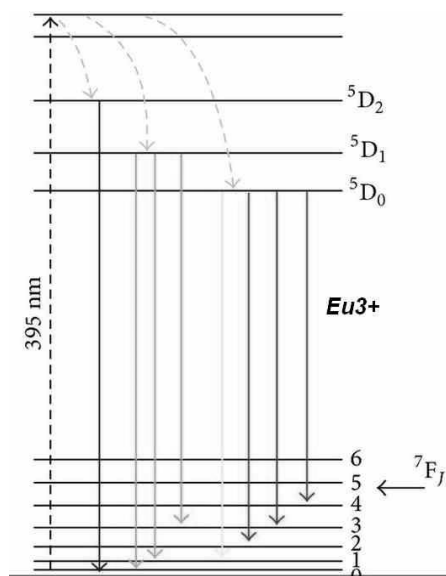


Рис.3 Схема основных переходов в люминофорах с Eu^{3+} .

Первое поколение укрывных светопреобразующих пленочных материалов состояло из легкоплавкого термопластичного полимера, наполненного микронными полидисперсными зернами фотолюминофора [4], $^5D - ^4F$ переходы (рис.3) которого образовывали многополосное излучение с характерными длинами волн от $\lambda_1 = 580$

нм и $\lambda_2 = 626$ нм до $\lambda_3 = 705$ нм [5].

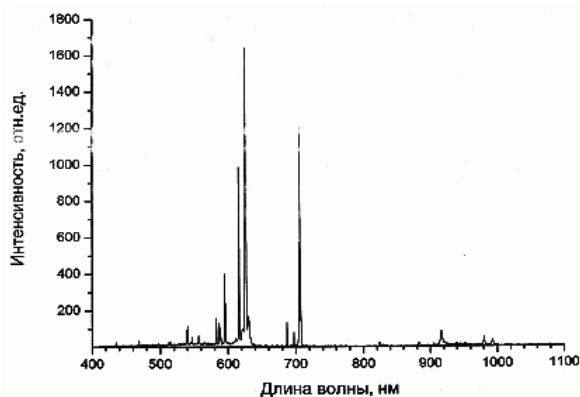
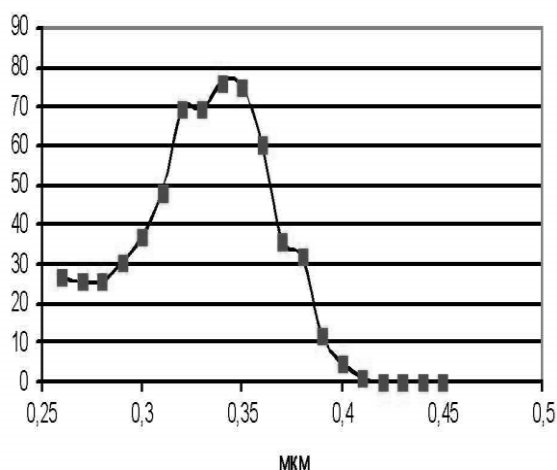


Рис.4 Спектр фотолюминесценции добавки $(YLa)_2O_2S:Eu$.

Существенным недостатком первого поколения укрывных фототрансформирующих материалов была их низкие прочностные характеристики, а также значительный расход дорогостоящих редкоземельных

оксидов, используемых в светопреобразователях. Поэтому второе поколение укрывных материалов наполнялось уже наноразмерными зернами ФЛ с диаметрами от 300 нм до 3 мкм (рис.5), синтезируемыми методами газофазного восстановления с замещением иона кислорода в наноксидах иттрия и лантана на ионы фтора и серы с образованием нано-оксисульфотрида $(Y,La)_2(O,F)_2S$.

В качестве основы для представляемого нового поколения укрывных пленок используются ячеистый листовый материал типа поликарбоната, имеющего в формульном звене функциональные группы С-О, определяющие, как высокие температуры плавления материала, так и его предельную светопрозрачность (до 92%) и непревзойденную формо- и механическую устойчивость. Очевидно, что для полимера с высокой температурой экструзии (240-260°C) потребовались новые мелкодисперсные и термостойкие Фл в которых поглощающие УФ свет "полосы переноса заряда" типа $Ln^{3+}-S^{2-}$ дополняются также разновалентными легко ионизирующими атомами (щелочные или щелочно-земельные металлы типа K, Na, Mg), сочетающимися в прочные комплексы с ионами лантанидов и элементов III и IV группы в соединения типа



$Na_3YSi_2O_7$, активированными не только ионом европия Eu^{3+} , но также ионом самария Sm^{3+} .

Рис.5. Спектр возбуждения фотолуминесценции добавки ПУЛ-1м на основе $(YLa)_2O_2S:Eu$.

В настоящее время на рынке представлен укрывной материал поликарбонат Актуаль Био с добавкой ПУЛ-1м [6, 7, 8], который уже нашел применение в сельском хозяйстве. Проведены сравнительные биохимические исследования растений, выращенных под обычным поликарбонатным укрывным материалом и укрывным материалом со светопреобразующей добавкой. Исследования показали относительный прирост по «сухому веществу» от 0 до 18%, по сахарам от –3 до 86%, по каротину от 7 до 72% и по витамину С от –6 до 15%. В целом подтверждаются положительные результаты, полученные ранее на укрывной полиэтиленовой пленке «Урожай». Прирост урожайности огородных культур в ранневесенний период при выращивании их под укрывным материалом с эффектом светопреобразования может превышать 50%.

Литература

1. Сощин Н.П., Зорина Л.Н. и др. Пат. РФ 2059999 (1994г.)
2. Клешнин А.Ф. Растения и свет. – М., 1951г.
3. Тимирязев К.А. Солнце, жизнь и хлорофилл. – М., 1948 г.
4. Большухин В.А., Зорина Л.Н., Сощин Н.П. «Электронная промышленность» №1 2006г. стр.49-56.
5. Сощин Н.П., Большухин В.А., Личманова В.Н. «Применение нанотехнологий и наноматериалов в АПК»: Сб. докладов. – М., ФГНУ «Росинформагротех». 2008. Стр.30-39 .
6. Bolshukhin V., Soschin N. et and. US pat2000/24243
7. Soschin N., Bolchuhin V. et and. EP 99/3559
8. Большухин В.А., Личманова В.Н., Сощин Н.П. Пат. РФ 2064482, 2160289.

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ

**Копылов Ю. Л., Котелянский И.М., Кравченко В. Б., Лопухин К.В.,
Лузанов В.А., Шемет В.В.**

*Фрязинский филиал Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Института радиотехники и электроники
им. В.А.Котельникова РАН; Россия, 141190, г. Фрязино, пл. Введенского, д.
1; тел 8(496)5652649, факс 8(496)565-24-07,
e-mail: vbk219@ire216.msk.su*

К структурному типу перовскита CaTiO_3 принадлежат многочисленные соединения и твердые растворы, имеющие, в частности, хорошие сегнетоэлектрические характеристики и получаемые преимущественно в форме керамик. В последние годы значительное внимание было уделено прозрачным керамикам со структурой перовскита, которые имеют хорошие электрооптические (ЭО) свойства и могут быть использованы в ряде ЭО устройств. Так, к хорошо известному ранее составу прозрачной керамики PLZT (цирконат-титанат свинца с добавкой лантана) были добавлены керамики твердых растворов в системе магнониобат-титанат свинца PMN-PT, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ [1,2]. В этих керамиках наблюдается квадратичный ЭО эффект Керра, причем в системе PMN-PT была получена величина квадратичного ЭО эффекта $R=28 \times 10(\text{exp-16}) \text{ м}^2/\text{В}^2$, что много выше известной ранее величины для PLZT $9 \times 10(\text{exp-16}) \text{ м}^2/\text{В}^2$ [1,3,4] и тем более для недавно полученной прозрачной керамики $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ ($R = 0,5 \times 10(\text{exp-16}) \text{ м}^2/\text{В}^2$ [9]). Недавно еще большая величина $R=66 \times 10(\text{exp-16}) \text{ м}^2/\text{В}^2$ была получена в прозрачной керамике 75 PMN-25PT с добавкой 3 мол.% La_2O_3 [3-6]. Аналогичная по прозрачности керамика была получена при добавке к составу 75 PMN-25PT примерно 3 мол. % Er_2O_3 [7,8]. Предполагается, что причиной большого ЭО в керамике с 3 мол.% La_2O_3 является нестабильное промежуточное сегнетоэлектрическое состояние материала при комнатной температуре, приводящее [5] к вызванному электрическим полем фазовому переходу. При этом свойства материала критически зависят от концентрации La_2O_3 и сильно изменяются при изменении ее от 2 до 4 мол.%.

Прозрачные перовскитовые керамики были получены несколькими путями. PLZT и $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ получались преимущественно твердофазной реакцией оксидов, обычно с использованием горячего прессования. Оптическое пропускание в таких образцах $(\text{Pb},\text{La})\text{TiO}_3$ на длине волны 600 нм не превышало 40% [9]. Использование порошков, полученных путем химического осаждения с применением металлоорганических соединений, вместо обычных оксидов металлов позволило получить высокопрозрачные PLZT и PMN-PT ЭО керамики с пропусканием на длине волны 600 нм свыше 60% [1,2]. Керамика 75 PMN-25PT с добавкой 3 мол.% La_2O_3 с пропусканием выше 55% на 600 нм была получена твердофазной реакцией оксидов двухстадийным методом со спеканием прессованных компактов в атмосфере кислорода при температурах от 1150 до 1230 °C и последующим горячим прессованием при температуре свыше 1000 °C и давлении 50-100 МПа [3-5]. Высокое пропускание и, соответственно, малые оптические потери весьма важны для применений этих керамик в ЭО устройствах и, как это было предложено за последнее время [10,11], для создания твердотельных лазеров с малой длительностью импульса, возможность чего связана с увеличением ширины линий люминесценции редкоземельных активаторов, особенно, трехвалентного иона неодима, благодаря статистическому распределению катионов в твердых растворах со структурой перовскита.

Успехи последних лет в создании высокопрозрачных лазерных оксидных керамик (например, [12-15]) показывают возможность значительного прогресса и в технологии оксидных ЭО керамик. Мы сделали попытку реализовать альтернативную [3-5] методику синтеза керамических образцов 75 PMN-25PT с добавкой 3 мол.% La_2O_3 путем приготовления получаемых из раствора в расплаве щелочных хлоридов нанопорошков уже прореагировавших исходных оксидов, взятых в нужном соотношении (molten salts synthesis, MSS). Эта методика была ранее эффективно использована для получения целого ряда керамик и нанопорошков со структурой перовскита (работы [16-22] и ссылки в них), при этом электрофизические свойства керамик улучшались. Оптические керамики таким путем не получались.

Для экспериментов по MSS использовались смеси оксидов PbO(чда), MgO (осч), Nb₂O₅ 99,9, TiO₂ (осч), La₂O₃ (хч), Nd₂O₃ (осч), NaCl (ч), KCl (чда). Для ряда экспериментов был приготовлен осадок основного карбоната магния, полученный растворением MgO в азотной кислоте и последующим добавлением раствора соды. Содержание MgO в высушенном порошке определялось путем его прокалки при 700 °С. Эта операция была целесообразна для сравнения двух исходных материалов, поскольку известно, что оксид магния в перовскитовых керамиках является наименее склонным к реакции материалом. Соотношение смеси оксидов и эвтектики хлоридов натрия и калия (взятых в мольных соотношениях 1:1) было либо 1:1 по весу, либо 1:1 в мольных долях. Смесь реактивов с добавкой изопропилового спирта смешивалась и мололась в планетарной мельнице в течение 16 часов. Затем смесь порошков высушивалась, загружалась в алуновое тигель, нагревалась до 850-900 °С, выдерживалась при этой температуре в течение 3 часов, затем охлаждалась. Отмывка полученного нанопорошка твердого раствора от хлоридов натрия и калия проводилась горячей водой до исчезновения реакции отмывочного раствора на хлор-ион. Полученные нанопорошки исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра, сканирующего электронного микроскопа, определялась их удельная поверхность, для неодимсодержащих порошков после их прессования в таблетки снимались спектры люминесценции ионов неодима.

Дифрактограммы порошков показывают основную фазу кубического перовскита, иногда со следами пирохлора. Удельная поверхность, определенная BET методом, составляет величину (среднюю по нескольким образцам) 6,3 м²/г для порошков, содержащих и не содержащих оксид неодима. Порошки 75 PMN-25 РТ, содержащие оксид лантана, имеют среднюю удельную поверхность 14,6 м²/г. Частицы имеют размер около 50-120 нм (расчет по данным BET), отдельные зерна порошков частично фасетированы. Разница в морфологии частиц между нанопорошками состава 75 PMN-25 РТ и такого же состава с добавками La₂O₃ или Nd₂O₃ оказалась не очень большой, поэтому операции компактирования и спекания компактов проводились только для легированных этими оксидами составов.

Компактирование проводилось в металлических пресс-формах диаметром 10 мм при одноосном давлении 200 МПа. Спекание компактов проводилось в алундовых контейнерах при 1220 °С в течение 20 часов в засыпке, которая готовилась из тщательно смешанных в шаровой мельнице оксидов 15 вес. % PbO – 85 вес. % ZrO₂), прокаленных при 1300 °С и протертых через сито с размером ячеек порядка 1 мм. При данных условиях спекания компактов были получены слабо прозрачные образцы керамики. В дальнейшем, при получении прозрачных образцов, будет дополнительно использоваться метод горячего прессования.

Для изучаемой ЭО керамики пока не до конца исследована проблема максимального пропускания: в видимой области и вблизи 1 мкм (генерация ионов неодима). Предположение, сделанное в [6], о решающем влиянии доменной структуры керамики на ее прозрачность, требует еще дальнейших исследований и подтверждений, для чего было бы весьма желательным сравнить оптические характеристики керамики и кристаллов соответствующего состава. Это пока не сделано, и данных по сравнению оптического пропускания керамики и кристаллов системы PMN-PT в работе [4], где изучены ЭО свойства керамик и монокристаллов этой системы, нет. В связи с этим представляет интерес получение пригодных для исследования монокристаллов состава, отвечающего оптимальному по ЭО свойствам составу керамики 75 PMN-25PT + 3 мол.% La₂O₃. Ранее монокристаллы перовскитов получались спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве и методом Бриджмена из расплава (например, [4, 23-25] и ссылки в этих работах). Оба метода достаточно трудоемки и, поскольку они используют расплав, не обеспечивают хорошей однородности кристаллов из-за различия коэффициентов распределения катионов, входящих в состав твердого раствора.

Этого недостатка лишен развиваемый в последние годы метод твердофазного роста кристаллов (ТРК) из керамических материалов без плавления керамики. В целом ряде работ был рассмотрен либо твердофазный рост зерен в перовскитовых керамиках на специально введенных в них монокристаллических зернах-затравках (в результате чего достигалась преимущественная ориентация зерен всей керамики и значительно улучшались ее электрофизические характеристики), либо ТРК на

монокристаллических затравках, впрессованных в керамические образцы или приведенных в тесный контакт с полированной поверхностью керамического образца. Это относилось как к отдельным составам перовскитов, например, BaTiO_3 , так и к твердым растворам со структурой перовскита, в частности, в системах PMN-PT, PMN-PZT, PLZT и других. Ряд ссылок на работы по росту кристаллов или монокристаллических зерен приведен в списке литературы [26-33]. При этом следует отметить, что величина нараставших слоев на зернах, введенных в керамику, достигала сотни микрон, а при контакте монокристаллической затравки и керамического образца могла достигать до нескольких сантиметров по площади и до сантиметра в толщину (например, патент [28]), т.е., получались образцы монокристаллов, пригодные для надежного измерения всех физических свойств кристаллов и даже для некоторых применений. При этом для наращивания зерен или ТРК использовались монокристаллические зерна PMN-PT [34] и SrTiO_3 [33], монокристаллы BaTiO_3 [26], $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ [27], $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ [31,35,36].

Поскольку получение таких кристаллов представляет самостоятельную весьма трудоемкую задачу, для исследования возможности твердофазного роста электрооптических монокристаллов твердых растворов $(0,75 \text{ Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,25 \text{ PbTiO}_3) - \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Yb}$) с использованием керамик в качестве исходных материалов мы провели анализ и выбор материалов других возможных «затравочных» монокристаллических подложек. Указанные твердые растворы при комнатной температуре обладают кубической симметрией с параметром кристаллической решетки «а» около 0,404 нм. На основе анализа симметрии кристаллических решеток, параметров элементарных ячеек различных оксидных материалов и их потенциальной возможности образовывать твердые растворы с керамиками системы $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0,25 \text{ PbTiO}_3) - \text{R}_2\text{O}_3$ (что желательно для твердофазного роста кристаллов), нами в качестве потенциально доступных «затравочных» подложек выбраны следующие материалы и ориентации срезов: а) оксид магния MgO , обладающий кубической кристаллической решеткой, типа NaCl , с параметром решетки «а» 0,421 нм, ориентация (100), рассогласование параметров соприкасающихся кристаллических плоских решеток с изучаемыми

керамиками + 4,12%; б) галлат неодима NdGaO_3 , материал с орторомбической кристаллической решёткой (пространственная группа Pbnm), структурный тип несколько искаженного перовскита, ориентация подложки (110), параметры решётки вдоль направлений [110] и [001], соответственно, 0,386 нм и 0,385 нм; рассогласование параметров соприкасающихся кристаллических плоских решёток - 4,5%.

Возможным материалом может явиться также диоксид циркония, стабилизированный ~ 9 мол.% оксида иттрия («фианит»), имеющий кубическую структуру (пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), с параметром решётки «а» 0,514 нм для ориентации (100), рассогласование параметров соприкасающихся кристаллических плоских решёток +23%. В принципе с изучаемой керамикой он может давать твердый раствор, так как хорошо известен перовскит PZT (цирконат-титанат свинца). Однако на данном этапе эти подложки не изготавливались. Подложки из других материалов были изготовлены и подготовлены для проведения экспериментов по ТРК.

Для образцов 75 PMN-25PT содержащих Nd_2O_3 , были получены спектры люминесценции ионов неодима при возбуждении гелий-кадмиевым и гелий-неоновым лазерами. Полуширина полосы люминесценции ионов неодима на 1,06 мкм оказалась около 40 нм, что полностью коррелирует с такой же величиной (35,6 нм) для твердого раствора PLZT.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-02-91167-ГФЕН_a.

Литература

1. H. Jiang, Y.K. Zou, Q. Chen, K.K. Li, R. Zhang, and Y. Wang. In “Optoelectronic Devices and Integration”, H. Ming, X. Zhang, and M. Y. Chen, eds., Proc. SPIE, (2004), v. 5644, pp. 380–394,.
2. J. Y. Cheng, Q. Chen. Proc. of SPIE-IS&T Electronic Imaging, (2006), v. 6068, 60680L-1-L-8.
3. . W. Ruan, G.R. Li, J.T. Zeng, J.J. Bian, L.S. Kamzina, H.R. Zeng, L.Y. Zheng, A.L.Ding. J. Am. Ceram. Soc., (2010), v. 93 [8], p. 2128–2131.

4. L.S.Kamzina, R. Wei, G. Li, J. Zeng, A. Ding. *Physics Solid State*, (2010), v. 52 [10], p. 2142-2146.
5. W. Ruan, G.R. Li, J.T. Zeng, L.S. Kamzina, H.R. Zeng, K.Y. Zhao, L.Y. Zheng, A.L. Ding. *J. Appl. Phys.*, (2011), v.110, 074109, p. 074109-1 -074109-7.
6. G.R. Li, W. Ruan, J.T. Zeng, H.R. Zeng, L.Y. Zheng, L.S. Kamzina, Y. Kopylov, V. Kravchenko. *Optical Materials*, (2013), v. 35 [4], p. 722–726.
7. Zh. Wei, Y. Huang, T. Tsuboi, Y. Nakai, J. Zeng, G. Li. *Ceram. International*, (2012), v. 38, p. 3397-3492.
8. Zh. Wei, T. Tsuboi, Y. Nakai, Y. Huang, J. Zeng, G. Li. *Mater. Letters*, (2012), v. 68, p. 57-59.
9. F. A. Londoño, J. A. Eiras, D. Garcia. *Optical Materials*, (2012), v. 34, p. 1310-1313.
10. H. Zhao, X. Sun, J.W. Zhang, Y. K. Zou, K. K. Li, Y. Wang, H. Jiang, P-L.Huang, X. Chen. *Optics Express*, (2011), v. 19, No. 4, p.2965-2971.
11. H. Kurokawa, A. Shirakawa, M. Tokurakawa, K. Ueda, S. Kuretake, N. Tanaka, Y. Kintaka, K. Kageyama, H. Takagi, A.A. Kaminskii. *Optical Materials*, (2011), v. 33 [4], p. 667–669.
12. J. Guo, J. Li, H. Kou. In: *Modern Inorganic Synthetic Chemistry*, Chapter 19. Elsevier, (2011), p. 429-454.
13. S.F. Wang, J. Zhang, D.W. Luo, et al. In : *Progress in Solid State Chemistry*, (2013), 41, p. 20-54.
14. С.Г. Гаранин, А.В. Дмитрюк, А.А. Жилин, М.Д. Михайлов, Н.Н. Рукавишников **1**. *Оптический журнал*. (2010). Т. 77. № 9. С. 52–68. **2**. (2011), т. 78, № 6, стр. 60-70.
15. V.B. Kravchenko, Yu.L. Kopylov. In: *Handbook of Solid-State Lasers. Materials, systems and applications*. Ed. B. Denker, E. Shklovsky. Woodhead Publ. Ltd, Oxford, (2013), p. 54-81.
16. Z. Cai, X. Xing, L.Li, Y. Xu. *J. Alloys Compounds*, (2008), v. 454, p. 466–470.
17. Z. Yang, Y. Chang, X. Zong, J. Zhu. *Materials Letters*, (2005), v. 59, p. 2790 – 2793.
18. T. Kimura. In: *Advances in Ceramics - Synthesis and Characterization, Processing and Specific Applications*, Prof. C. Sikolidis (Ed.), InTech, (2011), Rijeka, Croatia, p. 75-100.

19. H.-L. Li, Zh.-N. Du, G.-L. Wang, Y.-C. Zhang. Materials Letters, (2010), v. 64 [3], p. 431-434.
20. T. X. Wang, Sh. Zh. Liu, J. Chen. Powder Technology, (2011), v. 205 [1-3], p. 289-291.
21. Y. Zupei , Z. Shaorong, Q. Shaobo, C. Bin, T.Changsheng. Ferroelectrics (2002), v.. 265. pp. 225-232.
22. F. Bortolani, R. A. Dorey. J. Europ. Ceram. Soc., (2010), v. 30, p. 2073–2079.
23. S.-E. Park, T. R. Shrout. J. Appl. Phys. (1997), v. 82(4), p. 1804-1811.
24. Z. Yang, Q. Li, Y. Li, Sh. Zhang, L. Wang. J. Mater. Sci. (2012), v. 47, p. 8007–8012.
25. X. Li, H. Luo. J. Am. Ceram. Soc., (2010), v. 93 [10], p.2915–2928.
26. P. W. Rehrig, S.-E. Park, S. Trolier-McKinstry, G. L. Messing, B. Jones, Th. R. Shrout. J. Appl. Phys., (1999), v.86 [3], p. 1657-1661.
27. J. B. Lim, Sh. Zhang, H.-Y. Lee, T. R. Shrout. J Electroceram. (2012) v. 29, p.139–143.
28. H.-Y. Lee, J.-B. Lee, T.-M. Hur, D.-H. Kim. US Patent 8 202 364, June 19, 2012.
29. J. S. Wallace, J-M. Huh, J. E. Blendell, C. A. Handwerker. J. Am. Ceram. Soc., (2002), v. 85 [6], p. 1581– 84.
30. Ch. E. Seo, D.Y.Yoon, J. S. Wallace, J. E. Blendell. J. Am. Ceram. Soc., (2006), v. 89 [5], p. 1668–1672.
31. K. G. Webber, Y.-H. Seo, H.-Y. Lee, E. Aulbach, W. Jo, J. Rodel. J. Am. Ceram. Soc., (2011), v. 94 [9], p. 2728–2730.
32. Ch. E. Seo, D. Y. Yoon. J. Am. Ceram. Soc., (2005), v. 88 [4], p. 963–967.
33. K.H. Brosnan, S. F. Poterala, R. J. Meyer, S. Misture, G. L. Messing. J. Am. Ceram. Soc., (2009), v. 92 [S1], p. S133–S139.
34. H. Amorn, J. Ricote, J. Holc, M. Kosec, M. Alguero. J. European Ceram. Soc., (2008), v. 28, p. 2755–2763.
35. Sh. Zhang, S.-M. Lee, D.-H. Kim, H.-Y. Lee, T. R. Shrout. J. Am. Ceram. Soc., (2007), v. 90 [12], p. 3859–3862.
36. Sh. Zhang, S.-M. Lee, D.-H. Kim, H.-Y. Lee, T. R. Shrout. J. Am. Ceram. Soc. (2008), v. 91 [2], p. 683-686.

ТУШЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ В НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА ИОНАМИ ГАЛОГЕНОВ И КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА

Брюханов В.В.¹, Тихомирова Н.С.², Цибульников А.В.², Слежкин В.А.²

¹*Балтийский федеральный университет имени И.Канта, Россия, 236041, г.Калининград, ул.А.Невского, 14, e-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru*

²*ФГБОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет», Россия, 236002, г.Калининград, Советский проспект, 1, e-mail: memorgold@mail.ru*

В настоящее время в литературе уделяется большое внимание изучению влияния наночастиц (НЧ) серебра на электронные состояния органических молекул и биологические объекты. Эффективность воздействия НЧ серебра и золота на электронные состояния молекул определяется процессами резонансного переноса плазмонной энергии от металлических частиц [1]. Кроме того, благодаря своим антисептическим и антимикробным свойствам, НЧ серебра широко применяются в биомедицине [2].

Основной проблемой применения и использования локальных электромагнитных полей поверхностных плазмонов является их эффективная генерация и использование в определенных целях, перечисленных выше. Поэтому представляло интерес исследовать спектральные свойства локальных поверхностных плазмонов (ЛПП), генерируемых в наночастицах различной физико-химической природы. В предлагаемом исследовании была изучена деградация оптического поглощения ЛПП цитратных НЧ серебра и абляционных НЧ серебра (полученных методом фемтосекундной лазерной абляции [3]) в водных растворах и в пленках поливинилового спирта (ПВС) солями KI, KBr, KCl, ионами Fe⁺² и Fe⁺³.

На рисунке 1 показано уменьшение оптической плотности поглощения ЛПП наночастиц цитратного серебра при увеличении концентрации соли KI в водном растворе.

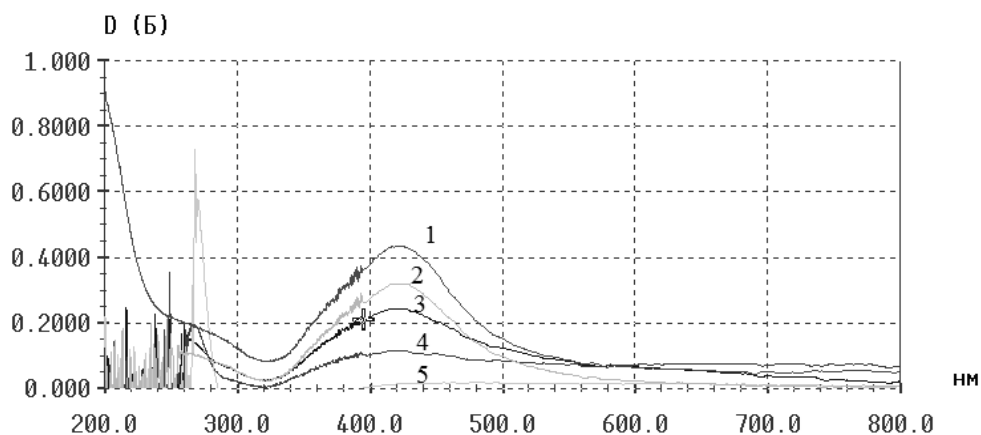


Рис.1. Взаимодействие наночастиц цитратного золя серебра ($R_{\text{НЧ Ag}}=19\text{ нм}$) с солью KI: 1- НЧ Ag без тушителя, 2-НЧ Ag + KI ($C=0,005$ моль/л), 3-НЧ Ag KI ($C=0,05$ моль/л), 4- НЧ Ag + KI ($C=0,1$ моль/л), 5- НЧ Ag + KI ($C=0,5$ моль/л)

Аналогичные результаты получены для других тушителей в воде и пленках ПВС. В работе проанализирована скорость тушения ЛПП от концентрации тушителей в растворе и пленках. Установлено, что тушение происходит по экспоненциальному закону и подчиняется формуле обменно-резонансного взаимодействия Ф.Перрена:

$$\frac{D_0}{D} = \exp(-\nu C_a) \quad (1)$$

где D и D_0 – оптические плотности растворов при наличии концентрации тушителя C_a и без нее; ν – объем сферы мгновенного тушения с радиусом сферы тушения R . Из наклона кривых в полулогарифмическом масштабе были вычислены радиусы тушения R , которые внесены в таблицу 1.

Таблица 1.

Наночастицы	KI	R, нм	K_{ex}^{KI} $, \text{с}^{-1}$	KBr	R, нм	K_{ex}^{KBr} $, \text{с}^{-1}$	KCL	R, нм	K_{ex}^{KCl} $, \text{с}^{-1}$
Золь $R_{\text{Ag}}=32$ нм	$\nu=69$ л/моль	2,91	$2,83 \cdot 10^7$	$\nu=24,4$ л/моль	2,25	$3,29 \cdot 10^{10}$	$\nu=15,2$ л/моль	1,82	$3,27 \cdot 10^{12}$
Золь $R_{\text{Ag}}=19$ нм	$\nu=58$ л/моль	2,77	$1,26 \cdot 10^8$	$\nu=4,55$ л/моль	1,22	$2,0 \cdot 10^{15}$	$\nu=5,4$ л/моль	1,29	$9,45 \cdot 10^{14}$
Абляционные НЧ $R_{\text{Ag}}=35$ нм	$\nu=14$ л/моль	1,77	$5,57 \cdot 10^{12}$	-	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы:

Наночастицы	Fe^{+3}	R, нм	$K_{ex}^{\text{Fe}+3}$, с^{-1}	Fe^{+2}	R, нм	$K_{ex}^{\text{Fe}+2}$, с^{-1}
Золь $R_{Ag}=32$ нм	$v=15,9 \cdot 10^2$ л/моль	8,5	-	$v=4,2 \cdot 10^2$ л/моль	7,96	-
Золь $R_{Ag}=19$ нм	$v=26,98 \cdot 10^2$ л/моль	10,2	-	$v=5,0 \cdot 10^2$ л/моль	5,79	-
Абляционные НЧ $R_{Ag}=35$ нм	$v=36,5 \cdot 10^2$ л/моль	11,3	-	-	-	-

Формула обменно-резонансного тушения Ф. Перрена (1) позволяет применить формулу Инокути-Хироямы для определения константы обменно-резонансного переноса энергии:

$$K_{ex}^{Gal} = \frac{1}{\tau_o^{npl}} \exp\left(\frac{2R_0}{L} - \frac{R_i}{R_0}\right) \quad (2)$$

где: τ_o^{npl} – время жизни поверхностных локальных плазмонов $\approx 10^{-14}$ с; R_0 – среднее расстояние обменно-резонансного переноса энергии $\approx 1,5$ нм [4]; L – величина боровского радиуса $\approx 0,187$ нм. В таблице приведены константы тушения ППЛ наночастиц цитратного серебра и наночастиц абляционного серебра. Из таблицы видно, что при переходе от ионов йода к ионам хлора происходит уменьшение сферы тушения v и уменьшение радиуса тушения R_i с одновременным увеличением константы тушения ионами галогенов K_{ex}^{Gal} интенсивности поглощения ППЛ НЧ серебра. При этом следует отметить, что наибольшему тушению подвержены ППЛ абляционных НЧ серебра. Можно предположить, что важное значение имеет отсутствие у этого типа наночастиц оболочки цитратного золя (размер оболочки $\approx 0,75$ нм). Эксперименты по изучению дезактивации ППЛ наночастиц цитратного серебра в пленках ПВС по тушению солью KI дали следующие результаты: $v = 1,12$ л/моль; радиус тушения составляет $R_i \approx 0,82$ нм; $K_{ex}^{Gal} = 7,31 \cdot 10^9 \text{с}^{-1}$. Эти данные по своим значениям близки к данным по влиянию ионов йода на ППЛ в воде. При этом интересно заметить, что радиус тушения примерно равен размеру цитратной оболочки наночастицы серебра на основании чего можно предположить, что в данном случае образуются контактные комплексы ионов йода и наночастицы. Однако такое

предположение противоречит другим экспериментальным данным настоящей работы. Было установлено, что заряд НЧ цитратного серебра в целом отрицателен. Данные эксперименты будут опубликованы позднее. Здесь также следует отметить, что проведенные эксперименты с тушителями, где катионом был катион Li^+ , ионами йода и брома, влияние природы катиона не обнаружено.

В схему обменно-резонансного переноса энергии не укладываются данные по тушению ППЛ двух- и трех- зарядными катионов железа (см. «продолжение таблицы»). Вычисления показывают, что радиус тушения становится очень большим, по сравнению с обменно-резонансными взаимодействиями [4], и применение формулы Инокути-Хироямы дает очень малые значения констант тушения. Таким образом, можно предположить, что обменно-резонансный механизм переноса энергии с ППЛ на ионы и катионы тушителей не является доминирующим. В работе был рассмотрен альтернативный механизм тушения ППЛ, генерируемых на поверхности наночастиц серебра, по механизму переноса электрона. Однако, энергия сродства к электрону ионов галогенов ($\text{I}^- \approx 290$, $\text{Br}^- \approx 325$, $\text{Cl}^- \approx 348,7$ кДж/моль) не коррелирует с константами тушения ионами ППЛ наночастиц серебра. Применение формулы Маркуса для обменного процесса электронами также оказалась неприменимой для объяснения зависимости константы тушения от электронного строения атомов галогенов и катионов железа. Отсутствует также корреляция с эффектом внешнего тяжелого атома галогенов по аналогичному тушению флуоресценции молекул люминофоров. Действительно, согласно расчетам спин-орбитальных факторов [5], отношение

$\left(\frac{\xi_{\text{Гал}}}{\xi_{\text{Cl}}} \right)^2 = \text{Cl}:\text{Br}:\text{I} = 1:17,56:74,31$. Сравнение данных отношений с константами тушения показывает отсутствие корреляции.

Обнаруженное тушение ППЛ катионами и ионами галогенов и металлов, по-видимому, представляет собой смешанный механизм взаимодействия атомов и поверхностных плазмонов, который обсуждается авторами в ряде статей, например [6].

Литература

1. Sarid D., Challener W. Modern introduction to surface plasmons: theory, mathematical modeling and applications. N. Y.: Cambridge University Press, 2010. 371 p.
2. Хлебцов Б.Н. Плазмонно-резонансные наночастицы для биомедицинских приложений // Автореф. докт. дис. Саратов: СГУ, 2010. 48 с.
3. Боркунов Р.Ю., Брюханов В.В. Фемтосекундная абляция наночастиц меди и серебра в воде // Известия КГТУ. 2013. № 31. С. 11–17.
4. Ермолаев В.Л., Е.Н.Бодунов, Е.Б.Свешникова, Т.А. Шахвердов. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. — Л.: Наука, 1977. — 238 с.
5. Мак-Глинн С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния / С. Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. - М., -1972. - 448 с.
6. Nikitenkov N.N. Plasmon model used to describe the excitation of secondary atoms in the ion sputtering process (comparison with electron-exchange models)/ Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques.2008. Vol. 2, No. 5 p.785-787.

ИЗМЕНЕНИЯ ДЛЯ КОГЕРЕНТНОГО ПОТОКА ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ГЕТЕРОГЕННОЙ ПЛАЗМОЙ

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

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

Аннотация: Проанализированы работы связанные с получением вынужденного излучения, за счет взаимодействия лазерного перестраиваемого света с гетерогенной плазмой в которых термически синтезируются металлуглеродные наноматериалы и показано что в условиях ВРС-спектроскопии может наблюдаться Бозе-конденсация на лазерных фотонах.

Ключевые слова: Гетерогенная плазма с термически синтезируемыми наноструктурами, генерационные спектры интенсивность спектрального излучения. перестраиваемый по частоте лазер

Раньше проводились исследования спектров поглощения паров щелочных металлов и слабо возбужденных нейтральных газов с использованием метода внутрирезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС). Эти исследования были посвящены изучению особенностей эффекта конденсации спектра (КС) перестраиваемого лазерного излучения, который сопровождался возникновением аномально высокого усиления спектральной интенсивности фрагментов широкополосного потока излучения в районе локализации линий поглощения изучаемых плазменных объектов. В [1-5] приведены результаты наблюдавшегося эффекта КС, обусловленного наличием в резонаторе внутрирезонаторного лазерного спектроанализатора гетерогенной плазмы, содержащей металлуглеродные наноматериалы - нанотрубки и (или) фуллерены - термически синтезируемые в ней. В [6-8] отмечено, что в таких средах наличие металлических легирующих добавок оказывает влияние на характеристики углеродных соединений в зависимости от изменения внешних условий, в которых они находятся (или эксплуатируются). Поэтому представляет интерес их эксплуатация в разных условиях. Для их получения использовались плазменные генераторы – сильноточная углеродная дуга или светоэрозионный

гетерогенный плазменный факел, возникающий при облучении металлуглеродных мишеней интенсивным потоком лазерного лучения ($\lambda \sim 1,06$ мкм). В гетерогенной плазме фотоэрозионного факела, в результате термического синтеза образовывались металлуглеродные наноматериалы, а их взаимодействие со световым потоком перестраиваемого широкополосного лазера, приводило к интересным оптическим явлениям. Так впервые наблюдалось возникновение эффекта КС, выразившегося в усилении спектральной интенсивности (на порядки) в районе локализации линий поглощения плазменного объекта [1-5]. Кроме изменения спектральной интенсивности, за счет образования в гетерогенной плазме фуллереновых молекул C_{60} , к аналогичному изменению спектральной интенсивности, приводили добавки в гетерогенную плазму атомов церия [5] (и других легирующих редкоземельных металлов). Это позволило предположить, что термически синтезируемые в гетерогенной плазме фуллереновые (или металлфуллереновые) добавки позволяют использовать эффект КС для изучения динамических особенностей генерационных спектров широкополосного когерентного излучения и влиять на эффективность спектрального преобразования интенсивности лазерного излучения [5,9,10]. Характеристики гетерогенной плазмы: концентрация атомов и ионов, а так же их температура, могут меняться в широких пределах - что позволяло использовать выбранную модель углеродной гетерогенной плазмы для проведения исследований в широком диапазоне изменений спектральной интенсивности. Это может позволить проследить за основными этапами возникновения эффекта КС и другими динамическими особенностями потока широкополосного лазерного излучения после (при) его взаимодействия с плазменным гетерогенным объектом, в котором могли образовываться (термически синтезироваться) наноматериалы: фуллерены и (или) металлуглеродные нанотрубки (МУНТ).

Все эти доводы послужили причиной для изучения особенностей генерационных спектров лазерного перестраиваемого излучения, в разных экспериментальных условиях, осуществленных при их проведении. В [9] приведены предварительные результаты изучения возникновения изменений спектральной интенсивности генерационных спектров

перестраиваемого широкополосного лазера, выполняющего функции ВРЛ-спектроанализатора, в резонатор которого помещался светозрозионный факел гетерогенной плазмы, возникающий при облучении металлуглеродной мишени интенсивным потоком лазерного излучения ($\lambda \sim 1,06$ мкм).

Гетерогенная плазма возникала в результате облучения интенсивным потоком неодимового лазерного излучения углеродных мишеней, легированных атомами церия (или другими редкоземельными металлическими добавками). Используемый, для проведения экспериментов неодимовый лазер мог работать: в свободном, частотно-периодическом и квазинепрерывном режимах генерации (см. рис.1). Это позволяло изучать особенности фиксируемых генерационных спектров перестраиваемого потока излучения за счет влияния гетерогенной плазмы, возникающей в разных экспериментальных условиях (фиксируемые в разные временные отрезки времени). Факел светозрозионной гетерогенной плазмы, распространялся перпендикулярно оптической оси резонатора ВРЛ-спектроанализатора, перестраиваемый по частоте поток излучения которого взаимодействовал с плазменным факелом гетерогенной плазмы, возникающий в условиях проводимого эксперимента. Резонатор ВРЛ-спектроанализатора, длиной ~ 50 см образован двумя сферическими зеркалами со спектральным коэффициентом отражения $R \sim 100\%$ и имел конфокальную конфигурацию. Лазерная среда (кристалл гадолиний-галлиевый скандиевый гранат - GSGG:Cr^{+3} с размерами ($\varnothing 6 \times 65$ мм) помещенная в кварцевый осветитель (с посеребренными стенками) возбуждалась светом импульсной ксеноновой лампы и генерировала «гладкий» импульс излучения с энергией потока $E < 50$ мДж и длительностью $\tau \leq 150$ мкс.

Используемый неодимовый лазер обладал характеристиками потока излучения: энергия для свободного и квазинепрерывного режимов $E \leq 30$ Дж и $\tau \leq 1.3$ мс, для частотно-периодического режима $E \leq 15$ Дж и $\tau \leq 0,8$ мс. Приведенная мощность излучения на поверхности мишени могла увеличиваться за счет фокусировки светового потока в 20-250 раз и сопровождалась образованием факела гетерогенной плазмы в резонаторе врл-спектроанализатора, в котором термически синтезировались наноматериалы [10]. При

регистрации динамической картины генерационных спектров (для фиксации эффекта КС) использовался метод «временных срезов» [10], регистрирующий динамику генерационного спектра излучения перестраиваемого лазера, взаимодействующего с гетерогенной плазмой, в разные (выбранные) моменты времени. При этом регистрировались основные характеристики потока излучения перестраиваемого лазера: энергия, длительность и динамика генерационных спектров. Энергия излучения перестраиваемого лазера при возникновении эффекта КС уменьшалась не более чем на порядок, а пиковая мощность генерационного импульса излучения возрастала на порядки. Генерационный спектр потока излучения перестраиваемого лазера, за счет термического синтеза в гетерогенной плазме МУНТ и (или) фуллеренов C_{60} претерпевал изменения. Широкополосный спектр лазерного излучения трансформировался в высокоинтенсивные линии (одну или несколько) в виде спектрального «канта» с полушириной отдельной линии $\Delta\lambda \sim 10^{-1}-10^{-3}$ нм. В режиме «полной конденсации спектра излучения» [10] генерационный спектр преобразовывался в отдельную интенсивную линию (в нем пиковая мощность возрастала на порядки). Таким образом, гетерогенная плазма при термическом синтезе в ней фуллеренов или МУНТ проявляла дисперсионные и фототропные свойства. Наиболее ярко это выражалось при легировании гетерогенной плазмы атомами редкоземельных металлов и образовании в ней (в результате термического синтеза) наночастиц МУНТ [5,9. 10].

На рис.2 показаны изменения генерационных спектров при взаимодействии лазерного перестраиваемого излучения с факелом гетерогенной плазмы, возникающей при облучении используемых мишеней интенсивным потоком неодимового лазера работающего в разных режимах (рис.1). Так для частотно-периодического режима неодимового лазера (рис.2, фрагменты 24-30) при увеличении пиковой мощности излучения на облучаемой мишени (за счет изменения скважности импульсов генерации неодимового лазера) при помещении в его резонатор модулятора из щелочногаллоидного кристалла $LiF:F_2^-$, что приводило к смещению линий КС в длинноволновую область спектра (рис.2, фрагменты 26-29). Рост пиковой мощности излучения неодимового лазера на мишени

приводил к изменению положения линий КС - они смещались в длинноволновую область.

При облучении углеродных мишеней (легированных церием) излучением неодимового лазера, работающего в квазинепрерывном режиме (характеристики плазменного факела гетерогенной плазмы становились «квазипостоянными»). Температура, концентрация ионов, электронов и их взаимодействие (за счет столкновений), видимо, меняются незначительно (рис.2, фрагменты 32-35) во время взаимодействия мишени с потоком излучения неодимового лазера. При этом фиксируется только одна высокоинтенсивная линия КС, но ее полуширина менялась во времени. Для уточнения границ плазменного слоя, в котором наблюдается появление особенностей генерационного спектра широкополосного перестраиваемого излучения КС, использовалась методика «временных срезов» [5,9,10]. Она позволяла определить границы возникновения плазменного слоя (~70-100мкс, через интервалы 10-25мкс для каждого измерения), что позволяло фиксировать спектральные особенности в областях возникновения высокоинтенсивных зон перестраиваемого потока излучения при его взаимодействии с гетерогенной плазмой с синтезируемыми в ней частицами МУНТ. Для нее же (с использованием интерферометра) определены концентрации электронов – от $3 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ до $2 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

В [9] установлена зависимость возникновения и характер появления линий КС в зависимости от химсостава используемых мишеней – для чистого углерода за счет термического синтеза в плазме фуллеренов C_{60} (рис.2, фрагменты 2-9) и для углерода легированного церием - за счет синтеза в плазме частичек МУНТ (рис.2, фрагменты 11-35). Линии КС фиксировались для углерода легированного церием для всех используемых режимов работы неодимового лазера, но их появление наблюдалось в разных областях спектра. Появление атомов металла синтезируемых в стенках МУНТ приводило к росту интенсивности излучения, на что ссылались еще авторы работ [6-8], в то время как использование чисто углеродных мишеней позволяло наблюдать слабые линии КС в сопровождении узких линий - спектральные «сателлиты». В этом случае, видимо, образуются фуллерены, термически синтезируемые, только из атомов углерода.

В предлагаемой работе определены и уточнены основные факторы, характеризующие влияние гетерогенной плазмы, с термически синтезируемыми в ней металлуглеродными наноматериалами на возникновение и изменение спектральной интенсивности генерационных импульсов когерентного излучения. Это происходило за счет использования легирующих добавок атомов металла, оказывающих влияние на изменение интенсивности генерационного спектра обусловленного синтезируемыми в гетерогенной плазме частицами МУНТ.

Последнее представляет интерес для понимания механизма Бозе – конденсации [13,14] для лазерных фотонов, изучаемых с помощью метода ВРЛС в гетерогенной плазме, в которой термически синтезируются наночастички МУНТ [11,13]. Проведенные исследования и высказанные предположения подтвердились при аналогичном изучении спектральных особенностей динамики спектров перестраиваемого излучения в результате его взаимодействия с гетерогенной плазмой, полученных в других спектральных интервалах и с другими перестраиваемыми лазерными источниками излучения, где главенствующую роль так же играли добавки редкоземельных атомов, термически синтезируемых в стенке МУНТ [1-5, 9,10,12].

Кроме изменения динамики импульсов генерации [10], наблюдался режим когерентного сверхизлучения Дике [11,12], регистрировалось вынужденное излучение от МУНТ [10,12], зафиксировано новое явление – Бозе конденсация [13] лазерных фотонов - которое могло быть аналогом эффекта КС для перестраиваемого лазерного излучения, возникающего при облучении металлуглеродных наноструктур, синтезируемых в гетерогенной плазме [9,10,12].

Полученные экспериментальные результаты позволяют предположить, что проведенные исследования могут служить заделом для разработки и создания нового класса лазерно - активных сред. Еще существуют вопросы, связанные с данной проблематикой, но углубленное изучение факторов влияющих на взаимодействия гетерогенной плазмы с перестраиваемым лазерным излучением позволят установить условия для появления новых лазерно - активных сред (металлуглеродных наноструктур) – и с их помощью расширить области практического применения

лазерных источников излучения. Изучение особенностей Бозе-конденсации с участием лазерных фотонов и металлуглеродными наноматериалами синтезируемых в гетерогенной плазме (помещенных в резонатор ВРЛ-спектроанализатора) приведено в тексте статьи, чему посвящена вторая часть предлагаемого материала статьи.

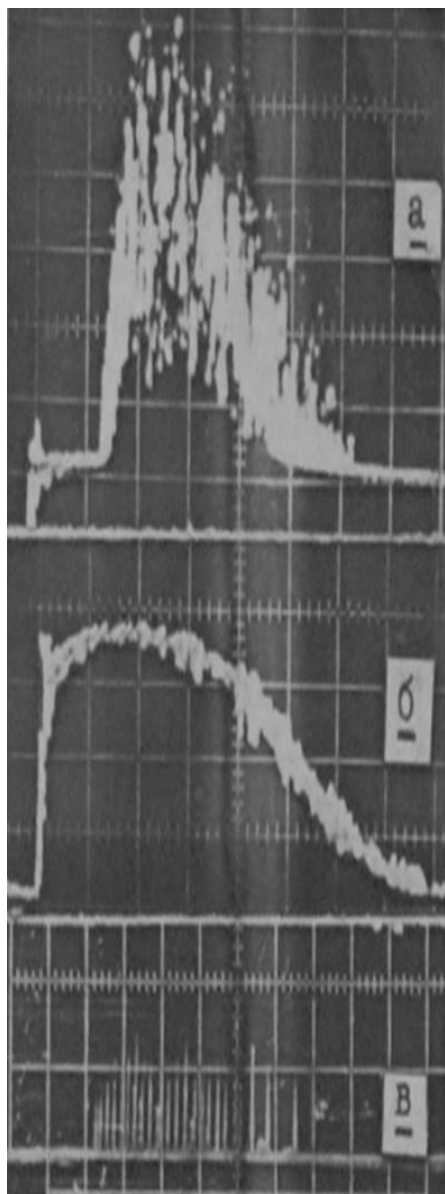
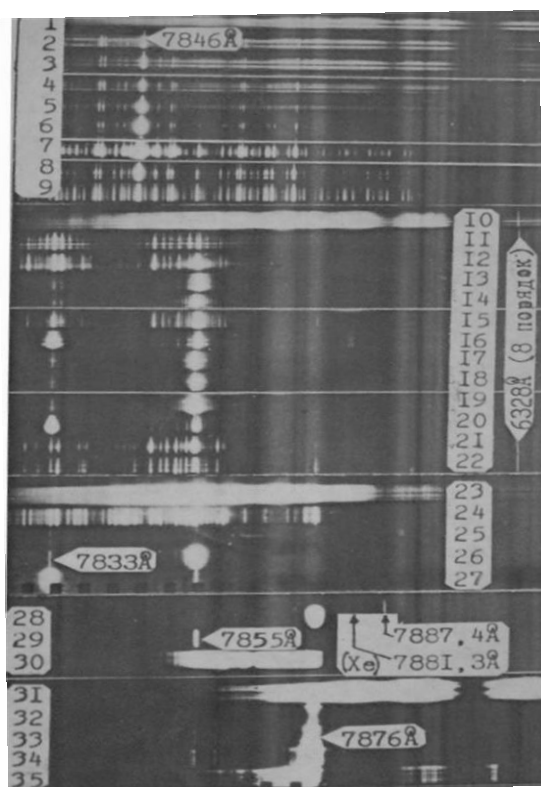


Рис.1. Импульсы излучения неодимового лазера для: а- свободного (200мкс/дел), -квазинепрерывного (100мкс/дел), в-частотно-периодического (50мкс/дел) режимов генерации

Рис.2. Генерационные спектры широкополосного излучения лазера взаимодействующего с гетерогенной плазмой, в которой термически синтезируются МУНТ (фрагменты 11-35) фуллерены C_{60} (фрагменты 2-9), фрагменты 1,10,23,31 – исходные спектры излучения



Изучению особенностей эффекта КС с лазерными фотонами и наноматериалами синтезируемыми в гетерогенной плазме и помещенные в резонатор ВРЛ-спектроанализатора посвящена вторая часть статьи, в которой рассмотрены особенности конденсации лазерных фотонов с участием металлуглеродных

наноструктур синтезируемых в гетерогенной плазме – это явление называют в н/т литературе БОЗЕ-конденсацией на лазерных фотонах [14].

Бозе-конденсация на лазерных фотонах при участии углеродных нанотрубок

Проведение исследований связанных с получением Бозе-Энштейновского конденсата – БЭК [15] (новое агрегатное состояние материи, синтезируемое при сверхнизких температурах) вызвало появление интересных экспериментальных исследований вещества в конденсированном состоянии. Это новое (пятое) фазовое состояние вещества открывает пути для получения сред в новых агрегатных состояниях, перспективных технологий, создание измерительной аппаратуры с новыми функциональными характеристиками и экспериментальными возможностями. Специфические требования для проведения экспериментальных исследований БЭК состояния (не высокая концентрация атомов в изучаемой среде, сверхнизкие температуры и обеспечение глубокого вакуума в магнитооптической кювете, в которой ведутся исследования сред и др.) осложняют эксперименты и требуют привлечения больших финансовых затрат для их проведения. Такие эксперименты ведутся недавно ($\leq 15-20$ лет), еще не накоплен опыт для проведения такого рода исследований, хотя они и открывают перспективы теоретического и практического значения для разных задач. Это новое физическое состояние материи, называемое Бозе-состоянием, наблюдалось физиками в последнее десятилетие с привлечением атомов подчиняющихся статистике Бозе-Энштейна и имеющие характерные свойства.

Анализ физических основ этого явления и известные экспериментальные исследования позволят, со временем, выработать требования и найти приемлемые условия для экспериментального изучения этой задачи. Было бы интересным нахождение «более мягких условий» для проведения экспериментальных исследований БЭК состояния материи. 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 достаточно стремительно, если в первых опытах число используемых атомных сред насчитывало единицы химэлементов (в основном, это щелочные металлы), то скоро их количество возможно возрастет. Интересным и неожиданным стало появление экспериментального исследования БЭК состояния с участием лазерного фотонного конденсата [14], реализацию которого физики-теоретики отвергали (по целому ряду причин). Тем не менее, исследователи из Боннского университета попытались показать, что это не совсем так. Их экспериментальные опыты с получением фотонного лазерного конденсата, выполненные в 2010 году, были опубликованы в журнале NATURE [14]. В этой работе приведены данные экспериментального изучения БЭК состояния выполненного с привлечением лазерных фотонов и раствора органического красителя R6G используемого в качестве хладагента. Авторы этой работы попробовали показать, что существенной разницы нет, для сред, состоящих из атомов или фотонов при получении БЭК-состояния. Коренное отличие заключается в том, что температура, при которой достигается БЭК состояние для фотонов, не требует привлечения сверхнизких температур и вакуумированных магнитооптических кювет, а может фиксироваться при комнатной температуре. Это новое физическое явление, видимо в будущем, станет предметом для более тщательного, теоретического и практического (экспериментального) изучения.

С появлением работ по изучению материи в БЭК состоянии стали публиковаться близкие (или дополняющие) по смыслу, с обсуждаемой проблемой, работы. Так в [17] предпринята попытка обосновать эксперименты с использованием поляритонов для объяснения механизма возникновения БЭК состояния в условиях ВРЛ-спектроскопии. Появляются работы учитывающие влияние состояния (квазисостояния) 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 углеродных металлофуллуренов термически синтезируемых в гетерогенной плазме [10]. В работах [10,12,19,20], 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 получено когерентное вынужденное излучение [10,19,20]. Показана возможность осуществления новых прикладных и функциональных возможностей лазерной аппаратуры с помощью высокоразрешающих зондовых микроскопов и ВРЛ-спектроанализаторов [10,19,20]. Полученные в этих работах результаты 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.

Во всем мире (в частности и в России) уже несколько десятилетий проводились многочисленные исследования, связанные с конденсацией спектра излучения перестраиваемых широкополосных лазеров, работающих в условиях ВРЛС [10,21] связанных с анализом газов и гетерогенных плазменных сред чему посвящена начальная часть этой работы. В качестве изучаемых объектов, как правило, использовалась слабо ионизированная среда с привлечением легирующих добавок атомов металла (натрий, цезий и др.). Экспериментальные исследования проводились на плазменных объектах (гетерогенная плазма, в которой атомы металла переводились в слабо возбужденное состояние) размещенных в резонатор ВРЛ-спектроанализатора. Для проведения экспериментов использовалась своеобразная геометрия сферических зеркал резонаторов и лазерноактивных сред с широкой однородно уширенной полосой люминесции. Это исключало возможность возникновения паразитной интерференции на внешних гранях оптических элементов, находящихся в оптическом тракте лазерного резонатора и внесение искажений при изучении интенсивности генерационных спектров.

Исследование фотонного БЭК [14], во многом перекликается с вопросами изучения газов и гетерогенной плазмы в условиях ВРЛ-спектроскопии. В такой плазме термически синтезируются металлуглеродные наноматериалы, которые могут иметь перспективы для практических (например, лазерных) приложений.

Попытаемся проанализировать и сравнить особенности экспериментов [21] с условиями реализации фотонного БЭК состояния [14], осуществленного в Боннском университете. Для проведения экспериментов использована установка, блок-схема которой изображена на рис.3, а на рис.3а приведен фрагмент взаимодействия широкополосного лазерного потока излучения с металлоглеродной наносредой, термически синтезируемой в гетерогенной плазме [10]. Качественно сравним условия, использованные в осуществленных опытах и оптические элементы для проведения экспериментов, связанные с получением фотонного БЭК состояния [14] в лабораторных условиях при комнатной температуре и осуществленными опытами с гетерогенной плазмой (и наносредами в ней), помещенных в резонатор ВРЛ-спектроанализатора [21].

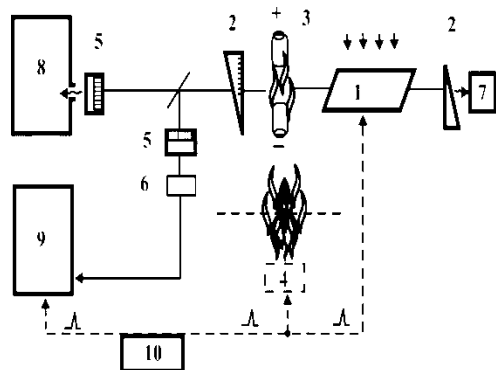


Рис.3.Блок-схема установки: 1,2-элементы перестраиваемого лазера, 3,4-гетерогенная плазма с наноматериалами, 5-светофильтр, 6-фотоприемник, 7-юстировочный He-Ne лазер, 8-полихроматор, 9-осциллограф, 10-генератор парных импульсов.

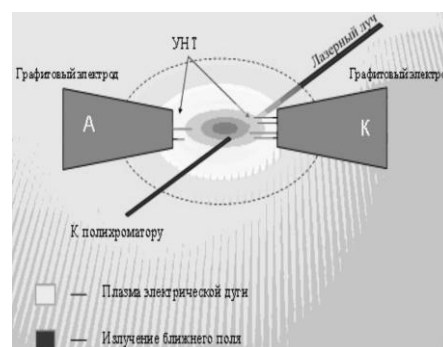


Рис.3а. Фрагмент взаимодействия потока широкополосного перестраиваемого излучения с гетерогенной плазмой в которой термически синтезируются МУНТ и фуллерены C_{60} .

Полученные на использованной установке экспериментальные данные во многом аналогичны результатам, приведенным в [14]. Отличие состоит лишь в том, что вместо раствора красителя использовались: кристалл гадолиний-скандий-галлиевого граната с ионами хрома (или другие лазерно-активные кристаллические среды [21]), позволяющие реализовать генерацию широкополосного излучения в разных спектральных интервалах. Конфигурация зеркал ($R \sim 0.5\text{ м}$) для используемых резонаторов была конфокальная (расстояние между зеркалами $\sim 0,5\text{ м}$). Между зеркалами устанавливались две диафрагмы (по обе стороны от

лазерного кристалла) с диаметром отверстия $\varnothing \leq 1-2$ мм, выделяющие одну или несколько близлежащих мод лазерного излучения для взаимодействия с гетерогенным плазменным объектом. Кроме диафрагм, установленных в резонаторе ВРЛ-спектроанализатора, в нем же осуществлялась процедура термического синтеза металлуглеродных нанотрубок (МУНТ) в гетерогенной плазме [10,19,20], линейные размеры, которых были соизмеримы с длиной волны падающего на них лазерного света. В выделенном объеме МУНТ осуществлялась локализованная концентрация фотонов, на что указывали авторы работы [14] как на одно из условий достижения фотонного БЭК состояния при комнатной температуре.

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. При необходимости эта полоса расширялась или смещалась по спектру за счет использования других зеркал резонатора с высокими спектральными коэффициентами отражения в областях спектра, задаваемых диапазоном излучения использованных перестраиваемых лазеров. Задние грани используемых 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 при регистрации спектров поглощения (или эмиссии) газовых или плазменных объектов. Лазерный квантрон, вместе с оптическими элементами и ксеноновой лампой накачки, охлаждался до комнатной температуры (или нагревался до $\sim 100^\circ\text{C}$ и выше) при использовании кристалла александрита, легированного ионами хрома, в качестве лазерной среды. Нагрев кристалла александрита увеличивал эффективность лазерной генерации и влиял на расширение спектральной полосы генерации. Для этого использовался термостат с проточным током хладагента и точной регулировкой температурного режима.

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 $L \sim 1.5 \text{ мкм}$ друг от друга. Это позволяло им «разредить» спектр лазерных мод излучения, выделить несколько (~ 7) продольных мод излучения и осуществить локальную концентрацию фотонов в выделенном объеме резонатора. Между зеркалами заливался раствор органического красителя Родамин 6G, молекулы которого возбуждались потоком излучения аргонового лазера ($P \leq 2.0 \text{ Вт}$). Тепловая энергия, выделяемая при взаимодействии лазерного потока излучения накачки с раствором красителя, для осуществления спектральной конверсии и преобразования излучения, из зеленой области в желтый интервал спектра, снижалась до комнатной при прокачке раствора красителя гидropомпой. Т.е. использовалась стандартная схема преобразования света лазера накачки для получения перестраиваемого спектра излучения на органических красителях, растворенных в этиленгликоле или другой жидкостной матрице.

В проведенных экспериментах [21], использовалась система регистрации, позволяющая фиксировать энергию 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 $D \sim 0.01\text{-}1 \text{ нм/мм}$). Система измерений характеристик световых потоков, подключенных к ПК и другим средствам индикации лазерного излучения, регистрировала все изменения характеристик световых потоков. При взаимодействии потока перестраиваемого излучения с гетерогенной плазмой, которая участвовала в процессе термического синтеза металлуглеродных нанотрубок - МУНТ, появление которых в резонаторе ВРЛ-спектроанализатора 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 когерентного лазерного сверхизлучения Дике [11]. Наблюдалось преобразование перестраиваемого лазерного потока излучения с возникновением условий для возникновения фотонного БЭК состояния [13], фиксировался нелинейный характер всех

наблюдаемых оптических явлений. На рис.4, приведены характерные изменения генерационных спектров при осуществлении диагностики гетерогенной плазмы, содержащей МУНТ и регистрируемых методом ВРЛ спектроскопии. Для сравнения результатов на рисунках 4 и 5 приведены фрагменты генерационных спектров полученные в настоящей работе и в [14].

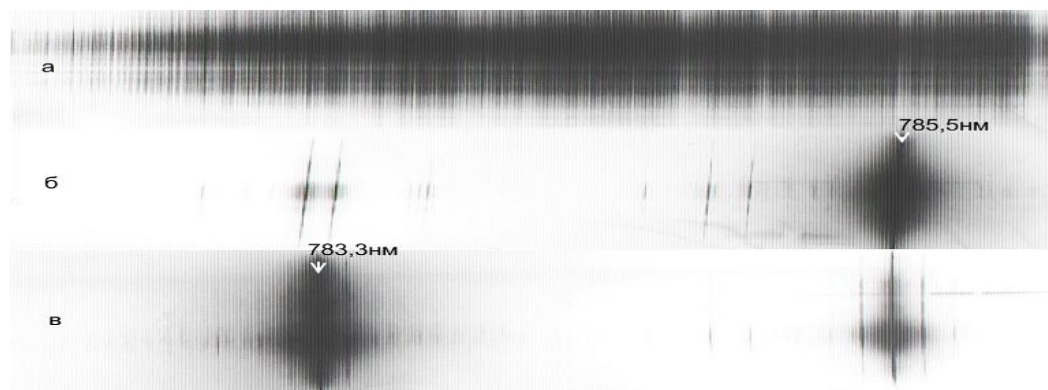


Рис.4 Изменение спектра генерации при возникновении БЭК состояния в условиях реализации ВРЛС (при изучении МУНТ в гетерогенной плазме): а–исходной спектр широкополосной генерации излучения, б и в спектры характеризующие изменение спектральной интенсивности излучения при возникновении условий для фотонного БЭК состояния для фотонов, которые характеризуют изменение спектральной интенсивности, которая анализировалась в начальной части этой

Фрагменты спектров на рис.4, 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. Результаты отображают итог изменения спектральной интенсивности, динамику потока импульсов и самих спектров излучения. На рис.5 приведены данные результатов [14] для лазерных фотонов характеризующих изменение интенсивности при наступлении фотонного БЭК состояния, полученные в других экспериментальных условиях.

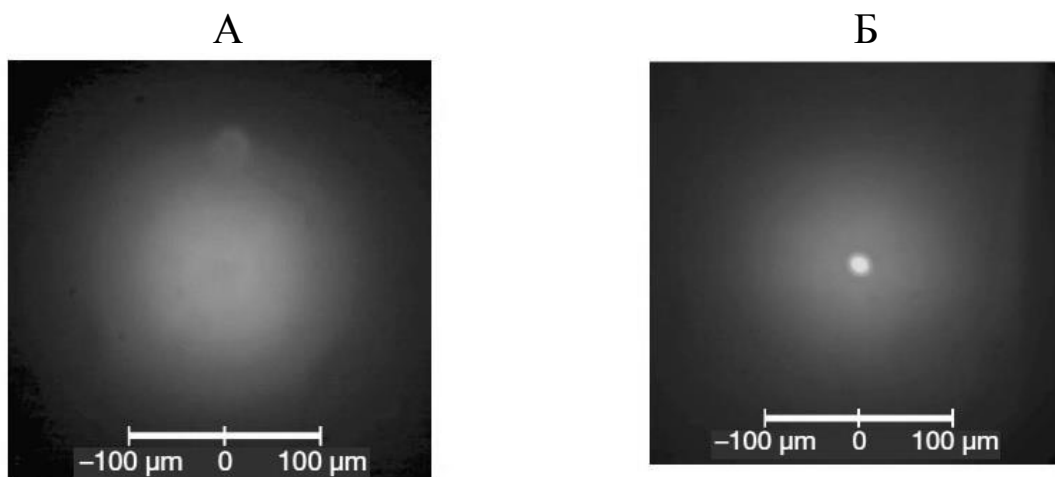


Рис.5. Изменение спектральной интенсивности потока лазерного излучения (вид с торца резонатора) при переходе через оптимальное значение концентрации фотонов (А→Б) в резонаторе, характеризующего условие возникновения БЭК состояния [14]

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 в лазерном резонаторе полученные в разных экспериментальных условиях. Т.обр., наблюдается формирование и изменение спектральной интенсивности в зависимости от зоны регистрации оптического сигнала из района ближнего поля (область, прилегающая к острию зонда сканирующего микроскопа [10] или из прилегающих к нему областей). Т.е. область между зондом высокоразрешающего микроскопа и металлоглеродной мишенью облучаемая потоком перестраиваемого лазерного излучения с однородно уширенным контуром усиления.

Эта зависимость фиксировалась скоростным фотоприемником соединенного с запоминающим осциллографом, установленных после высокоразрешающего полихроматора. Затем эта генерационная зависимость фотографировались, а полученные результаты обрабатывались.

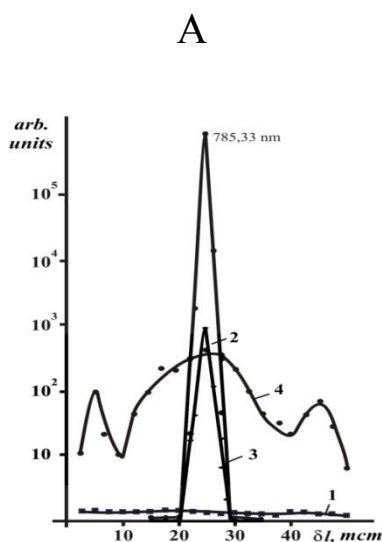


Рис.6А. Влияние изменения расстояния между острием зонда сканирующего микроскопа ближнего поля [10] и металлоглеродной мишенью на относительную интенсивность потока когерентного излучения: для исходного внешнего лазерного излучения-1, расстояние меньше Ферстеровской области-2, больше Ферстеровской области-4 и оптимальное расстояние между зондом и мишенью-3; δl -смещение фотоприемника (с апертурой ~ 1 мм) относительно выходного окна полихроматора, при регистрации сигнала спектральной интенсивности потока лазерного излучения при возникновении условий БЭК состояния для лазерных фотонов

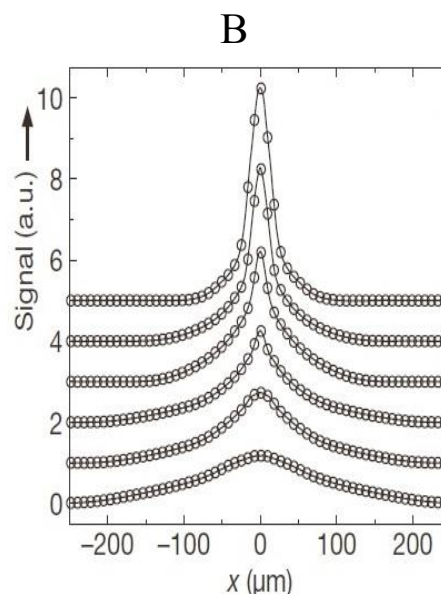


Рис.6В. Изменение спектральной интенсивности потока фотонов при наступлении БЭК состояния (фрагмент рисунка взят из работы [14])

Проведенный анализ известных работ и зафиксированные в этой работе данные позволяют высказать предположения, связанные с возникновением БЭК состояния для лазерных фотонов:

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 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 эффекты, возникающие при облучении лазерным широкополосным излучением гетерогенной плазмы легированной атомами металлов.
5. В работе [14] не приведены исчерпывающие характеристики излучения, характеризующие динамические и спектральные характеристики излучения в БЭК состоянии и возможные нелинейные проявления. Это могло бы расширить картину и интерпретацию наблюдаемых явлений.
6. Эти исследования позволят найти и выработать условия для создания нового класса лазерноактивных сред и их практического применения для разных задач.

Литература

1. Жариков Е.В. и др., «Лазерный спектроанализатор на основе кристалла ГСГГ:Cr⁺³» 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. Дубинский М.А. и др., «Получение квазинепрерывной генерации на KZnF₃:Cr⁺³», Квантовая электроника, т.13, N.12, с.1645 (1986)
4. Колеров А.Н., «Внутрирезонаторный спектроанализатор на LiF с ламповым возбуждением ЦО», Квантовая электроника, 15, N.9, с.1802, (1988).
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

17. Аверченко В.А. и др., // «Высокотемпературная БЭК поляритонов: Реализация в условиях ВРЛ накачки вещества», Квантовая электроника, т.36, N6,2006, с.532

18. Dicke R.H// Phys. Rev., 1954, v.93, p.99.

19. Колеров А.Н.// «Когерентное излучение от углеродных нанотрубок при их лазерном возбуждении» Наноинженерия, 2012, N12, с.54.

20. Колеров А.Н. // «Изучение проблем создания генераторов когерентного излучения на углеродных нанотрубках» Наноинженерия, 2013, N8, с.8.

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. 2000 г.

О ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННОГО ИЗЛУЧАТЕЛЯ ДЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЛИТОГРАФИИ

Аранчий С.М.¹, Крымский К.М.², Крымский М.И.^{1,2}, Рогалин В.Е.¹

¹ОАО «НЦЛСК «Астрофизика», Москва, Волоколамское ш. 95, Россия, v-rogalin@mail.ru

²ГОУ ВПО Московский физико-технический институт, 141700, Долгопрудный, Институтский пер., 9, Московская область, Россия.

Потребности бурно развивающейся микроэлектроники требуют уменьшения размеров интегральных схем при одновременном увеличении мощности и быстродействия. Проекционная рентгеновская фотолитография – основное на сегодняшний день направление развития технологии производства микросхем современного уровня. Этот процесс во многом определяется возможностями создания высокоэффективных многослойных рентгеновских зеркал диапазона 3...30 нм. В настоящее время, достигнут коэффициент отражения 60 – 70 % в диапазоне 10 – 15 нм с абсолютным теоретическим максимумом $\lambda = 13,4$ нм [1, 2]. На практике интегральный коэффициент отражения зеркал не превышает 30...35%, что вызывает необходимость создания мощных стабильно работающих источников излучения (в перспективе до 1 кВт и даже выше). Тем не менее, современная рентгеновская фотолитография развивается преимущественно в направлении использования именно этой длины волны. Под неё разрабатываются источники излучения, фоточувствительные материалы и другие компоненты технологии.

Сегодня, в качестве наиболее перспективного для фотолитографии источника мягкого рентгеновского излучения заданной мощности, рассматривается плазма оптического пробоя, создаваемая мощным лазерным излучением. Многочисленные экспериментальные и теоретические работы показали, что лучшие результаты в этом случае достигаются при использовании CO₂ – лазера, излучающего на $\lambda = 10,6$ мкм [3]. Эти лазеры давно и успешно применяются в различных областях науки и техники, подробно изучены, обладают КПД $\approx 10\%$. Проведённые эксперименты [4] показали, что в качестве материала мишени

наиболее предпочтительно использовать олово. Процесс происходит следующим образом. Капля олова диаметром 10 мкм испаряется при воздействии импульса малой энергии [5]. В результате образуется облако плазмы диаметром ≈ 300 мкм. Оно является объектом воздействия последующих импульсов излучения CO_2 -лазера со следующими параметрами:

- длительность импульса ~ 10 нс;
- частота повторения импульсов 57 кГц;
- интенсивность излучения I на плазменном образовании 10^{10} - 10^{11} Вт $\times$ см $^{-2}$.

Нагреваемое таким образом плазменное образование становится источником квазинепрерывного рентгеновского излучения с максимумом в области $\lambda=13,4$ нм при эффективности преобразования до 4% [4].

При приведённых выше параметрах мощность лазерного импульса W должна составить $\sim 10^7$ Вт при энергии в импульсе $E \approx 0,7$ Дж. Тогда средняя мощность лазерного излучения на мишени ≈ 35 кВт. С учётом возможных потерь в оптической схеме необходимая мощность лазера ≈ 40 кВт. Если удастся сжать первичное плазменное образование до диаметра ~ 200 мкм, то мощность необходимого лазерного источника снижается примерно вдвое. Для лазеров такой мощности узким местом становится выходное окно. Вывод излучения CO_2 – лазера обычно осуществляют через окно из CVD селенида цинка или монокристаллического KCl, но при таких лучевых нагрузках резко возрастает вероятность катастрофического разрушения окна, чреватого не только остановкой технологической операции, но и серьёзными повреждениями лазерного устройства и, в случае с ZnSe, возможным отравлением персонала и заражением помещения продуктами горения. Однако, в XXI веке в мощных CO_2 – лазерах стали активно применять окна из поликристаллического алмаза (ПА) [6]. Пластины ПА, получаемые химическим осаждением из газовой фазы (CVD – метод), прозрачны в широком диапазоне спектра и, благодаря высокой теплопроводности (в пять раз больше, чем у меди), способны выдерживать экстремально высокие лучевые нагрузки [6, 7].

Оценим параметры алмазного окна для рассматриваемого лазерного источника и технологические возможности его изготовления и последующей эксплуатации.

Для расчёта заложим предельно допустимую импульсную лучевую нагрузку - 10^7 Вт/см^2 [8, 9]. В этом случае, для обеспечения вывода излучения мощностью 20 кВт, площадь световой зоны окна должна составлять $\approx 3 \text{ см}^2$. Диаметр этой зоны составляет $\approx 2 \text{ см}$. Для 40 кВт-ного лазера, соответственно, площадь световой зоны окна $\approx 7 \text{ см}^2$, диаметр $\approx 3 \text{ см}$.

На длине волны 10,6 мкм коэффициент поглощения алмаза составляет $\approx 0,03 - 0,06 \text{ см}^{-1}$ [10]. Следует учесть, что при импульсном режиме воздействия коэффициент поглощения несколько превышает обычное значение. При этом в виде тепла в алмазном окне (с обычно применяемой толщиной 1,2 мм) лазера со средней мощностью 20 кВт будет выделяться порядка 60 – 140 Вт, а для 40 кВт-ного лазера, соответственно 120 – 280 Вт. Это тепло должно отводиться системой охлаждения. Существует два принципиально отличных способа охлаждения окна.

В первом случае окно жёстко запрессовывается в массивную, водоохлаждаемую медную оправу, что позволяет минимизировать диаметр весьма дорогого алмазного окна и обеспечить эффективный теплоотвод [11, 12]. Недостатком такой конструкции является возникновение в окне термоупругих напряжений, ухудшающих расходимость излучения и увеличивающих риск катастрофического разрушения окна. Однако, подобным образом обеспечивается работа алмазного окна диаметром 100 мм в гиротронах мегаваттной мощности [13]. Правда, следует учесть, что в миллиметровом диапазоне влиянием термоупругих напряжений на расходимость можно пренебречь.

Во втором случае [7] алмазная пластина свободно располагается на герметизирующей теплопроводящей (обычно из индия) прокладке. В этом случае диаметр пластины заметно превышает световой, что позволяет осуществлять теплосъём проточной водой не только с медных деталей оправы, но и непосредственно с поверхности алмаза. Таким образом, снижаются термоупругие напряжения, но возрастают размеры окна и, следовательно, его первоначальная стоимость.

Таким образом, показано, что для устойчивой работы CO_2 – лазера мощностью несколько десятков кВт необходимо использовать охлаждаемое окно из поликристаллического алмаза между активной средой и атмосферой.

Литература

1. D.-E. Kim, D.-H. Cha, S.-W. Lee, Optimized Structures of Multilayer Soft X-Ray Reflectors in the Spectral Range of 30 to 300 Å, Japanese Journal of Applied Physics, 1998, Vol. 37, p. 2728–2733.
2. Салащенко Н.Н., Исследования в области многослойной рентгеновской оптики в ИФМ РАН, Материалы всероссийского совещания «Рентгеновская оптика», 1998, Н. Новгород, с. 53-68.
3. K.M. Nowak, T. Ohta, T. Suganuma, J. Fujimoto, H. Mizoguchi, A. Sumitani, A. Endo, CO_2 laser drives extreme ultraviolet nanolithography – second life of mature laser technology, Opto–Electronics Review, 2013, 21(4), p. 345–354.
4. Uwe Stamm ; Imtiaz Ahmad ; Istvan Balogh ; H. Birner ; D. Bolshukhin, et al., High-power EUV lithography sources based on gas discharges and laser-produced plasmas, Proc. SPIE 5037, Emerging Lithographic Technologies VII, 119 (June 13, 2003); doi:10.1117/12.482676.
5. V.Y. Banine, K.N. Koshele, G.H.P.M. Swinkels, Physical processes in EUV sources for microlithography, J.Phys.D.App.Phys., 2011, 44 253001.
6. Рогалин В.Е., Аранчий С.М., Поликристаллические алмазы; новые перспективы силовой оптики и электроники, «Интеграл», 2012 г., №5 (67), с. 80 – 82.
7. В.Е. Рогалин, Е.Е. Ашкинази, А.Ф. Попович, В.Г. Ральченко, В.И. Конов, С.М. Аранчий, М.В. Рузин, С.А. Успенский, Стойкость алмазной оптики в луче мощного волоконного лазера, "Материалы электронной техники" №3, (2011), с. 41-44.
8. Рогалин В.Е., Прозрачные материалы для мощных импульсных CO_2 – лазеров, «Материалы электронной техники». 2013 г., №2, с. 11-18.
9. Аполлонов В.В., Васьковский Ю.М., Жаворонков М.И., Прохоров А.М., Ровинский Р.Е., Рогалин В.Е., Устинов Н.Д., Фирсов К.Н., Ценина И.С., Ямщиков В.А., Мощный

электроразрядный CO₂-лазер с добавками в смесь легкоионизируемых веществ, Квантовая электроника, 1985, 12, №1, 5-9.

10. А.Ю. Лукьянов, В.Г. Ральченко, А.В. Хомич, Е.В. Сердцев, П.В. Волков, А.В. Савельев, В.И. Конов, Измерение оптического поглощения пластин поликристаллического CVD-алмаза фазовым фотометрическим методом на длине волны 10,6 мкм, Квантовая электроника, 2008, 38, №12, с. 1171-1178

11. C.J. Brierley, C.M. Beck, G.R. Kennedy, J. Metcalfe, D. Wheatey, The potential of CVD diamond as a replacement to ZnSe in CO₂ laser optics, Diamond Related Materials, 8, (1999), p. 1759 – 1764

12. A. M. Bennett, E. Anoikin, CVD diamond for high power laser applications, Proc. of SPIE (2013), v. 8603, 860307, 1-10.

13. K.Sakamoto, Diamond window and its application to, iter gyrotron iter eda newsletter, vol. 8, no. 1, 1999.

ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДИФРАКЦИИ И УГЛОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СКАНИРУЕМОГО ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ В АКУСТООПТИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКЕ НА ОСНОВЕ АНИЗОТРОПНОЙ ДИФРАКЦИИ В КРИСТАЛЛЕ ПАРАТЕЛЛУРИТА

М.А. Талалаев, В.Л. Евстигнеев, А.С. Гук., М.А. Казарян

Акустооптические дефлекторы (АОД), как средство управления угловым положением лазерного луча, находят сегодня широкое применение в самых разных областях науки и техники, от воздействия на микро-объекты, например, в генной инженерии, до наведения и удержания излучения на сопровождаемых удаленных объектах в лазерной локации. Это обусловлено их высоким быстродействием и возможностью работы в режиме «свободной выборки», т.е. возможностью установки произвольных углов в пределах диапазона сканирования.

Относительно небольшой угол ($\pm 1,5^0$) поля зрения АОД, в котором эффективность перекачки энергии в управляемый порядок остается достаточно высокой, не является препятствием их использования для работы в широких углах за счет комбинирования с другими сканирующими устройствами, например гальваносканерами, как было показано ранее [1].

Одним из важных факторов, влияющих на предельные характеристики АОД в реальных приборах, например в локаторах, работающих на открытом воздухе в разнообразных климатических условиях, является уход центральной частоты сканирования от температуры [2].

В данной работе проведены расчеты температурной угловой стабильности сканируемого лазерного пучка и зависимости эффективности дифракции в акустооптической ячейке на основе анизотропной дифракции в кристалле парателлурита. Расчеты произведены для фиксированных длин волн в спектральном диапазоне 0,520 – 1,064 мкм.

Общая конструкция ячеек показана на рисунке 1. Угол A выбирается таким образом, чтобы падающий и дифрагированный луч на центральной частоте ячейки совпадали по направлению.

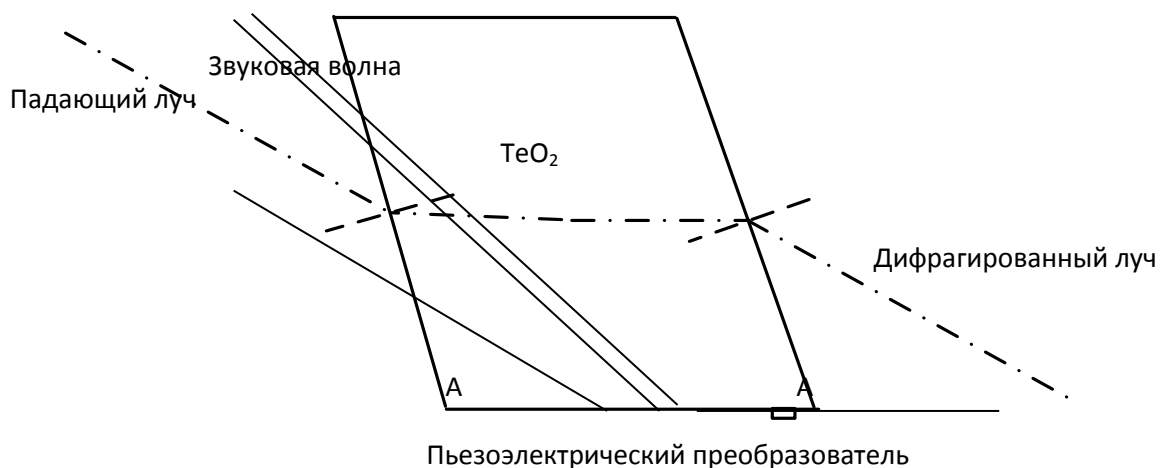


Рис. 1. Распространение света в акустооптической ячейке.

В таблице приведены значения температурного углового дрейфа для рассчитанных дефлекторов. Диапазон углов сканирования акустооптического дефлектора составляет 3 градуса.

№ п/п	Длина волны излучения, мкм	Центральная частота сканирования, М Гц	Температура акустооптической ячейки относительно комнатной (20° С)
1	0,532	104.90911	-40
2	0,532	104.053209	0
3	0,532	105.978279	50
4	1,064	88.6925851	-40
5	1,064	89.4221747	0
6	1,064	90.3335596	50

Центральная частота смещается в разные стороны в видимом диапазоне и ближнем ИК диапазоне и отличаются знаком. Это объясняется тем, что векторные диаграммы в этих случаях отличаются взаимным направлением падающего и сканируемого пучка относительно оптической оси.

На рисунке 2 в качестве примера приведены зависимости эффективности дифракции для акустооптических ячеек для длин волн 0,532 и 1,064 мкм при изменении температуры в пределах -40° - +50°.

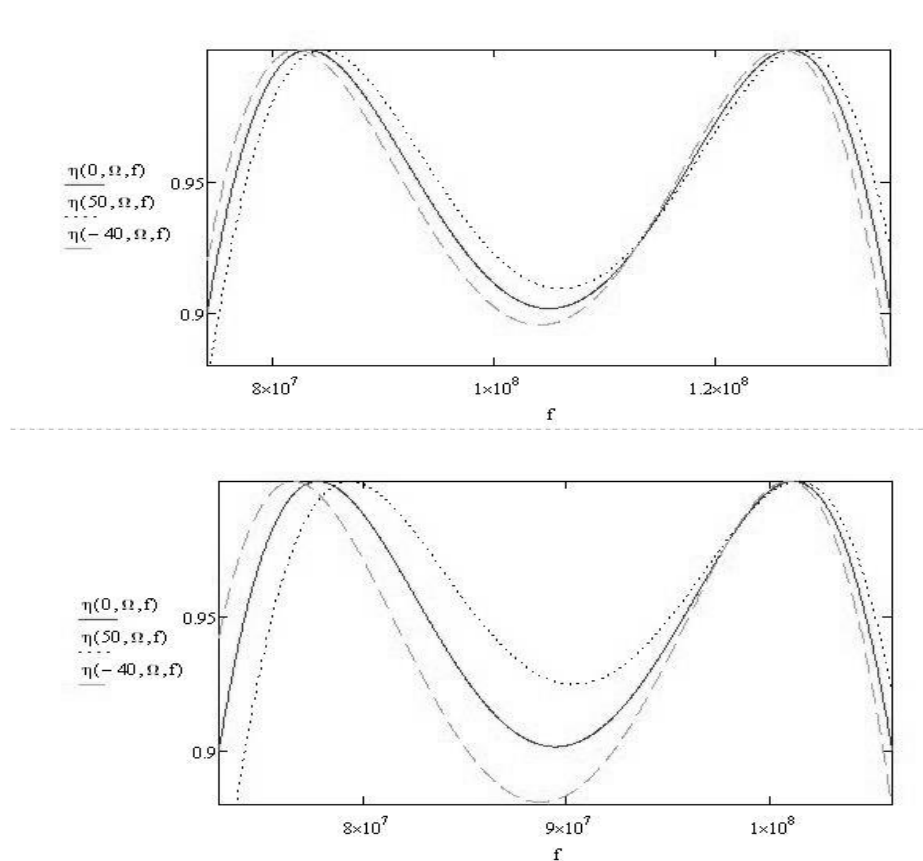


Рис. 2 Эффективность дифракции для длин волн 532нм (верхний) и 1064 нм от температуры. Красная линия-при комнатной температуре (+20⁰С), синяя +70⁰С, зеленая -20⁰.

Данные для эффективности дифракции получены при выполнении условия синхронизма в двух точках частотного диапазона.[3]

[1] Баймураова Ю.И., Гук А.С., Евстигнеев В.Л., Степанов А.С., Высокоточные широкоугольные быстродействующие сканеры на основе совместной работы акустооптического и электромеханического дефлекторов, Оптика и спектроскопия конденсированных сред.

[2] Под редакцией М.П. Шакольской, Акустооптические кристаллы, Наука 1982.

[3] Л.Н. Магдич, В.Я. Молчанов Акустооптические устройства и их применение, Москва “Советское радио” 1978.

ПРИМЕНЕНИЕ ИТЕРАЦИОННЫХ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЙ ДЛЯ КОМПЕНСАЦИИ ФАЗОВЫХ СДВИГОВ В МНОГОАПЕРТУРНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СИСТЕМЕ

С.Д. Польских, П.А. Семёнов

ОАО «Национальный центр лазерных систем и комплексов «Астрофизика»,
125424, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, 95
piter@bk.ru

В современных системах с высокой средней мощностью и малой расходимостью широко используются методы фазовой синхронизации нескольких лазерных излучателей [1]. Среди них, важное место занимают методы, основанные на активном управлении параметрами излучения каждого лазера в системе.

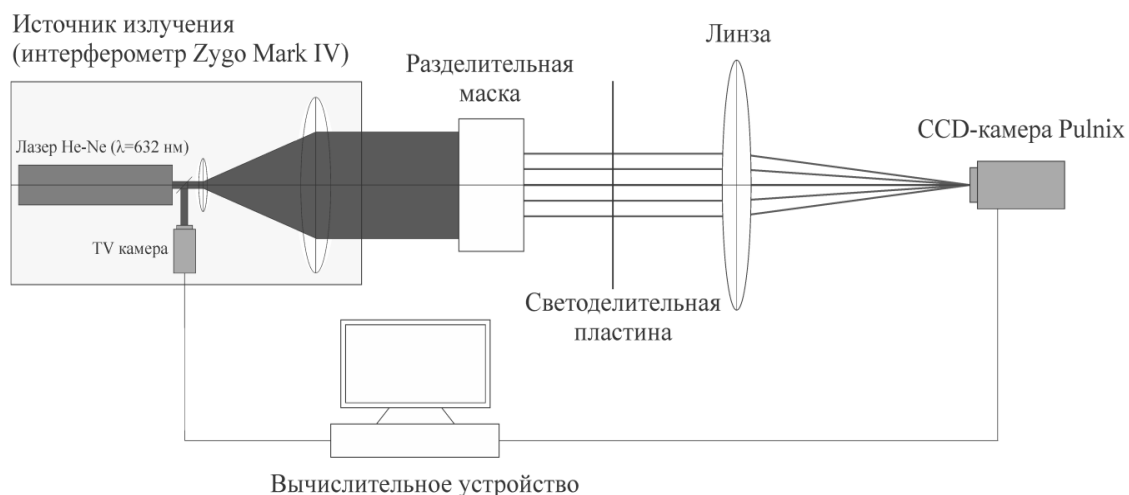


Рис.1. Схема эксперимента по восстановлению фазовой информации 7 непрерывных лазерных пучков.

В большинстве практических случаев такая система представляет собой адаптивную систему апертурного зондирования, которая строится на основе оптимизации (максимизации) функции резкости изображения [2].

В настоящей работе рассмотрен альтернативный вариант системы когерентного сложения с активной обратной связью с многоапертурным датчиком волнового фронта без опорного пучка, в основе работы которого лежит алгоритм Гершберга-Сэкстона [3]. Данный алгоритм позволяет восстанавливать комплексные поля на

апертуре линзы и в ее фокальной плоскости по распределениям их интенсивностей.

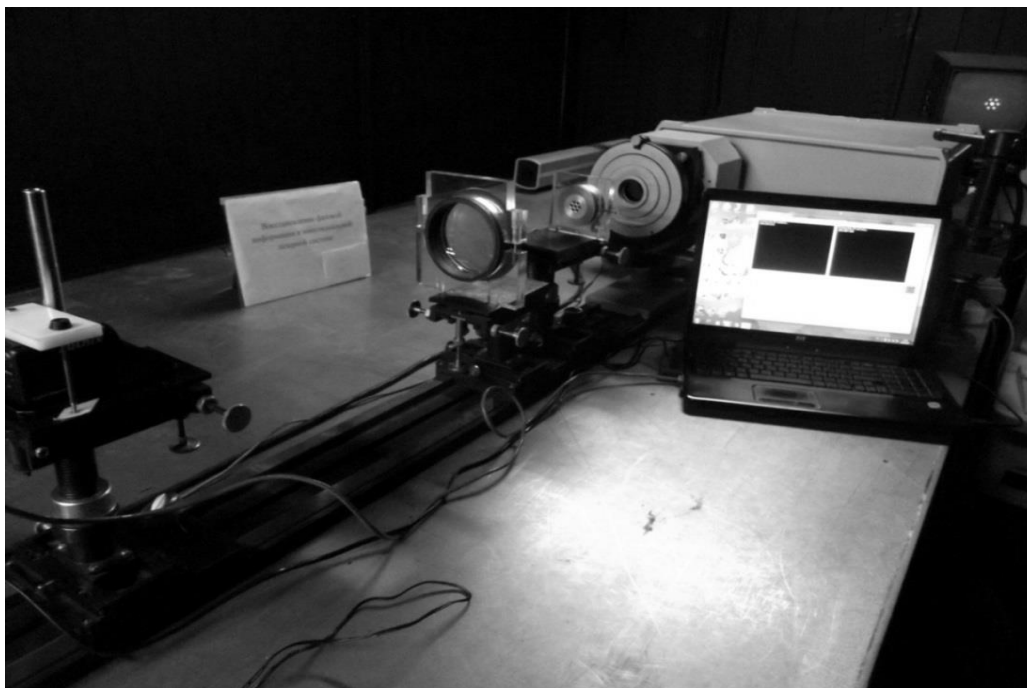


Рис.2. Общий вид экспериментального стенда.

Физическое моделирование по восстановлению фазовой информации проводился на модели семиканальной лазерной системы с равномерным распределением интенсивности и различным фазовым сдвигом в каждом канале.

Схема экспериментальной системы представлена на рис.1, а на рис.2 представлен общий вид стенда по восстановлению фазовой информации. Равномерное одномодовое поляризованное излучение He-Ne лазера от интерферометра Zygo Mark IV попадает на разделитель, маску, моделирующую независимую семиканальную лазерную систему с различным фазовым сдвигом в каждом канале (рис.3). Далее, проходя через светоделительную пластину, часть излучения возвращается обратно в интерферометр, где регистрируется TV камерой. Другая часть, фокусируется линзой на поверхность ПЗС-камеры, которая регистрирует распределение интенсивности в фокальной плоскости. Полученные распределения попадают в вычислительное устройство, где с помощью алгоритма Гершберга-Сэкстона происходит восстановление фазовой информации.

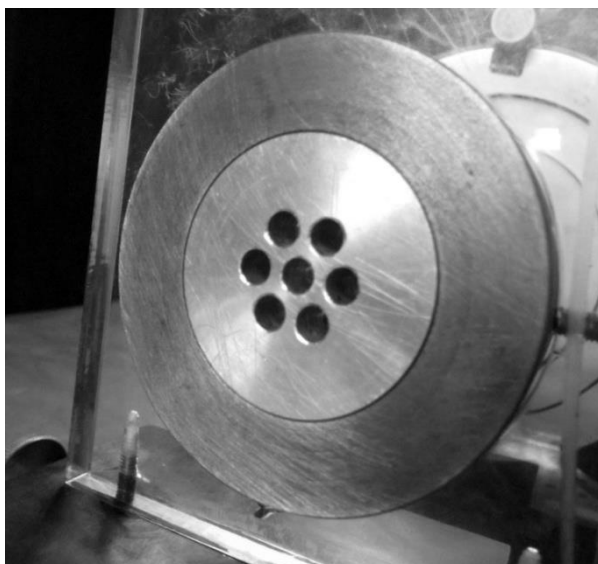


Рис.3. Разделительная маска, моделирующая семиканальную лазерную систему.

Результаты численного и физического моделирования показывают принципиальную возможность создания системы фазовой синхронизации в многоканальной системе, на основе алгоритма Гершберга-Сэкстона.

Библиография:

1. Польских С.Д., Семёнов П.А. Адаптивная оптическая система на основе алгоритма Гершберга-Сэкстона для фазовой синхронизации одномодовых лазерных излучателей. // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т.27. № 02. С. 100-104.
2. Vorontsov M.A., Lachinova S.L. Laser beam projection with adaptive array of fiber collimators // J. Opt. Soc. Am. A. 2008. V. 25. N. 8. P. 1949-1973.
3. Gerchberg R.W., Saxton W.O. A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures // Optik (Stuttgart). 1972. V. 35. N 2. P. 237–246.

ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕН ЖИЗНИ БЫСТРОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ В ПЛЕНКАХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА(ПММА) ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ФОТОВОЗБУЖДЕНИИ

Р.Ю. Боркунов, Е.И.Константинова, М.В. Царьков, В.В.Брюханов

*Балтийский федеральный университет им.Иммануила Канта,
236041,Россия, г. Калининград, ул.Невского,14,
e-mail: rborkunov@mail.ru,konstantinovaeliz@gmail.com*

Люминесцентные методы исследования являются одними из основных для изучения возбужденных состояний молекул, фотохимических реакций, динамики быстрых молекулярных процессов, структуры и свойств химических и биологических объектов в химии, биологии и медицине.

В последнее время стали доступны фемтосекундные лазеры, генерирующие настолько короткие импульсы, что в них укладывается лишь несколько периодов колебания электромагнитного поля. Это открывает широкие возможности для исследования кинетики не только дезактивации быстрой флуоресценции, где характерные времена составляют единицы – десятки нс, но так же позволяет исследовать такие процессы, как нарастание свечения быстрой флуоресценции, несущее информацию о колебательных энергетических уровнях возбужденной молекулы.

В нашей работе была разработана и изготовлена установка (рис. 1) для исследования кинетики процессов быстрой флуоресценции, замедленной флуоресценции, фосфоресценции, а так же процессов переноса электронной энергии при фемтосекундном лазерном фотозвозбуждении. Отработана методика получения достоверных данных кинетики этих процессов, а так же методика их обработки при помощи вычислительных мощностей компьютера.

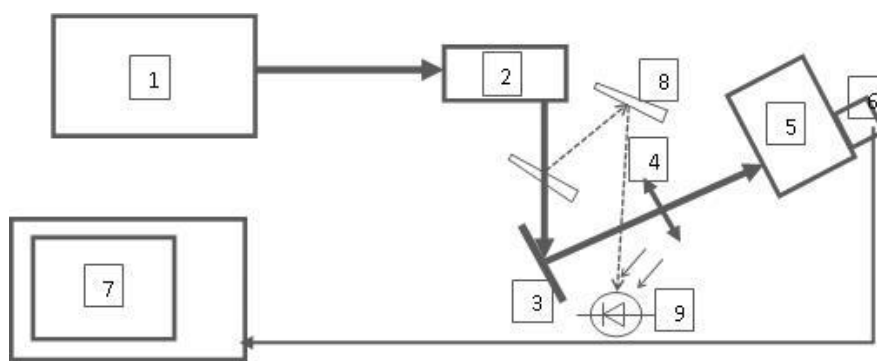


Рис.1 Блок-схема установки с отводом луча

Обозначения на схеме: 1 – генератор фемтосекундных импульсов «ТЕТА-25», Avesta; 2 – генератор 2-й гармоники, Avesta; 3 – держатель образца; 4 – объектив; 5 – монохроматор «ML-44», Solar; 6 – ФЭУ «m-h10720», Hamamatsu; 7 – высокоскоростной цифровой осциллограф «DPO4104B», Tektronix; 8 – клин для отвода части излучения; 9 – высокоскоростной лавинный фотодиод

При работе на данной установке, неожиданно проявился эффект распространения импульсного сигнала в длинной линии регистрирующей системы: многократные переотражения сигнала между высокоомным входом осциллографа и выходом ФЭУ, являющегося источником тока. Задержка между импульсами оказалась порядка 10 нс, что препятствует проведению измерений в данной временной области.

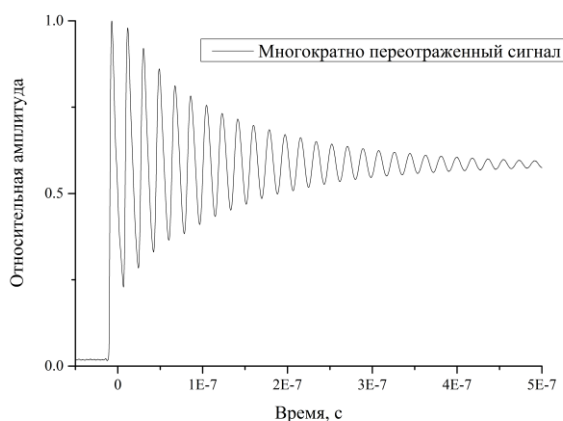


Рис. 2. Многократно переотраженный импульс

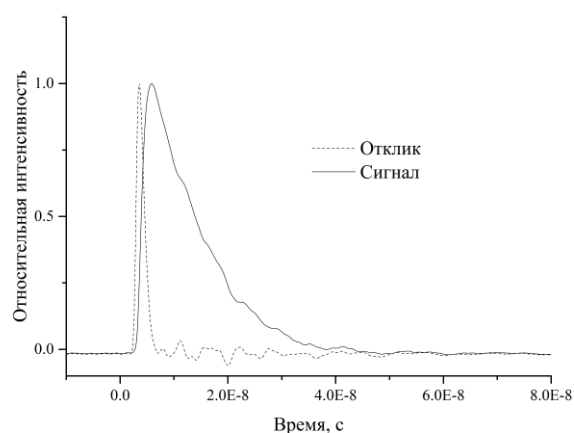


Рис. 3. Сигнал «пустой» полимерной пленки (отклик) и родамина 6Ж, $\lambda=585\text{nm}$ (сигнал)

Решением проблемы является согласование линии с нагрузкой, которое производится простым переключением входного сопротивления осциллографа на 50 Ом. Но данное решение сильно снижает чувствительность приемного блока: при регистрации оптических сигналов слабой интенсивности. При времени затухания

переотраженного сигнала порядка 100 мкс измерение времен много превосходящих данный отрезок времени этим недостатком можно пренебречь[1].

На собранной установке была проведена серия экспериментов по изучению кинетики затухания флуоресценции различных образцов, отработаны режимы и методика измерений. В таблице 1 представлены результаты измерения времен жизни быстрой флуоресценции и фосфоресценции.

На рис. 3 представлены осциллограммы «пустой» пленки и пленки с красителем. Из сравнения осциллограмм «пустой» пленки и осциллограммы с красителем видно, что имеет место накопление сигнала флуоресценции после фемтосекундного лазерного импульса, что позволяет получать сведения о чрезвычайно быстрых и важнейших процессах колебательной релаксации в молекулах красителей.

Основные процессы в трехуровневом лазере отображены на рис. 4. Это – поглощение (k_a), релаксация (k_{nr}) и излучение(флуоресценция) (k_f). В первом приближении они описываются системой двух уравнений [2]:

$$\frac{dS'}{dt} = k_a S_0 - k_{nr} S' \quad (1)$$

$$\frac{dS}{dt} = k_{nr} S' - k_f S \quad (2)$$

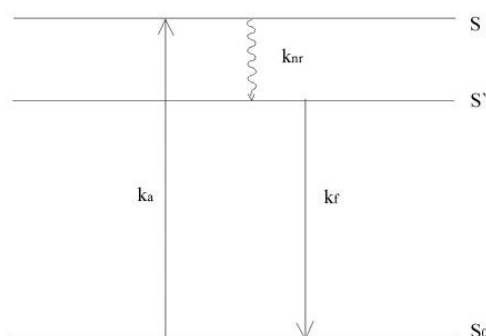


Рис. 4. Процессы, протекающие в лазерах с трехуровневой схемой

Система уравнений (1-2) имеет следующее аналитическое решение:

$$S(t) = \frac{k_a S_0}{k_f} + C_0 \exp(-k_f t) - C_1 \frac{k_{nr}}{k_{nr} - k_f} \exp(-k_{nr} t), \quad (3)$$

которое хорошо согласуется с экспериментальной кривой.

Таблица 1. Значения концентраций молекул донора (родамин 6Ж) и акцептора (бриллиантовый зеленый) - C ; концентраций абляционных наночастиц серебра N ($АНЧ_{Ag}$); время нарастания - τ_n , времена жизни флуоресценции донора и акцептора - $\tau_{фл}$; время жизни фосфоресценции донора - $\tau_{фос}$. Времена жизни снимались при мощности лазера равной 126 мВт.

№	Вещества в пленке ПВС	C , М	N , л ⁻¹	τ_n , нс Д/А	$\tau_{фл}$, нс Д/А	$\tau_{фос}$, мс Д
1	Родомин 6Ж	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$0,72 \cdot 10^{14}$	0,9	6,3	0,23
2	Родомин 6Ж + $АНЧ_{Ag}$ (макс)	$1,3 \cdot 10^{-3}$	--	1,0	6,3	0,24
3	Родомин 6Ж/ Бриллиантовый зеленый(мах)	$1,3 \cdot 10^{-3} / 3 \cdot 10^{-4}$	--	0,8 / 0,4	5,14 / 2,39	0,26
4	Родомин 6Ж/ Бриллиантовый зеленый(мах) + $АНЧ_{Ag}$ (мах)	$1,3 \cdot 10^{-3} / 3 \cdot 10^{-4}$	$0,72 \cdot 10^{14}$	1,0 / 0,6	6,7 / 2,26	0,24

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.809.2014/К.

Список литературы

1. А.П. Сухоруков «Оптика сверхкоротких импульсов»/А. П. Сухоруков// Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. 1997.
2. Л.В.Тарасов. Физика процессов в генераторах когерентного оптического излучения, Москва, 1981, с. 286-310.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ Tm^{3+} И Ho^{3+}

Борик М.А.¹, Кулебякин А.В.¹, Ломонова Е.Е.¹, Ляпин А.А.²,
Рябочкина П.А.², Ушаков С.Н.¹, Чабушкин А.Н.²

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, г. Саранск
kulebyakin@lst.gpi.ru*

Кристаллы диоксида циркония, стабилизированные иттрием, имеют разупорядоченную кристаллическую структуру. Для них характерно наличие нескольких типов оптических центров редкоземельного (РЗ) иона активатора, отличающихся структурой ближайшего кристаллографического окружения. Данный факт приводит к тому, что спектры поглощения и люминесценции РЗ ионов в таких кристаллах являются неоднородно уширенными, вследствие наложения спектров различных оптических центров активаторных ионов.

В лазерной физике кристаллы с широкими полосами люминесценции представляют интерес для получения на их основе перестраиваемой лазерной генерации, а также получения ультракоротких импульсов генерации в режиме синхронизации мод.

В работах [1, 2] представлены результаты исследования спектрально-люминесцентных свойств кристаллов на основе диоксида циркония, активированных ионами Nd^{3+} и Yb^{3+} . С использованием кристаллов $ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3$ была получена лазерная генерация в области длин волн 1.04–1.06 мкм при полупроводниковой накачке [3].

Для медицинских применений представляют интерес лазеры, генерирующие излучение в двухмикронной области спектра. Лазерная генерация в этой спектральной области получена на переходах $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ ионов Tm^{3+} и $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} в различных оксидных и фторидных кристаллах. Поиск и исследования новых лазерных материалов для спектральной области 1.8 – 2.1 мкм являются по-прежнему актуальными.

В настоящей работе представлены результаты исследований

спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик кристаллов $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, активированных ионами Tm^{3+} и Ho^{3+} .

Кристаллы стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония, активированного ионами Tm^{3+} , Ho^{3+} выращены на установке «Кристалл-407». Синтез кристаллов проводился методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч. Выращенные кристаллы имели 40 – 50 мм в длину и 10 – 20 мм в поперечном сечении.

Особенностью получения двухмикронной генерации в кристаллах, активированных ионами Tm^{3+} , является то, что заселение верхнего лазерного уровня $^3\text{F}_4$ осуществляется с участием процесса кросс-релаксации ($^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$) ионов Tm^{3+} при накачке на уровень $^3\text{H}_4$. Для определения вклада этого процесса в населенность уровня $^3\text{F}_4$ были исследованы кинетики затухания люминесценции ионов Tm^{3+} с уровня $^3\text{H}_4$ в кристаллах с разным содержанием ионов Tm^{3+} . Проведена оценка времени жизни ионов Tm^{3+} на уровне $^3\text{H}_4$ в этих кристаллах. Наиболее быстрый распад этого уровня наблюдается в кристалле с концентрацией ионов Tm^{3+} около 2 мол. %.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения и люминесценции для переходов $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ ионов Tm^{3+} в кристалле $\text{ZrO}_2 - 12 \text{ мол. \% } \text{Y}_2\text{O}_3 - 2 \text{ мол. \% } \text{Tm}_2\text{O}_3$ при $T = 300 \text{ K}$.

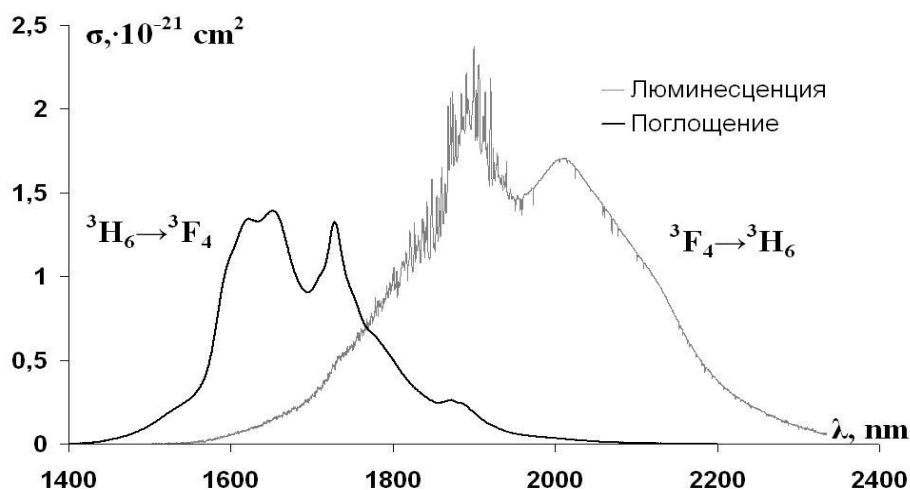


Рис. 1. Спектр поглощения $^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4$ и люминесценции $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+}

Лазерная генерация на переходе $^3\text{F}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ ионов Tm^{3+} в данном кристалле была получена на длине волны 2046 нм. Накачка активного элемента осуществлялась на уровень $^3\text{H}_4$ ионов Tm^{3+}

линейкой лазерных диодов с длиной волны излучения 798 нм.

Аналогичные исследования проведены для кристаллов $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, активированных ионами Ho^{3+} . Были получены спектральные зависимости сечений поглощения и люминесценции для переходов $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} данных кристаллов. Рассчитана спектральная зависимость сечения усиления для перехода $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$, по которой определена возможная область перестройки длины волны генерации, составляющая 2120 – 2200 нм. На кристалле $\text{ZrO}_2 - 13.6$ мол.% $\text{Y}_2\text{O}_3 - 0.4$ мол.% Ho_2O_3 получена лазерная генерация (2.17 мкм) на переходе $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$ ионов Ho^{3+} при накачке $\text{YLiF}_4:\text{Tm}$ -лазером (рисунок 2).

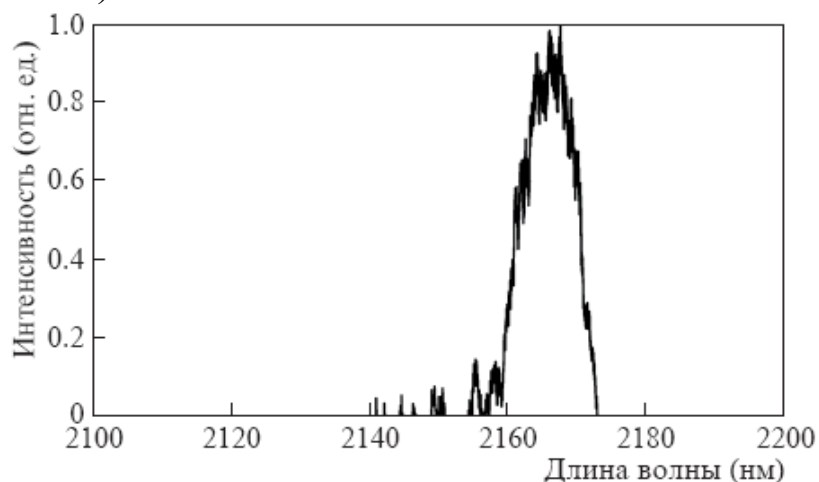


Рис. 2. Спектр лазерной генерации на переходе $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+}

Следует отметить, что генерация лазера на данных кристаллах получена впервые и является самой длинноволновой из всех известных для твердотельных лазеров на кристаллах, активированных ионами Ho^{3+} .

1. Ю.К. Воронько, Е.Е. Ломонова, М.А. Вишнякова и др. Спектроскопия ионов Yb в кристаллах кубического $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}$, стабилизированного иттрием.// Неорганические материалы. -2004. – Том 40; №5. -С. 585-592.

2. Ю.К. Воронько, Е.Е. Ломонова, А.В. Попов и др. Спектроскопия и строение активаторных центров в кубическом стабилизированном ZrO_2 .// Неорганические материалы. -2005. -Том. 41; №8. -С. 955-959.

3. Шукшин В.Е. Труды ИОФАН, 64, 3 (2008).

ВЛИЯНИЕ ЗОЛОТА НА ПРОЦЕССЫ СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЙ АННИГИЛЯЦИИ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА $^1\Delta_g$ И ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ ЭОЗИНА В ПЛЕНКАХ ПВБ

Цибульникова А.В.¹, Брюханов В.В.²

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

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

В последние годы интерес к активным формам кислорода сильно возрос. Молекулярный кислород, более известный как синглетный ($^1\Delta_g$), благодаря своим фотофизическим свойствам участвует во многих процессах с молекулярными и биологическими системами. Механизмы, связанные с фотохимией синглетного кислорода, в настоящий момент исследуются в различных средах [1] с целью применения в практической медицине. Но до сих пор остаются не изучены механизмы усиления и тушения молекул кислорода в присутствии металлических нанотел.

Целью наших исследований было определить характер влияние плазмонов, генерируемых в наночастицах (НЧ) золота, на процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулой – сенсibilизатором и молекулой кислорода.

Образцы были приготовлены из исходного спиртового раствора эозина $C = 10^{-4}$ М на основе поливинилбутираля (ПВБ) 6%. Наночастицы золота были получены методом лазерной абляции в жидкости, по методике, описанной в [2]. Полимерный раствор наносили на стекло и сушили при комнатной температуре. Концентрация молекул красителя в пленке составляла $C=4,3 \cdot 10^{-4}$ М, концентрация НЧ золота $C = 10^{-9}$ М. Толщина пленок составляла 100 мкм.

Размер наночастиц регистрировали на установке фотонной и корреляционной спектроскопии PhotoCor-Complex. Радиус полученных НЧ золота составлял 40 нм. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu. Максимум

плазмонного поглощения приходился на 520 нм, что соответствует литературным данным [3]. Все спектрально-кинетические измерения проводились при комнатной температуре на установке Fluorolog-3 фирмы Horiba (Франция), которая оснащена непрерывной и импульсной Хе лампой, что позволяло регистрировать кривые затухания времени жизни триплетных состояний молекулы и кислорода в режиме задержки сигнала. Данные измерений занесены в таблицу 1.

Фотовозбуждение осуществлялось на длине волны 560 нм, что попадает в область плазмонного поглощения золота и позволяет предположить о возможном дополнительном канале переноса энергии от плазмонов на контактный комплекс (Т..O₂)^{1,3,5}.

Таблица 1.

Вещество в пленке		I _{Фос} (CPS)	τ _{Фос} (ms)	I _{ЗФ} (CPS)	τ _{нар} (ms)	I _{O2} (μV) на 1270 нм	τ _{O2} (μs)
ПВБ	Эозин(Э)	4,48·10 ⁶	0,833	3,7·10 ⁸	1,25	--	37,51
	Э+Au	3,5·10 ⁶	0,990	4,75·10 ⁸	0,53	2872	16,55
ПВС	Эозин(Э)	4,06·10 ⁶	5,2	2·10 ⁸	--	--	--
	Э+Au	4,2·10 ⁶	4,297	1,1·10 ⁸	--	--	--

Рассмотрим данные таблицы более подробно.

Процесс синглет-триплетной аннигиляции обусловлен обменным взаимодействием между молекулой красителя и кислородом. В присутствии наночастиц золота этот процесс ускоряется, что приводит к увеличению длительности существования триплетных состояний молекул эозина и соответственно к уменьшению времени жизни свечения O₂. Рост интенсивности ЗФ эозина в ПВБ обусловлен плазмонным механизмом переноса энергии от наночастиц золота.

Имеет место и разгорание ЗФ в присутствии кислорода, о чем свидетельствует время нарастания длительного свечения. Такого эффекта синглет-триплетной аннигиляции в случае кислородонепроницаемого полимера (ПВС) не наблюдается.

Константа тушения кислородом триплетных состояний эозина была найдена по формуле:

$$k_q^T = \frac{\frac{1}{\tau_{фос}^{ПВБ}} - \frac{1}{\tau_{фос}^{ПВС}}}{[O_2]}, \quad (1)$$

где: $\tau_{фос}^{ПВБ}$, $\tau_{фос}^{ПВС}$ – времена жизни фосфоресценции молекул красителя в отсутствии НЧ золота в ПВБ и ПВС соответственно; $[O_2]$ – концентрация кислорода в пленках ПВБ, $C_{O_2} = 9,85 \cdot 10^{-4}$ М. $k_q^T = 0,1 \cdot 10^7$ моль⁻¹·л·с⁻¹.

Зная времена жизни молекул синглетного кислорода, определим константу скорости испускания кислорода:

$$k_n = \frac{1}{\tau} \quad (2)$$

Константы процессов испускания кислорода на 1272 нм составляют: $k_n = 2,66 \cdot 10^4$ с⁻¹, $k_n^{Au} = 6 \cdot 10^4$ с⁻¹ в отсутствие НЧ золота и в присутствии соответственно. С целью нахождения скорости процессов, происходящих между молекулой эозина и кислородом, запишем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dS_1}{dt} = I_a^{(1)} - k_{\phi n} [S_1] - k_{ST} [S_1] \\ \frac{dT_1}{dt} = k_{ST} [S_1] - k_{nr} [T_1] - k_e [T_1] - k_{фос} [T_1] - k_{\Pi} [T_1][O_2], \\ \frac{d\Delta}{dt} = k_{\Pi} [T_1][O_2] - k_n [\Delta] - k_{CT} [T][\Delta] \end{cases} \quad (3)$$

где k_i – скорости фото процессов; I_a – скорость поглощения падающего излучения молекулой красителя, равная $15 \cdot 10^9$ квант/с; $k_{\phi n}$ – константа скорости испускания молекулы эозина, найденная по формуле (2), равная $0,2 \cdot 10^9$ с⁻¹. Из стационарного решения системы вычислена константа интеркомбинационного перехода $k_{ST} = 3,89 \cdot 10^7$ с⁻¹.

Согласно полученным результатам, скорость испускания люминесценции молекулярным кислородом в присутствии НЧ золота возрастает. С участием наночастиц увеличивается и накопление триплетных состояний молекул красителя, сопровождающееся ростом времени жизни фосфоресценции. Наблюдается эффект аннигиляционной ЗФ типа Е. Возможно, существует дополнительный канал переноса энергии из контактного комплекса на триплетные состояния молекулы

красителя и, возможно, имеет место плазмонный механизм переноса энергии непосредственно на комплекс.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.809.2014/К.

Литература

1. Гонгальский М.Б., Константинова Е.А., Осминкина Л.А., Тимошенко В.Ю. Детектирование синглетного кислорода, образующегося при фотовозбуждении нанокристаллов пористого кремния, методом фотolumинесценции // Физика и техника полупроводников. – 2010. Т. 44, вып.1, С.92-95.

2. Цибульникова А.В., Брюханов В.В., Слежкин В.А. Плазмонное усиление флуоресценции эозина в пленках поливинилового спирта с наночастицами золота и серебра // Сборник трудов XI международной научной конференции «Инновации в науке, образовании и бизнесе». –2013г., ч.2., С. 116-119.

3. Хлебцов Н.Г., Богатырев В.А. Оптические методы определения параметров наночастиц с плазмонным резонансом. С.24.

НОРМИРОВАННЫЕ РЕГУЛИРОВОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФЭУ

Петрухин Г. Д.

в.ч. 33965 г. Москва

Несмотря на великолепные светотехнические параметры современных полупроводниковых фотодетекторов, фотоэлектронные умножители (ФЭУ) продолжают использоваться при проведении ряда физических экспериментов и в некоторых контрольно-измерительных комплексах, когда требуется регистрировать оптические сигналы, интенсивность которых меняется в большом динамическом диапазоне.

Достаточно часто оказывается целесообразным регулировать усиление ФЭУ, а это требует знания его регулировочных характеристик (РХ), информация о которых, как правило, отсутствует в сопровождающих прибор документах.

В настоящей работе сделана попытка дать представление о РХ ФЭУ наиболее распространенных конструкций – ФЭУ с торцевым входом, в которых не предусмотрены специальные электроды, позволяющие управлять усилением прибора.

Прежде чем анализировать собственно РХ (здесь под РХ понимается зависимость анодного тока от разности потенциалов между любой парой электродов ФЭУ) отметим некоторые особенности работы ФЭУ при поступлении на его вход сигналов меняющейся интенсивности.

Обычно считается, что каскадные напряжения в ФЭУ являются строго постоянными и стабильными. Однако в реальных условиях при классической схеме питания (с использованием резистивного делителя и высокостабильного источника ЭДС) эти напряжения при регистрации световых потоков изменяются. Изменения U обусловлены тем, что при появлении потоков вторичных электронов в цепи каждого из динодов появляется ток, равный току соответствующего динодного промежутка, и этот ток геометрически складывается с током делителя. В результате токи через резисторы делителя изменяются, и, соответственно, меняется

падение напряжения на них, т.е. изменяются каскадные напряжения.

Оценим, как сказываются вариации каскадных напряжений на усилении ФЭУ и, следовательно, на его амплитудную характеристику (АХ).

Допустим, что все N динодов ФЭУ обладают одинаковым коэффициентом вторичной эмиссии при одинаковых каскадных напряжениях и что сопротивления всех резисторов образующих делитель одинаковы. Обозначим каскадные напряжения в ФЭУ при нулевом токе катода (отсутствии регистрируемого светового потока) - U_{xx} , а значения каскадных напряжений, существующие в условиях протекания тока в приборе, U . Токи в выводах динодов обозначим I_{gi} ($1 \leq i \leq N$); токи, протекающие по резисторам делителя в рабочем режиме, - через I_m ($1 \leq m \leq N+1$); а ток делителя, когда $I_k = 0$, обозначим I_{xx} . Для упрощения последующих соотношений будем считать сначала, что коэффициенты сбора в каскадных умножителях не зависят от каскадного напряжения и равны единице. Последнее упрощение позволяет считать, что коэффициент усиления каждого каскада (динодного промежутка) равен σ - коэффициент вторичной эмиссии. Зависимость σ от энергии первичных электронов (E_p) в общем случае определяется выражением (1):

$$\sigma = \bar{C} E_p^{-0.35} [1 - \exp(-B E_p^{1.35})] \quad (1)$$

где $\bar{C}$ и B постоянные коэффициенты, численное значение которых зависит от материала динода. Для значений энергий первичных электронов, соответствующих обычному диапазону каскадных напряжений (50...300 В), соотношение упрощается до вида:

$$\sigma = A U^C \quad (2)$$

Здесь A и C постоянные коэффициенты, зависящие от материала динода.

Так, для напыляемых динодов типа Cs_3Sb $A \approx 0.2$; $C = 0.75$, а сплавных динодов типа $AgMgO$ $A \approx 0.025$; $C = 1$.

Очевидно, что

$$I_m = I_{m-1} + I_{gi} \quad (3)$$

$$I_{gi} = I_K(\sigma_i - 1)\sigma_1\sigma_2\ldots\sigma_{N-1} \quad (4)$$

$$I_A = I_K + I_{g1} + I_{g2} + \ldots + I_{gN} \quad (5)$$

Относительное изменение каскадного напряжения, вызванное появлением катодного тока, можно записать в следующей форме:

$$\Delta i = \frac{U_i - U_{xx}}{U_{xx}} = \frac{I_K}{I_{xx}} \left(\frac{1 + \sigma_1 + \sigma_1\sigma_2 + \ldots + \sigma_1\ldots\sigma_N}{N+1} - \sigma_1\sigma_2\ldots\sigma_N \right) \quad (6)$$

Представим σ_i в виде:

$$\sigma_i = \sigma(1 + \Delta_i)^C \quad (7)$$

Для определенности примем $C = 0.75$. Если подставить (7) в (6), ввести обозначения $\alpha = M_{xx} \frac{I_K}{I_{xx}}$, $\rho = \frac{\sigma}{\sigma-1} \frac{1}{N+1}$, разложить полученное выражение по степеням α и пренебречь членами, начиная с третьего, то относительное изменение каскадного напряжения запишется в виде:

$$\Delta_i \cong \left(\rho - \frac{\sigma^{i-1}}{M_{xx}} \right) \alpha + 0.75 \rho \left[\left(1 - \frac{2}{N(\sigma-1)} \right) - (i-1) \frac{\sigma^{i-1}}{M_{xx}} + \frac{N+1}{\sigma} \frac{\sigma^{2(i-1)}}{M_{xx}^2} \right] \alpha^2 \quad (8)$$

При получении соотношения (8) принято $\frac{\sigma^2}{\sigma^2-1} = I$ и $\frac{N}{N+1} = I$. Под M_{xx} понимается потенциальное усиление ФЭУ при $I_K = 0$. Относительное изменение коэффициента усиления, вызванное изменением каскадных напряжений, в самом общем виде определяется выражением:

$$\frac{\Delta M}{M_{xx}} = \frac{M - M_{xx}}{M_{xx}} = [(1 + \Delta_1)(1 + \Delta_2)\ldots(1 + \Delta_N)]^{0.75} - 1 \quad (9)$$

M - усиление ФЭУ при $I_K \neq 0$.

Используя (9) и (8), получим:

$$\frac{\Delta M}{M_{xx}} \cong 0.75(1 - \rho)\alpha + 0.75^2 \rho \left\{ N \rho \left[N \frac{3\sigma+1}{2\sigma+2} \right] + \frac{\sigma+1}{(\sigma-1)^2} + \right. \\ \left. + \frac{N+1}{\sigma(\sigma^2-1)} \left[2 - \frac{\sigma-1}{\sigma} \right] - \frac{2N}{\sigma-1} \right\} \alpha^2 \quad (10)$$

Более точное выражение для $\frac{\Delta M}{M_{xx}}$ можно найти в [2] .

Из соотношений (8)...(10) следует, что усиление ФЭУ при оговоренных начальных условиях принципиально должно зависеть от величины регистрируемого светового потока, т.е. ФЭУ оказывается изначально нелинейным элементом.

Обратимся к соотношению (8). Расчеты по этой формуле показывают, что относительное изменение каскадных напряжений оказывается отрицательным для каскадов, ближайших к аноду, и положительным для катодной камеры и первых каскадов ВЭУ. Это значит, что напряжение на части каскадов возрастает, а на части - уменьшается. Причем соотношение между каскадами с отрицательным и положительным приростом напряжений зависит от величины отношения $\frac{I_K}{I_{xx}}$. Физическую сущность

перераспределения напряжений между каскадами легко понять, если мысленно параллельно каждому резистору делителя питания подключить сопротивление, имитирующее сопротивление соответствующего каскада ФЭУ. Величина этого шунтирующего сопротивления численно равна отношению каскадного напряжения к току каскада. Поскольку было принято, что начальное напряжение на всех каскадах одинаковое (равны сопротивления резисторов питания), а токи в каскадах увеличиваются, то эквивалентное сопротивление звеньев делителя уменьшается с ростом номера каскада. Это в свою очередь и вызывает перераспределение напряжений между каскадами. Отсюда следует, что чем меньше сопротивление звеньев делителя, тем меньше будут изменения каскадных напряжений и стабильней усиление, выше линейность АХ. Это же следует и из формального анализа соотношения (10): стабильность усиления повышается с уменьшением α , т.е. при увеличении I_{xx} .

Однако повышение тока делителя не всегда возможно по техническим причинам.

Следует иметь в виду, что проведенный анализ сделан в предположении, что влияние пространственного заряда в каскадах пренебрежимо мало.

Поскольку рост каскадного напряжения увеличивает, а его падение уменьшает усиление каскада, естественно рассмотреть

вопрос о возможности взаимной компенсации, т.е. найти условия, обеспечивающие постоянство коэффициента усиления при вариациях I_k (светового потока). Эти условия можно найти, приравняв нулю соотношение (10), оговорив, что $\alpha \neq 0$. Но учитывая, что это соотношение имеет ограниченную точность, решим поставленную задачу несколько другим путем. Прежде всего, примем, что σ (в данном случае это и коэффициент усиления каскада) зависит от U_i не в степени 0,75, а в степени 1. Допустим также, что напряжение на последнем диодном промежутке уменьшилось на $-\Delta U$, а на всех остальных увеличилось на $\Delta U / N - 1$. Тогда условие полной компенсации принимает вид:

$$\sigma^N = K_y \sigma (\mu \sigma)^{N-1} \quad (11)$$

Где $K_y \leq 1$ — коэффициент, учитывающий уменьшение усиления последнего каскада; $\mu \geq 1$ — коэффициент, учитывающий увеличение усиления во всех остальных каскадах.

Из (11) следует, что самокомпенсация возможна, если будет выполнено равенство:

$$\mu = \sqrt[N-1]{K_y^{-1}} \quad (12)$$

Экспериментально наблюдается компенсация, и даже перекомпенсация. Это явление некоторые авторы называют сверхлинейностью.

Однако, как показали экспериментальные исследования, процессы в ФЭУ при вариациях регистрируемого светового потока оказываются более сложными, чем простое изменение σ при изменениях каскадного напряжения, что следует из анализа реальных РХ.

Целесообразно отдельно рассматривать РХ по катодной камере, анодному блоку и РХ каскадов вторичного электронного усилителя (ВЭУ).

Первоначально рассмотрим РХ каскадов ВЭУ. Теоретической РХ идеального каскада ВЭУ ($K_{сб} = 1$) с точностью до постоянного масштабного коэффициента является зависимость $\sigma = f(U)$, аналитическое описание которой дается формулой (2). Однако ход РХ каскадов ВЭУ в реальных приборах определяется не только зависимостью $\sigma = f(U)$. Большое влияние на РХ оказывает $K_{сб}$,

который при изменениях U_i меняет свою величину. Реальная РХ каскада ВЭУ в общем виде может быть представлена в виде:

$$I_A = I_K \sigma_i(U_i) K_{c\sigma i}(U_i) M_{N-1} \quad (13)$$

где M_{N-1} - коэффициент усиления нерегулируемых каскадов ФЭУ.

Из (13) следует, что РХ определяется произведением $\sigma_i(U_i) K_{c\sigma i}(U_i)$. Аналитическое выражение этого произведения, связывающего U_i и конструктивные особенности каскада, получить не удастся, т.к. очень трудно учесть влияние провисания электрических полей каскадов, смежных с исследуемым, на $K_{c\sigma i}$ и практически невозможно учесть эффект изменения σ при вариациях угла падения первичного потока электронов на вторичный эмиттер, а также пролет электронов исследуемого каскада без взаимодействия.

Отметим, что изменение угла падения первичного потока электронов на рабочую поверхность вторичного эмиттера в достаточно сильной степени сказывается на усилении. Невозможность теоретического описания РХ реальных каскадов ВЭУ вызвала необходимость комплексного экспериментального исследования РХ большой группы серийных ФЭУ.

Типичные РХ каскадов ВЭУ показаны на рис. 1 в нормированном виде.

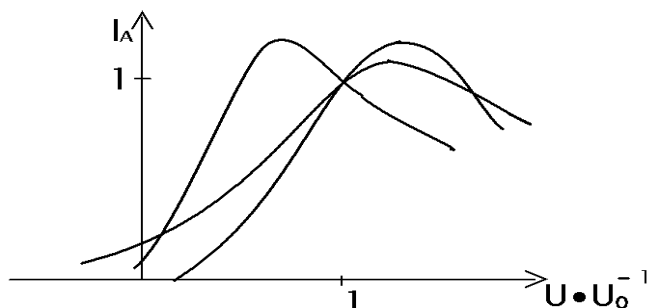


Рис 1.

Нормировка к единице произведена в рабочей точке U_{io} , которая рекомендуется для каскада в технических условиях.

Определим ход РХ анодного блока (чаще ее называют анодной РХ). В большинстве конструкций анодный блок состоит из двух электродов: последнего динода и анода. В ФЭУ, предназначенных для работы с большим анодными токами, в анодный блок могут входить дополнительные электроды,

предназначенные для ускорения рассасывания объемного заряда и фокусировки электронного потока на анод. В подавляющем большинстве серийных ФЭУ используется анодный блок рефлексорной конструкции. В этой конструкции анод, образованный тонкими (диаметром порядка 20...50 мкм) нитями, располагается между последним и предпоследним динодами. В первом приближении анод и охватывающие его диноды можно считать плоскими и параллельными друг другу. Как и следовало ожидать, РХ анодного блока напоминает анодную характеристику вакуумного диода. На рис. 2 показана типовая РХ анодного блока.

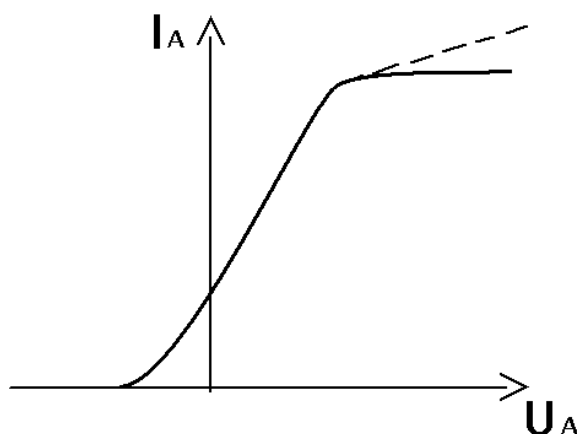


Рис. 2

Отметим ее основные особенности. Полное запираение ФЭУ по анодному блоку возможно при анодных напряжениях порядка - (15...5) В, а переход из закрытого состояния в состояние насыщения требует перепада напряжения порядка: 15...35 В. При отрицательных напряжениях на аноде, меньших напряжения запираения, в анодной цепи начинает протекать хотя и малый, но почти всегда обнаруживаемый отрицательный ток, обусловленный положительными ионами, и частично, токами утечки.

При конструкции анодного блока, в которой анодом служит сплошной металлический электрод, расположенный вблизи последнего динода, явно выраженного участка насыщения может не наблюдаться, и РХ идет примерно так, как показано на рис. 2 пунктиром. Такое поведение РХ в области относительно больших положительных напряжений обусловлено экстракцией полем анода части электронного потока, идущего на предпоследний динод.

Рассмотрим РХ катодной камеры. Управление коэффициентом передачи катодной камеры возможно осуществить изменяя напряжение между катодом и диафрагмой ($U_{\kappa\delta}$). Изменение напряжения $U_{\kappa\delta}$ сказывается на коэффициенте вторичной эмиссии первого динода и, в определенной мере, изменяет коэффициент сбора катодной камеры. Типичная зависимость $I_A = f(U_{\kappa\delta})$ показана на рис. 3 (кривая 1).

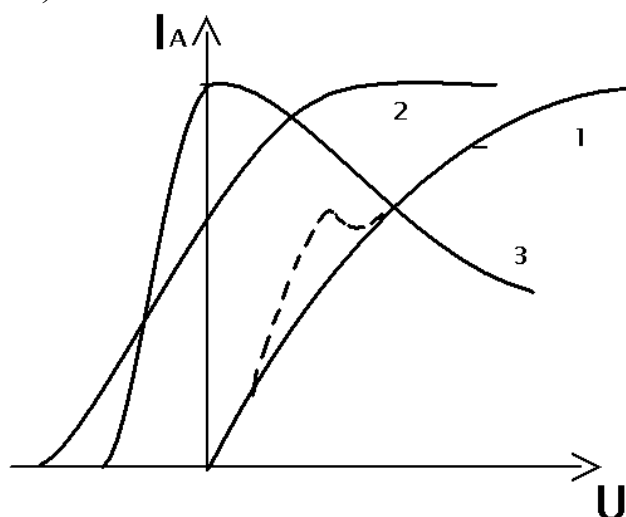


Рис. 3

Подобный ход РХ $I_A = f(U_{\kappa\delta})$ встречается у ФЭУ с хорошо отработанной конструкцией, когда провисание в катодную камеру электрического поля, обусловленного напряжением на втором и последующих динодах, пренебрежимо мало. Если в катодной камере проявляются поля динодной системы, то зависимость $I_A = f(U_{\kappa\delta})$ смещается влево (кривая 2), т.е. запираение ФЭУ по катодной камере обеспечивается лишь при отрицательных $U_{\kappa\delta}$. Для некоторых конструкций характерно немонотонное поведение функции $I_A = f(U_{\kappa\delta})$, что отмечено на кривой 1 пунктиром. Обычно локальный максимум наблюдается при напряжениях в 3...4 раза меньших напряжения $U_{\kappa\delta}$, рекомендуемого в технических условиях на фотоумножитель. Немонотонность РХ $I_A = f(U_{\kappa\delta})$ объясняется, по-видимому, влиянием на электрическое поле катодной камеры электрических полей элементов конструкции, которые не учитывались при моделировании и расчете ФЭУ. Возможно, что разработчики и не стремились добиться монотонности зависимости

$I_A = f(U_{кд})$ поскольку в стандартном режиме работы она никак не проявляется.

Регулировочная характеристика, обозначенная на рис. 3 цифрой 3 – это зависимость анодного тока от напряжения между фотокатодом и манжетой (ФЭУ-117). В этом ФЭУ фотокатод и манжета по постоянному току не соединены.

Представленные на рис. 1 - 3 РХ являются типичным для большинства ФЭУ с корытообразными и коробчатыми динодными системами. Следует иметь в виду, что РХ по динодным промежуткам имеют участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, что при определенных условиях может привести к возникновению колебательного процесса при приеме импульсных сигналов.

Регулирование усиления по входному каскаду ФЭУ при регистрации медленно меняющихся световых потоков более привлекательно по сравнению с регулированием усиления ВЭУ или анодного блока, поскольку в этом случае обеспечивается защита от перегрузок всей усилительной части умножителя, а это, в свою очередь, уменьшает вероятность проявления паразитных эффектов, сопровождающих работу ФЭУ, таких как: ионная и оптическая обратные связи и послеэмиссия в каскадах ВЭУ. Необходимость управления усилением по катодной камере возникает и в случаях, когда ФЭУ должен работать в режиме временного стробирования или смесителя в ФПУ, реализующих режим радиогетеродинного приема.

Напомним, каким самым общим требованиям должна удовлетворять РХ любого электронного прибора, усиление которого предполагается регулировать. Прежде всего, РХ должна быть как можно более линейна, по крайней мере, на рабочем участке, обладать возможно большей крутизной или обеспечивать переход из режима максимального в режим минимального усиления при возможно меньших перепадах управляющего напряжения. В ряде задач важнейшим становится быстроедействие управления.

Фактически ни одному из этих требований зависимость РХ $I_A = f(U_{кд})$ не удовлетворяет. Быстроедействие управления ограничивается распределенными РС параметрами системы

фотокатод - манжета, и поскольку в большинстве ФЭУ рассматриваемого класса (с торцевым входом) продольное сопротивление катода велико, то процесс управления затягивается.

Литература

1. Соболева Н. А., Меламид А. Е. Фотоэлектронные приборы.- М.: Высшая школа, 1974.
2. Moatti P. Linearite des photomultiplicateurs: effect des courants de dynodes. Londe electr. IQUE, t. XLIII, 1964

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ПРОТОНАМИ НА ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРЕМНИЕВЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

Богатов Н.М., Григорьян Л.Р., Коваленко А.И.,
Коваленко М.С., Оздоева М.М-А

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

В отечественной и зарубежной литературе значительное внимание уделяется исследованию радиационной стойкости полупроводниковых материалов и приборов. Кремний является широко используемым и изученным материалом полупроводниковой электроники. Управление свойствами полупроводниковых материалов и создание новых полупроводниковых структур с помощью облучения ионизирующими частицами (инженерия радиационных дефектов) – одно из современных направлений полупроводниковой технологии [1].

Цель работы – изучение влияния низкоэнергетических протонов на вольтамперные характеристики (ВАХ) слабо освещенных кремниевых полупроводниковых структур с p^+ -р-переходом.

Радиационные дефекты (РД) подразделяют на простые, первичные и вторичные в зависимости от механизма образования [2]. Вакансия V и сместившийся в междоузлие атом Si_I называются парой Френкеля. Атом Si получает кинетическую энергию T_k при столкновении с налетающей частицей. Если $T_d \leq T_k < T_{dm}$, то образуется связанная пара Френкеля, которая существует только при гелиевых температурах. При более высокой температуре вакансии и междоузельный атом либо аннигилируют, преодолев энергетический барьер E_R , либо разделяются, преодолев энергетический барьер E_L .

Разделение связанной пары описывается различными моделями метастабильных пар [3-5]. В модели заряженной пары вероятность разделения определяется формулой

$$\omega_1 = \left[1 + g_1 \exp \left\{ \frac{F - E_f}{kT} \right\} \right]^{-1}, \quad (1)$$

где F – уровень Ферми, T – температура, k – постоянная Больцмана, $g_1 = 0.5$ для мелкозалегающего уровня $E_f = E_c - 0.07$ эВ [3]. В модели нейтральной пары вероятность разделения имеет вид

$$\omega_2 = \left[1 + \exp \left\{ -\frac{E_R - E_L}{kT} \right\} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Первично смещенный атом Si, получивший энергию $T_k > T_{dm}$, создает разделенную пару Френкеля, преодолевает энергетический барьер E_L , сталкивается с другими атомами решетки и при $T_k \geq 2T_{dm}$ выбивает их из узлов. В результате образуется каскад смещений. Среднее число разделенных пар Френкеля в каскаде смещений характеризуется каскадной функцией $\nu(T_k)$. Простая каскадная функция, учитывающая потери энергии первичного атома при упругих столкновениях с атомами решетки и неупругих столкновениях с электронами вещества, предложена Кинчином и Пизом [6]. Взаимодействие первичного атома с электронами вещества более точно учитывается в модели Линдхарда-Нельсона-Шарфа-Томсона [7], при этом каскадная функция имеет вид

$$\nu(T_k) = \begin{cases} 0, & T_k < T_{dm}, \\ 1, & T_{dm} \leq T_k \leq 2T_{dm}/g(T_k), \\ g(T_k)T_k / 2T_{dm}, & 2T_{dm}/g(T_k) \leq T_k, \end{cases} \quad (3)$$

где коэффициент $g(T_k)$ характеризует долю энергии первично смещенного атома, которая идет на упругие столкновения, и определяется из номограммы, рассчитанной в [7].

Вакансии и междоузельные атомы Si, образовавшиеся в результате разделения пар Френкеля, называются простыми радиационными дефектами [5]. Разделение пар Френкеля, образовавшихся в кремнии в результате облучения потоком ионизирующих частиц, промоделировано в [8]. Простые радиационные дефекты взаимодействуют на стадии каскадного размножения, вакансии и междоузельный атом, остановившийся около нее, могут аннигилировать, вакансии объединяются в дивакансии, тривакансии, тетравакансии и более сложные скопления [5]. Многовакансионные комплексы играют роль

зародышей аморфной фазы или областей разупорядочения. Нерекombинировавшие междоузельные атомы Si_I и вакансии V , а также дивакансии W , многовакансионные комплексы и области разупорядочения, образовавшиеся в каскаде смещений, называются первичными радиационными дефектами (ПРД) [2].

Феноменологическая модель образования первичных радиационных дефектов в кремнии построена в [9]. Два интервала экспериментально наблюдаемых значений пороговой энергии [5, 10] отождествим с образованием связанной $T_d = 12,9$ эВ и разделенной $T_{dm} = 21$ эВ пары Френкеля, пороговую энергию образования областей разупорядочения выберем $T_{do} = 20$ кэВ [5]. Вероятность разделения связанной пары Френкеля определим, учитывая зарядовое состояние дефекта,

$$\omega_f = \omega_1 \omega_c + (1 - \omega_1 \omega_c) \omega_2. \quad (4)$$

Исходя из смысла величин пороговой энергии, положим $E_L - E_R = T_{dm} - T_d$. В формулу (4) введен дополнительный параметр ω_c – вероятность атому Si сместиться в пространственное положение, допускающее заряженное состояние. Найденное в результате сопоставления рассчитанных и экспериментальных величин скорости генерации ПРД значение $\omega_c = 0.00887$. Учитывая эти параметры, получим $\omega_1 \gg \omega_2$.

Определим вероятность избежать аннигиляции для разделившихся V , Si_I , расположенных на расстоянии $r \leq r_{vi}$ (r_{vi} – средний радиус реакции), как $\omega_d = 6\omega_1 \omega_c$, т.к. заряженное состояние образуется с вакансией в одном из шести симметричных направлений (3 оси S_4) группы симметрии тетраэдра T_d . Найденное в результате сопоставления рассчитанных и экспериментальных величин скорости генерации ПРД значение радиуса реакции $r_{vi} = 2.8 a$ (a – период решетки). Вероятность объединения k случайно расположенных вакансий в объеме зоны неустойчивости v_w определяется распределением Пуассона

$$\omega_k = \frac{(N_{vr} v_w)^k}{k!} \exp\{-N_{vr} v_w\}, \quad (5)$$

где N_{vr} – средняя концентрация вакансий в области каскада.

Пусть T_m – максимальная энергия, передаваемая узловому атому налетающей частицей. Среднее число междоузельных атомов кремния и вакансий, созданных одной ионизирующей частицей на

единице длины проективного пробега, при $T_{dm} \leq T_k \leq T_m < 2T_{dm}$ определяется формулой

$$G_{Si} = G_V = N_0 \left(\omega_f \int_{T_d}^{T_{dm}} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k + \omega_d \int_{T_{dm}}^{T_m} \nu(T_k) \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k \right), \quad (6)$$

где N_0 - концентрация атомов Si в решетке кристалла, $d\sigma_d(E, T_k)$ - дифференциальное сечение рассеяния, характеризующее вероятность передачи узловому атому энергии T_k от налетающей частицы с энергией E . Формула (6) отличается от аналогичных формул [5] множителем ω_d .

Область каскада, возникающая, если энергия атома отдачи $T_k \geq 2T_{dm}$, характеризуется понятием "средний кластер" [11], который приближенно имеет форму эллипсоида [12]. Без учета эффекта каналирования средний кластер имеет вид сферы диаметром R_p , равным среднему проективному пробегу первоначально выбитого атома Si [13]. Междоузельный кремний Si_I распределен в поверхностной области, а вакансии V в объеме среднего кластера [12].

В среднем кластере выделим сферическое ядро, содержащее вакансии, радиусом $r_c = (R_p/2 - r_{vi})$ и поверхностную область с $r_c \leq r < R_p/2$, где находятся атомы Si_I . Вероятность избежать аннигиляции для разделившихся вакансии V и междоузельного атома Si_I , расположенных друг от друга на расстоянии $d \leq r_{vi}$, обозначим $\omega_d = 6\omega_1\omega_c$, где $6\omega_c$ - вероятность атому Si_I оказаться в пространственном положении Q вокруг V , допускающем заряженное состояние метастабильной пары V, Si_I , ω_1 - вероятность того, что метастабильная пара в конфигурации Q заряжена (1). Считаем, что заряженное состояние образуется в одном из шести симметричных направлений (3 оси S_4) группы симметрии тетраэдра T_d . Тогда вероятность аннигилировать в оболочке атомам Si_I , оказавшимся на поверхности кластера, равна $1 - \omega_d$.

Среднюю плотность вакансий в области разупорядочения N_{vr} , количество вакансий K_{ve} и междоузельного кремния K_{ie} в поверхностной области найдем в виде

$$N_{vr} = \frac{6\nu(T_k)}{\pi R_p^3}, \quad K_{ve} = \nu(T_k) \left(1 - \left(1 - \frac{2r_{vi}}{R_p} \right)^3 \right), \quad K_{ie} = \nu(T_k)(1 - \omega_d). \quad (7)$$

Функция $R_p(T_k)$ при $T_k \geq 10^4$ эВ рассчитана в работе [13], при $T_k < 10^4$ эВ, использовались значения R_p , полученные экстраполяцией.

Рассмотрим два случая, соответствующих неравенствам $K_{ie} \geq K_{ve}$ и $K_{ie} < K_{ve}$. В первом случае аннигилируют K_{ve} пар V, Si_I, остальные атомы Si_I отделены от вакансий расстоянием $r > r_{vi}$ и дают вклад в концентрацию первичных дефектов. Во втором случае аннигилируют K_{ie} пар V, Si_I, объем ядра увеличивается за счет внутренней части оболочки, занятой неаннигилировавшими вакансиями. Тогда объем ядра определяется формулой

$$v_c = \pi(R_p - 2r_{vi})^3 / 6 + \Delta v_c, \quad (8)$$

$$\text{где } \Delta v_c = \begin{cases} 0 & \text{при } K_{ie} \geq K_{ve}, \\ (K_{ve} - K_{ie}) / N_{vr} & \text{при } K_{ie} < K_{ve}. \end{cases}$$

Среднее количество междоузельных атомов, избежавших аннигиляции,

$$v_i = \begin{cases} v(T_k)(1 - 2r_{vi} / R_p)^3 & \text{при } K_{ie} \geq K_{ve}, \\ v(T_k)\omega_d & \text{при } K_{ie} < K_{ve}. \end{cases} \quad (9)$$

Дивакансии образуются в ядре из вакансий, расположенных в объеме сферы реакции v_w . Энергия связи двух вакансий $E_{dw} \geq 1,6$ эВ [3], поэтому диссоциацию дивакансий в интересующей нас области температур $T \leq 400$ К не учитываем. Считаем, что в образовании дивакансии участвует вакансия, ближайшая к данной в пределах объема v_w . Вероятность обнаружить ближайшую вакансию в объеме v_w найдем из распределения Пуассона

$$\omega_w = 1 - \exp\{-N_{vr} \cdot v_w\}. \quad (10)$$

Значение $v_w = 4\pi a^3 / 3$. В каскаде, созданном атомом с энергией $T_k < T_{do}$, $N_{vr}v_w \ll 1$, поэтому образованием многовакансионных комплексов в этом случае можно пренебречь.

Используя (10), найдем среднее количество дивакансий v_w и оставшихся вакансий v_v :

$$v_w = 0.5N_{vr} \cdot v_c(1 - \exp\{-N_{vr} \cdot v_w\}), \quad (11)$$

$$v_v = N_{vr} \cdot v_c \cdot \exp\{-N_{vr} \cdot v_w\}. \quad (12)$$

Формулы (11, 12) верны в областях разупорядочения при условии $v_c > v_w$, выполняющемся для всех параметров расчета.

Среднее число ПРД, созданных одной ионизирующей частицей на единице длины её проективного пробега, при энергии атома отдачи $2T_{dm} \leq T_k \leq T_m \leq T_{do}$ получим, используя формулы (9, 11, 12), в виде

$$\begin{pmatrix} G_{Si} \\ G_V \\ G_W \end{pmatrix} = N_0 \int_{2T_{dm}}^{T_m} \begin{pmatrix} v_i \\ v_v \\ v_w \end{pmatrix} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k. \quad (13)$$

Формула (13) отличается от аналогичных формул [5] тем, что $v_i \neq v$ и $v_v \neq v$.

При $T_k > T_{do}$ вакансии и дивакансии не дают вклад в G_V , G_W , так как находятся в пределах ядра области разупорядочения. Значение G_{Si} вычисляется аналогично (13):

$$G_{Si} = N_0 \int_{T_{do}}^{T_m} v_i \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k. \quad (14)$$

Для областей разупорядочения определим следующие средние значения: радиус R_{do} и количество неаннигилировавших вакансий N_{vdo} , из которых формируется область разупорядочения,

$$R_{do} = \frac{\int_{T_{do}}^{T_m} \left(\frac{3v_c}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k}{\int_{T_{do}}^{T_m} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k}, \quad (15)$$

$$N_{vdo} = \frac{\int_{T_{do}}^{T_m} N_{vr} v_c \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k}{\int_{T_{do}}^{T_m} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k}. \quad (16)$$

Дифференциальное сечение рассеяния σ_d классического протона рассчитывалось по формуле Линдхарда - Нельсона - Шарфа с учетом энергетических зависимостей ионизационных потерь, электронного и ядерного торможения в области низких и высоких энергий [13, 14, 15].

Среднее число областей разупорядочения, созданных одной ионизирующей частицей на единице длины её проективного пробега,

$$G_{do} = N_0 \int_{T_{do}}^{T_m} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k. \quad (17)$$

Области разупорядочения являются наномасштабными объектами со средним радиусом менее 100 нм. Распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне кремния для различных значений параметров областей разупорядочения рассчитано в [16]. Основной вклад в распределение плотности электронных состояний дают энергетические уровни вакансионного происхождения, хаотически распределенные в пределах области разупорядочения.

Распределение радиационных дефектов в образце кремния зависит от энергии падающих протонов. Низкоэнергетические протоны создают дефекты в поверхностной области. На рис. 1, рис. 2 показано рассчитанное распределение по глубине среднего числа ПРД, созданных одним протоном на единице длины проективного пробега. В расчетах учитывались потери энергии протона в следствие рассеяния на атомах и их ионизации.

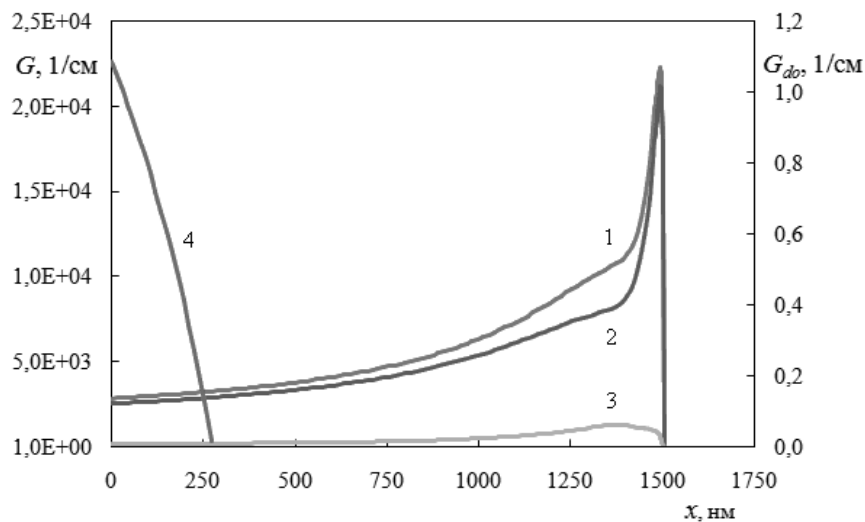


Рис. 1. Скорость генерации первичных радиационных дефектов, созданных в кремнии протонами с энергией $E_p = 180$ кэВ:

1 – междоузельного кремния G_{Si} , 2 – вакансий G_v ,
3 – диваконсий G_w , 4 – областей разупорядочения G_{do}

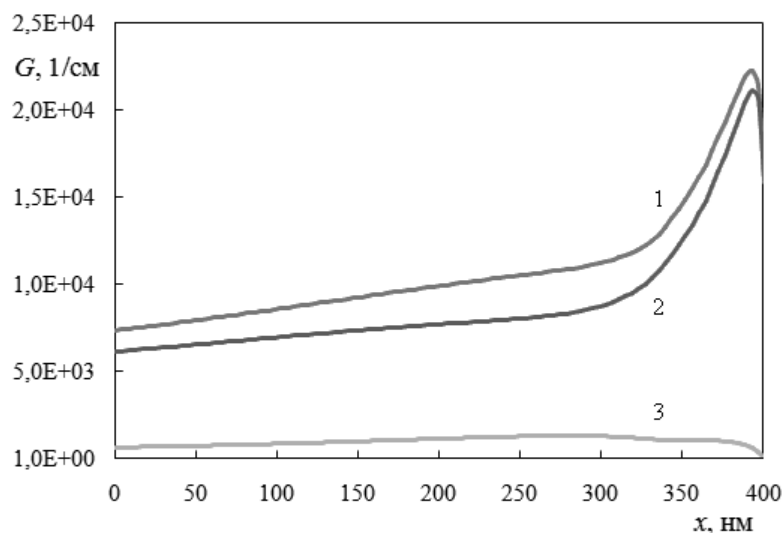


Рис. 2. Скорость генерации первичных радиационных дефектов, созданных в кремнии протонами с энергией $E_p = 40$ кэВ:

1 – междоузельного кремния G_{Si} , 2 – вакансий G_V ,
3 – диваконсий G_W

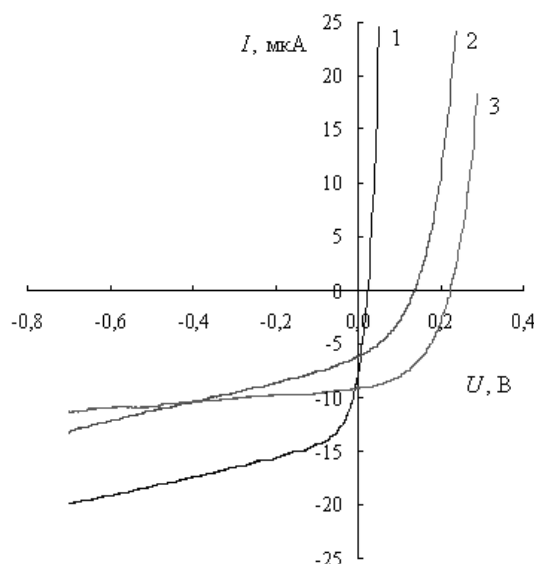


Рис. 3. ВАХ кремниевых структур:

1 – энергия облучения $E_p = 180$ кэВ, 2 – энергия облучения $E_p = 40$ кэВ, 3 – необлученный образец

На рис. 3 приведены экспериментальные ВАХ кремниевых p^+-p структур, облученных протонами с плотностью 10^{15} см^{-2} и необлученного образца. Обратный ток насыщения образца 1, облученного протонами с $E_p = 180$ кэВ в 21 раз больше, чем образца 2, облученного протонами с $E_p = 40$ кэВ и в 112 раз больше, чем необлученного образца 3. Этот факт отражает характер распределения ПРД по глубине. В образце 1 радиационные дефекты распределены не только в сильно легированной области,

но и во всей области пространственного заряда n - p -перехода, в результате чего изменяется потенциал внутреннего электрического поля. В образце 2 радиационные дефекты распределены преимущественно в сильно легированной поверхностной области, а их концентрация меньше концентрации основных примесей.

Библиография

1. Челябинский А.Р. Дефектно-примесная инженерия в имплантированном кремнии / А.Р. Челябинский, Ф.Ф. Комаров // Успехи физ. наук. 2003. Том 173. №8. С.813-846.
2. Вавилов В.С. Дефекты в кремнии и на его поверхности / В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. М.: Наука. 1990. 216 с.
3. Емцев В.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках / В.В. Емцев, Т.В. Машовец. М.: Радио и связь. 1981. 248 с.
4. Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты / Ж. Бургуэн, М. Ланно. М.: Мир. 1985. 304 с.
5. Кузнецов Н.В. Радиационная стойкость кремния / Н.В. Кузнецов, Г.Г. Соловьев. М.: Энергоатомиздат. 1989. 96 с.
6. Кинчин Г.Х. Смещение атомов твердых тел под действием излучения / Г.Х. Кинчин, Р.С. Пиз // Успехи физ. наук. 1956. Т. 60. № 4. С.590-615.
7. Lindhard J. Integral equations covering radiation effects notes an atomic collision II / J. Lindhard, V. Nielson, M. Scharff, P.V. Thomson // Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1963. Vol.33. № 10. P.14-42.
8. Богатов Н.М. Моделирование разделения пар Френкеля, образовавшихся в кремнии в результате облучения потоком ионизирующих частиц / Н.М. Богатов, М.С. Коваленко // Коллективная монография. Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий. Краснодар: Краснодарский ЦНТИ, 2012. С. 233-240.
9. Богатов Н.М. Радиационные дефекты в кремнии, выращенном методом Чохральского / Н.М. Богатов // Поверхность. 1999. №8. С. 66-69.
10. Вавилов В.С. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках / В.С. Вавилов, А.Е. Кив, О.Р. Ниязова. М.: Наука. 1981. 368 с.

11. Van Lint V.A. Energy dependence of displacement effects in semiconductors / V.A. Van Lint, R.E. Leadon, J.F. Colwell // IEEE Trans. of Nucl. Sci. 1972. Vol. NS-19. № 6. P.181-185.

12. Van Lint V.A. Implications of cluster model of neutron effects in silicon / V.A. Van Lint, R.E. Leadon // Lattice Defects in Semiconductors. Conf. 1974. London-Bristol. Institute of Physics. 1975. P.227-232.

13. Буренков А.Ф. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей (теория, метод расчета, таблицы) / А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. Минск.: БГУ. 1980. 352 с.

14. Ziegler J. F. The Stopping of Energetic Light Ions in Elemental Matter / J. F. Ziegler // J. Appl. Phys / Rev. Appl. Phys. 1999. Vol.85. P.1249-1272.

15. Andersen H.H. An apparatus to measure stopping powers for low-energy antiprotons and protons / H.H. Andersen, A. Csete, T. Ichioka, H. Knudsen, S.P. Moller, U.I. Uggerhoj // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002. Vol. 194. P.217-225.

16. Богатов Н.М. Расчет плотности электронных состояний наноразмерных областей разупорядочения, созданных протонами в кремнии / Н.М. Богатов, Л.Р. Григорьян, М.С. Коваленко // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2011. №5. С.36-39.

12. Nieminen R.M. Vacancy defects in c-Si: electronic and ionic structures / R.M. Nieminen, M.J. Puska // Properties of Crystalline Silicon, London: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers. 1999. P.309-318.

13. Богатов Н.М. Моделирование кинетики радиационного дефектообразования в кремнии, легированном литием / Н.М. Богатов, М.С. Коваленко // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2007. №1. С 34-40.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ ЗАМОРАЖИВАНИЯ НА СПЕКТРЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ АЦЕНАФТЕНА В МАТРИЦАХ Н.-ГЕКСАНА

Дерябин М. И.^{1,2}, Жданова Н. В.²

¹Лаборатория фотоники молекул, Россия, 355000, Ставрополь, 2-ой параллельный проезд, 13, 8(928)324-06-74, e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru;
²Северо-Кавказский федеральный университет, Россия, 355029, Ставрополь, пр. Кулакова, 2.

В работе [1] сообщалось о трех видах молекулярных спектров фосфоресценции аценафтена в поликристаллическом н.-гексановом растворе при 77 К (рис. 1). Для концентраций от 10^{-2} до 10^{-3} моль/л наблюдался квазилинейчатый спектр (спектр 2 рис. 1). При концентрациях меньших 10^{-3} моль/л с коротковолновой стороны от квазилиний появлялись полосы (спектр 1 рис. 1), интенсивность которых увеличивалась по отношению к квазилиниям при медленном замораживании. Появление подобных полос наблюдалось ранее [2] и в спектре флуоресценции при таких же концентрациях. В узком интервале концентраций в области 10^{-1} моль/л появляются широкие молекулярные полосы, смещенные относительно квазилиний в длинноволновую область (спектр 3 рис. 1). Колебательная структура и распределение интенсивности в этих трех спектрах одинаковы. Показано, что за спектр 2 ответственны молекулы, внедренные в кристаллическую решетку н.-гексана, а за спектр 1 – молекулы, вытесненные на поверхность его кристалликов. Этот вывод согласуется с общепринятым взглядом на природу этих двух спектров [3]. Причины появления спектра 3, как и механизмы влияния температуры на его параметры и параметры спектра 2, оставались не установленными. В настоящей работе на основании результатов комплексного исследования закономерностей влияния концентрации, температуры, скорости замораживания и отжига сделана попытка их интерпретации. Квазилинейчатый спектр 2 имеет мультиплетную структуру (рис. 1 и рис. 2), состоящую из четырех компонентов с длинами волн 476.1 нм, 478.3 нм, 478.6 нм и 480.5 нм, соответствующих 0-0 переходу.

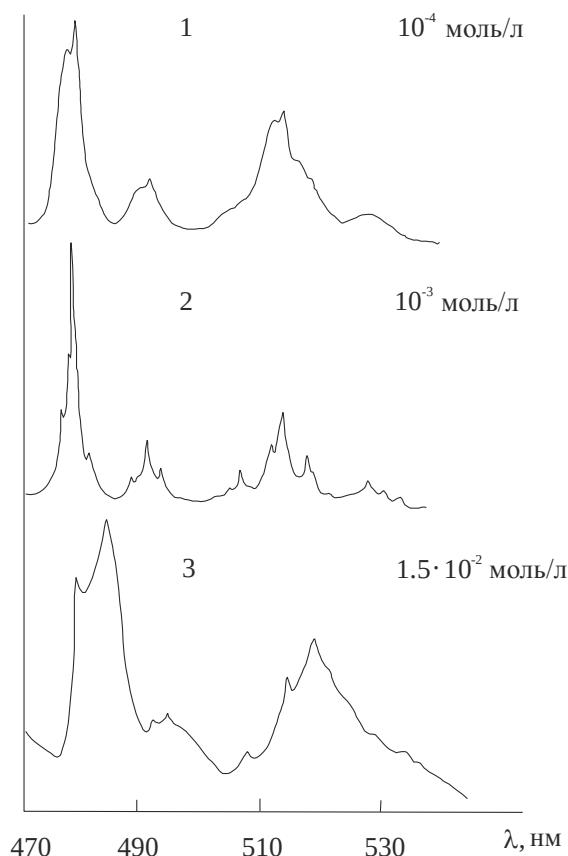


Рис. 1. Спектр фосфоресценции при различных концентрациях аценафтена в н.-гексане ($T = 77$ К, быстрое замораживание).

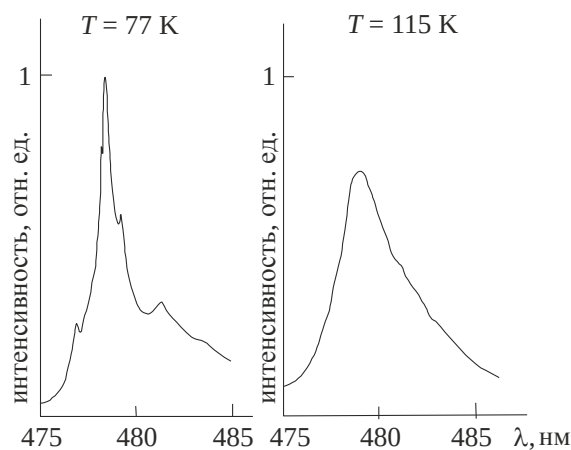


Рис. 2. 0-0 полоса квазилинейчатого спектра фосфоресценции аценафтена в н.-гексане при 77 К и 115 К ($C = 10^{-3}$ моль/л).

При медленном замораживании, как и после отжига раствора, интенсивность коротковолновой компоненты ($\lambda = 476.1$ нм) уменьшается. При нагревании раствора от 77 К интегральная интенсивность спектра 2 не изменяется и начинает падать вблизи точки плавления н.-гексана (178 К) (рис. 3). В процессе нагревания мультиплетная структура 0-0 полосы исчезает начиная со 115 К, превращаясь в бесструктурную полосу с полушириной 180 см^{-1} . Эта величина близка к расстоянию между коротковолновой и длинноволновой компонентами мультиплета, равному 190 см^{-1} . Выдвинуто предположение, что такое преобразование 0-0 полосы спектра 2 обусловлено температурным уширением квазилиней компонент мультиплета, в результате чего они уже не разрешаются.

Для выяснения возможной природы широкополосного спектра 3 были изучены закономерности влияния температуры на его интенсивность (рис. 3, кривая 1) и положение максимума 0-0

полосы (рис. 4), а так же на кинетику затухания фосфоресценции на различных ее участках (табл. 1).

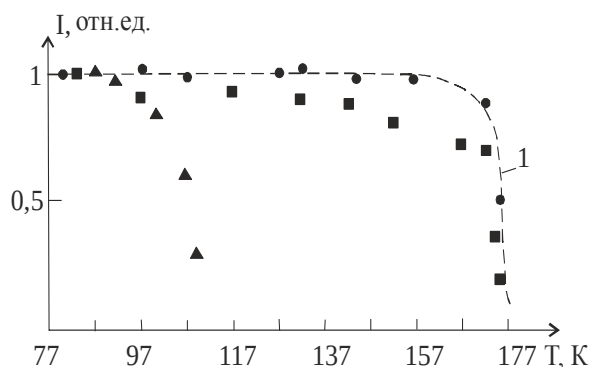


Рис. 3. Температурная зависимость интегральной интенсивности длинноволновой 0-0 полосы аценафтена $C = 10^{-1}$ моль/л. Возбуждение ПРК-2 ф - 313 нм.
 ▲ - коротковолновая полоса;
 ■ - квазилиния;
 ● - длинноволновая полоса.

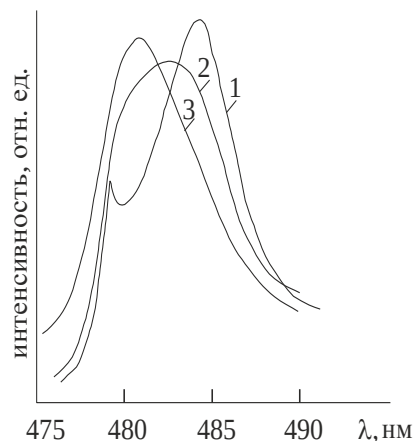


Рис. 4. 0-0 полоса спектра фосфоресценции аценафтена в н.-гексане ($C = 10^{-1}$ моль/л).
 1 - $T = 77$ К; 2 - $T = 107$ К; 3 - $T = 160$ К.

Табл. 1. Время затухания фосфоресценции аценафтена для различных участков 0-0 полосы при 3-х значениях температуры.

λ , нм	478.0	480.5	483.6
$\tau, \pm 0.05$ с	$T = 77$ К		
	2.70	2.65	2.67
	$T = 120$ К		
	2.63	2.65	2.62
	$T = 155$ К		
	2.65	2.65	2.67

При нагревании образца от 77 К интенсивность спектра 3 изменяется незначительно и полностью тушится вблизи точки плавления растворителя (178 К), как и интенсивность спектра 2. Это подтверждает, что центрами свечения, ответственными за спектр 3, являются молекулы, внедренные в кристаллическую решетку н.-гексана [3]. При температуре 77 К 0-0 полоса спектра 3 имеет ширину около 180 см^{-1} . Повышение температуры от 77 К сопровождается изменением формы контура и смещением максимума полосы в коротковолновую область. Температурный сдвиг спектра 3 (рис. 4) в коротковолновую область происходит без изменения интегральной интенсивности его полос и равен 150 см^{-1} для интервала температур от 77 К до 140 К. Дальнейшее повышение температуры до точки плавления растворителя не приводит к заметному смещению максимума 0-0 полосы. Указанное температурное смещение спектра 3 является обратимым.

Время затухания фосфоресценции центров, ответственных за спектр 3, не зависит от длины волны в пределах 0-0 полосы и от температуры в интервале от 77 К до 150 К (табл. 1). Указанные экспериментальные результаты интерпретируются в предположении неоднородного уширения спектральных полос, в основе которого лежит механизм, обуславливающий мультиплетную структуру спектра 2. Отличие заключается в том, что высокие концентрации молекул аценафтена искажают кристаллическую решетку н.-гексана, что значительно увеличивает число возможных положений примесной молекулы в решетке, следовательно и число близко расположенных компонент в мультиплете, которые не разрешаются при 77 К. С увеличением температуры изменяется функция распределения молекул аценафтена по частотам перехода, что ведет к смещению неоднородно уширенного спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «Ставгрупп» г. Ставрополя.

Литература

[1] Дерябин М.И., Дзарагазова Т.П., Падалка В.В., Солодунов В.В. Температурная зависимость спектров фосфоресценции аценафтена в матрицах н.-гексана // Вестник Ставропольского государственного педагогического университета. 1995. № 2. С. 116 – 119.

[2] Dekkers J.J., Hoornweg G.Ph., MacLean C., Velthorst N.H. Some Characteristic Features of Shpolskii Spectra Fluorescence Spectra of Acenaphthene in n-Alkane Matrices // J. of molecular spectroscopy. 1977. V. 68. P. 56 – 67.

[3] Гребенщиков Д.М., Персонов Р.И. Температурная зависимость фосфоресценции и особенности излучающих центров в замороженных кристаллических растворах // Журнал прикладной спектроскопии. 1970. Т. 13, № 3. С. 451 – 454.

МЕТОД МОМЕНТОВ В ТЕПЛОВОЙ МОДЕЛИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ СТЕКЛЯННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Шеманин В.Г.¹, Мкртычев О.В.²

¹ НПИ ФГБОУ ВПО КубГТУ, г. Новороссийск,

² филиал ФГБОУ ВПО «БГТУ им. В. Г. Шухова» в г. Новороссийске
353900, г.Новороссийск, ул.Мысхакское шоссе, д.75,
филиал БГТУ им. В. Г. Шухова в г. Новороссийске,
тел.(факс)88617-221333, e-mail: oleg214@ya.ru

Лазерная абляция вещества лежит в основе лазерной технологии обработки материалов и всё шире используется в различных областях науки и техники, находя себе применение в медицине и метрологии, генетике и промышленности, IT-индустрии и космических технологиях. Различным теоретическим и экспериментальным проблемам лазерной абляции посвящено огромное количество работ [см. 1-5 и литературу в них]. Цель данной работы продолжить исследования [6-10], связанные с различными аспектами лазерного абляционного разрушения, и рассмотреть количественные методы исследования лазерного абляционного разрушения и получить результаты, которые можно сравнить с экспериментальными значениями.

Для численного моделирования распространения тепловой волны в материале при процессах, возникающих в ходе лазерного абляционного разрушения материала, выбран метод моментов [11, 12]. При этом рассматривался одномерный случай в СК, связанной с фронтом лазерной абляции, где уравнение теплопроводности имело вид:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = v \frac{\partial H}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \frac{\partial I}{\partial z} \equiv B[T].$$

Метод моментов имеет много общего с известным методом Галёркина являются частными случаями методов взвешенных вычетов [11]. В работе [3] использовалась система уравнений для первых двух моментов распределения энтальпии. В качестве двух зависящих от времени функций были выбраны температура поверхности $T_s(t)$ и пространственный момент распределения энтальпии $I(t)$. Эти две величины дают основную информацию о распределении энтальпии в поверхностном слое твёрдого тела,

которое в свою очередь, определяет динамику процесса лазерной абляции [12]. Исключительно важным для метода моментов является правильный выбор пробной функции. В работе [3] эта функция была выбрана в виде

$$H_p(z, t) = \frac{1}{1-\alpha l} \left[\left(H_s - \frac{I_s l}{\chi_s} \right) e^{-\alpha z} - \left(\alpha l H_s - \frac{I_s l}{\chi_s} \right) e^{-\frac{z}{l}} \right].$$

После этого решение задачи сводится к системе из нескольких дифференциальных уравнений для функций $T_s(t)$, $l(t)$, $v(t)$ и $h(t)$

$$\begin{cases} \dot{T}_s = f_1(T_s, l, h, v) \\ \dot{l} = f_2(T_s, l, h, v) \\ \dot{h} = f_3(T_s, l, h, v) \\ \dot{v} = f_4(T_s, l, h, v) \end{cases},$$

которую надо проинтегрировать с соответствующими начальными условиями. Такой подход оказывается более гибким и удобным для анализа экспериментальных данных, чем прямое численное решение краевой задачи теплопроводности методом конечных разностей либо конечных элементов.

Для решения полученных систем дифференциальных уравнений применялся стандартный пакте прикладных программ. Используя средства этого пакета, были написаны программы для проведения вычислений в разных временных диапазонах и при различных начальных условиях. Для микросекундного диапазона брались значения длительности лазерного импульса по полувысоте $t_1 = 300$ мкс и энергия в импульсе $\Phi = 1,2$ Дж, для наносекундного – $t_1 = 10$ нс и $\Phi = 100$ мДж, соответственно. Площадь взаимодействия лазерного импульса с материалом поверхности в экспериментах была примерно равна 10^{-8} см². Интенсивность на фронте абляции $I_s = \Phi/(st_1)$ получилась равной $4 \cdot 10^8$ Дж·см⁻²·с⁻¹ и 10^{11} Дж·см⁻²·с⁻¹ для наносекундного и микросекундного диапазона, соответственно. Константы T_a и v_0 , описывающие кинетику теплового испарения конденсированных тел, брались из диапазона от 700 до 15000 К для характерной температуры и от 10^5 до 10^7 см·с⁻¹ для характерной скорости.

Приведём пример вычислений параметров лазерной абляции для наносекундного диапазона. Значения величин были равны: коэффициент поглощения $\alpha = 10^5$ см⁻¹, температура на бесконечности и начальная температура поверхности $T_\infty = T_s(0) = 300$ К, коэффициент температуропроводности $\chi = 1,38 \cdot 10^{-2}$ Вт·см⁻¹

$1 \cdot \text{K}^{-1}$, плотность $\rho = 2,201 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, скрытая теплота испарения на единицу объёма $L = 3360 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-3}$ и начальное значение характерной тепловой длины $l(0) = 10^{-9} \text{ см}$. При заданных начальных условиях программа Heat_mom, которая фактически запускает функцию Heat_mom(10^5 , 300, 0.0138, 3360, 4000, 1.052, 2.201, 10^{11} , $3 \cdot 10^6$) дала следующие значения для динамики развития температуры и характерной тепловой длины (рис.1, 2).

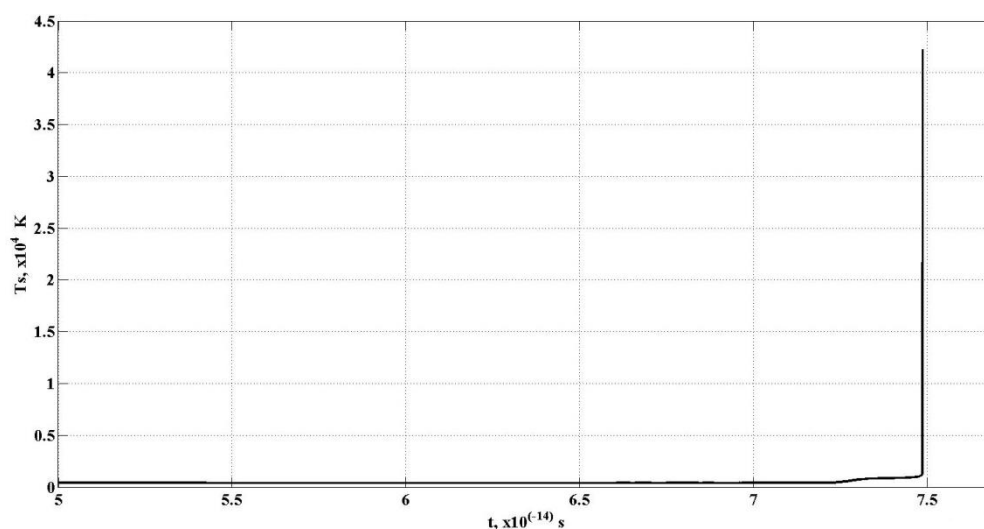


Рис.1. Динамика изменения температуры $T_s(t)$ поверхности материала в процессе лазерной абляции.

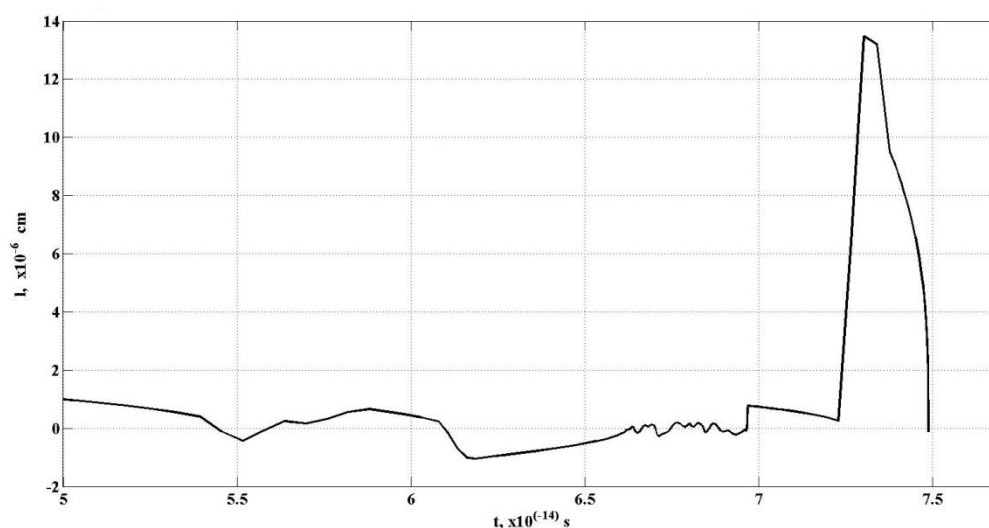


Рис. 2. Зависимость характерной тепловой длины l от времени t .

Оба графика показывают как к моменту времени примерно равному 0,072 пс начинается резкое изменение поведения системы, в частности, резкое увеличение температуры более чем в 30 раз до 4000 К, за промежуток времени менее чем 0,01 пс.

Подобные результаты имеют физический смысл и поддаются осмысленной интерпретации. При этом они и качественно, и количественно (с учётом ошибок), согласовываются с результатами других авторов [1, 3, 12].

Исследования различных задач лазерной абляции, проведённые в [3] показывают, что метод моментов обеспечивает точность от 20 до 30% и позволяет легко учесть температурные изменения $c(t)$, $\kappa(t)$ и $A(t)$. Это позволяет рассматривать метод моментов как один из перспективных численных методов для количественного решения задач в области лазерного абляционного разрушения.

Литература

1. Анисимов С.И., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Нишихара К., Опарин А.М., Петров Ю.В. Разрушение тонкой плёнки под действием ультракороткого лазерного импульса. Письма в ЖЭТФ. – 2003. – Т.77(11). – С.731-736.

2. Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Покотило И.Л. Взаимосвязь характеристик лазерного разрушения в статистической теории. Квантовая электроника. – 2000. – Т.30. №7. – С.592-596.

3. Arnold N., Luk'yanchuk B., Bityurin N. A fast quantitative modelling of ns laser ablation based on non-stationary averaging technique. Applied Surface Science. – 1998. – V. 127-129. – P. 184-192.

4. Черноножкин Н.С., Сапрыкин А.И. Особенности лазерной абляции стекла и стали и их влияние на результаты ЛА-ИСП-МС анализа. Аналитика и контроль. – 2011. – Т.15, №4. – С.413-420.

5. Казанцев С.Г. Оптическая стойкость материалов окон широкоапертурных импульсно-периодических CO₂-лазеров. Квант. электрон. – 1998. – Т. 25. №. 6. – С. 555-557.

6. Мкртычев О.В., Кадрик К.А. К динамике и кинематике энергетического взаимодействия с системой плоскопараллельных или концентрических сред. Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова. Научно-теоретический журнал – №1. 2014. – Изд-во БГТУ им. В.Г.Шухова. – С.233-237. – 262 с.

7. Воронина Э.И., Ефремов В.П., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Исследование лазерного абляционного нагружения полимеров. Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34. В. 23. – С. 59.

8. Voronina E.I., Efremov V.P., Privalov V.E., Shemanin V.G. Laser ablation thresholds of polymer materials studies . Proc. SPIE. – 2003. – V. 5381. – P. 178-185.

9. Мкртычев О.В. Аналитическое исследование энергетических коэффициентов отражения и преломления света. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. – 2012. №4. – С.36-37.

10. Мкртычев О.В., Аткарская А.Б., Шеманин В.Г. Изменение показателя преломления наноразмерных плёнок при модифицировании стеклянных подложек. Известия высших учебных заведений. Физика. – №8/2. 2012. – Издание ТомскГУ. – С.238-239

11. Воробьёв Ю.В. Метод моментов в прикладной математике. – М.: Физматгиз. 1958. – 186 с.

12. Анисимов С. И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции. УФН. – 2002. – Т. 172. №3. – С.301-333.

РАСХОДИМОСТЬ ИЗЛУЧЕНИЯ МИКРОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРА НА РАСТВОРЕ РОДАМИНА 6Ж И КОМПОЗИТА НАНОПОРИСТОЕ СТЕКЛО-ПОЛИМЕР, АКТИВИРОВАННОГО ПЕРИЛЕНОМ

С.С.Ануфрик, В.В.Тарковский, Г.Г.Сазонко

В последнее время в качестве активных сред лазеров на красителях были предложены новые перспективные твердотельные элементы на основе матриц различного типа, активированных красителями. Это, прежде всего, композиты - нанопористые стекла с полимером (НПС-П) [1, 2], гибридные нанокомпозиты [2,3], а также полиуретановые матрицы [4]. В [1-4] делается вывод о том, что новые твердотельные матрицы являются перспективным материалом для создания твердотельных лазерных элементов, активированных органическими красителями. Лазеры, созданные на их основе, обладают хорошими физическими характеристиками: высокой механической и лазерной прочностью, хорошими термооптическими характеристиками, стабильностью работы в частотном режиме, легко активируются красителями. При когерентной наносекундной накачке достигается коэффициент преобразования на уровне 60-70%, а при микросекундной когерентной накачке в лазере-преобразователе – до 40%.

Одним из слабых мест новых твердотельных сред являются их пространственно-угловые характеристики генерируемого излучения. Одной из причин их ухудшения является светорассеяние излучения накачки и генерации гетерогенной средой на основе НПС-П [5].

В связи с выше изложенным, данная работа посвящена сравнительному исследованию расходимости излучения микросекундного лазера на основе этанольного раствора родамина 6Ж и твердотельного лазера на основе НПС-П, активированного периленом в зависимости от плотности энергии накачки.

В экспериментах по исследованию пространственно-угловых характеристик микросекундного лазера на основе красителей, внедренных в НПС-П, использовалась экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке 1. Использовался лазер на красителях с двухступенчатым

возбуждением аналогичный описанному в [6] и схема измерения расходимости генерируемого излучения. В качестве источника микросекундной когерентной накачки использовался лазер на красителях на основе модернизированного варианта коаксиальной лампы-кюветы конструкции Дзюбенко [7].

Определение расходимости генерируемого излучения для лазера накачки и лазера-преобразователя производилось методом регистрации фокального пятна генерации на диффузно отражающем экране с помощью вебкамеры (рисунок 1). Ослабление яркости пятна генерации на экране осуществлялось с помощью нейтральных светофильтров.

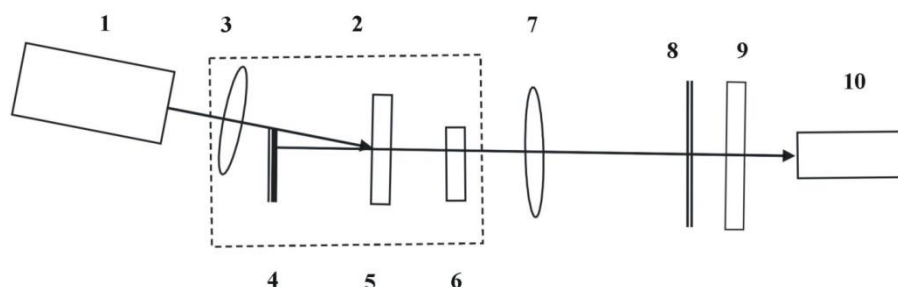


Рис. 1. Схема эксперимента по измерению расходимости излучения лазера: 1- лазер на красителях с ламповой накачкой или ИАГ:Nd³⁺; 2- лазер-преобразователь на растворе красителя или красителя в НПС-П; 3- фокусирующая линза с $f = 12$ см; 4 - глухое зеркало лазера-преобразователя; 5 - кювета с раствором красителя или элемент на основе НПС-П; 6 - выходное зеркало лазера-преобразователя; 7 - линза с $f = 100$ см; 8 – диффузно отражающий экран; 9 – нейтральный светофильтр; 10 – вебкамера.

На рисунках 2-5 представлены результаты измерения расходимости излучения для двух вариантов активных сред – жидкостного и твердотельного. На рисунках 2 и 3 представлены изображения пятен генерации на диффузно отражающем экране в фокальной плоскости длиннофокусной линзы, полученные с помощью вебкамеры в зависимости от плотности энергии накачки: для этанольного раствора родамина 6Ж (рисунок 2) и перилена внедренного в НПС-П (рисунок 3). На рисунке 4 представлена зависимость расходимости излучения от плотности энергии накачки для этанольного раствора родамина 6Ж и перилена внедренного в НПС-П. На рисунке 5 показаны изображения пятен генерации на диффузно отражающем экране в фокальной плоскости длиннофокусной линзы для этанольного раствора

родамина 6Ж и перилена внедренного в НПС-П для двух одинаковых плотностей энергии накачки.

Результаты эксперимента показывают, что по основному пятну в фокальной плоскости длиннофокусной линзы расходимость излучения для двух рассматриваемых случаев сравнима (рисунок 4). В области оптимальных плотностей энергии накачки где наблюдается максимальный КПД преобразования у жидкостного варианта расходимость излучения несколько ниже (рисунок 4).

Как видно из рисунка 4 (кривые 1 и 2) для обоих вариантов активных сред существуют диапазоны плотностей энергии накачки где расходимость излучения возрастает ($1-2 \text{ Дж/см}^2$, $4-5 \text{ Дж/см}^2$), а в диапазонах плотностей $2-4 \text{ Дж/см}^2$ и $5-6 \text{ Дж/см}^2$ расходимость излучения не меняется.

Недостатком твердотельного варианта активной среды является наличие наряду с основным пятном генерации широкоугольного ореола, расходимость которого в 3-7 раз выше основного пятна (рисунок 3, 4). Из рисунка 3 видно, что ореол появляется когда плотность энергии накачки приближается к 2 Дж/см^2 . Когда плотность энергии накачки превышает $2,5 \text{ Дж/см}^2$ у основного пятна появляется боковая компонента, яркость которой растет с увеличением уровня накачки. Природа данного эффекта в работе не исследовалась. Как видно из рисунка 4 зависимость расходимости широкоугольного ореола от плотности энергии накачки (кривая 3) имеет такой же “ступенчатый” характер, как и для основных пятен генерации обоих вариантов активных сред.

На рисунке 5 показаны изображения пятен генерации на диффузно отражающем экране в фокальной плоскости длиннофокусной линзы для этанольного раствора родамина 6Ж и перилена внедренного в НПС-П для двух одинаковых плотностей энергии накачки (при малых и высоких плотностях). Видно, что в обоих случаях для жидкостного активного элемента широкоугольный ореол отсутствует, а для твердотельного образца наблюдается его значительное увеличение.

Таким образом, результаты этой работы, а также описанные в [5], показывают, что основной причиной большей расходимости излучения от используемого в работе твердотельного элемента на основе НПС-П является светорассеяние излучения накачки и генерации гетерогенной средой на основе НПС-П.

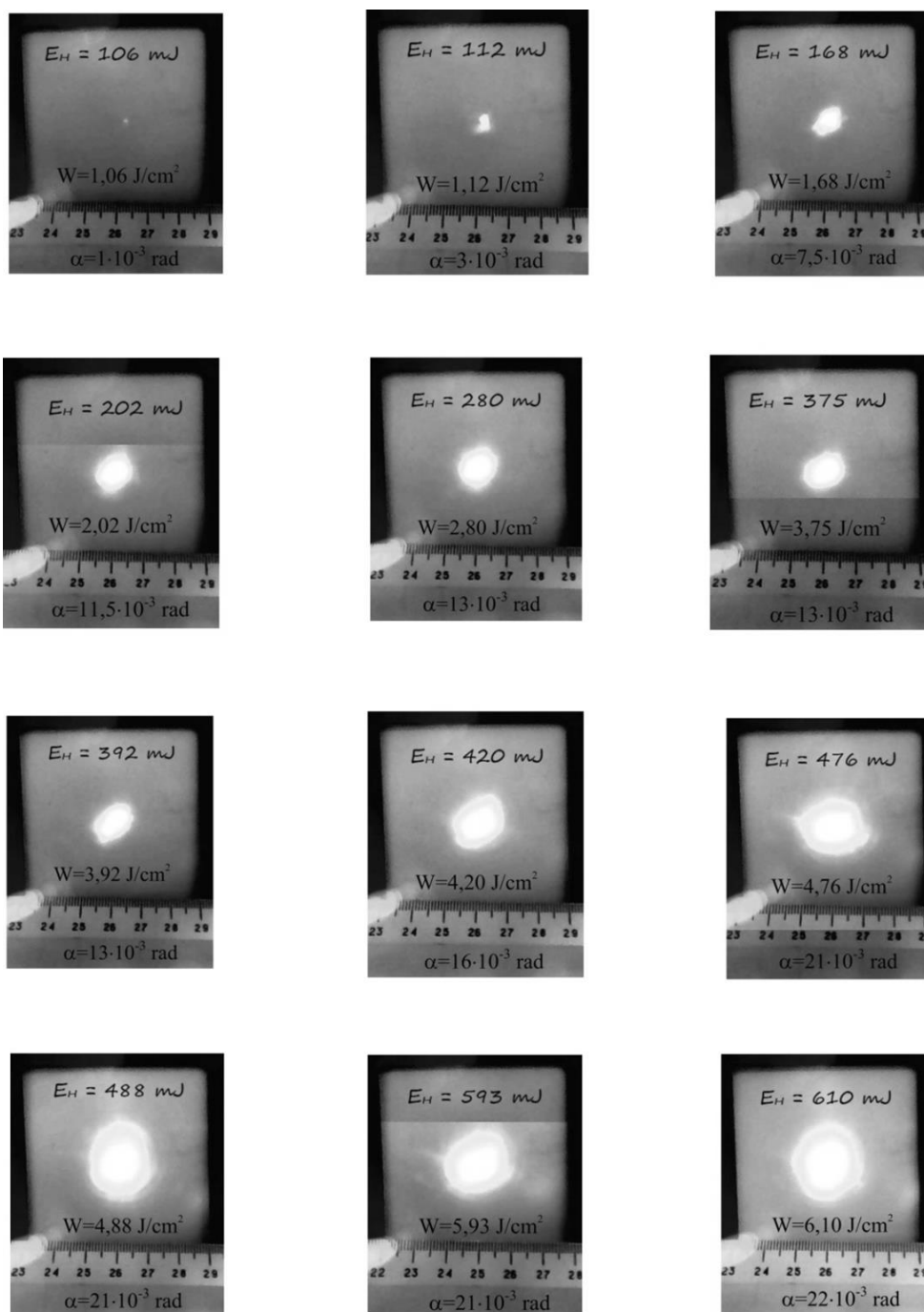


Рис. 2. Изображения пятен генерации на диффузно отражающем экране в фокальной плоскости длиннофокусной линзы в зависимости от плотности энергии накачки для этанольного раствора родамина 6Ж.

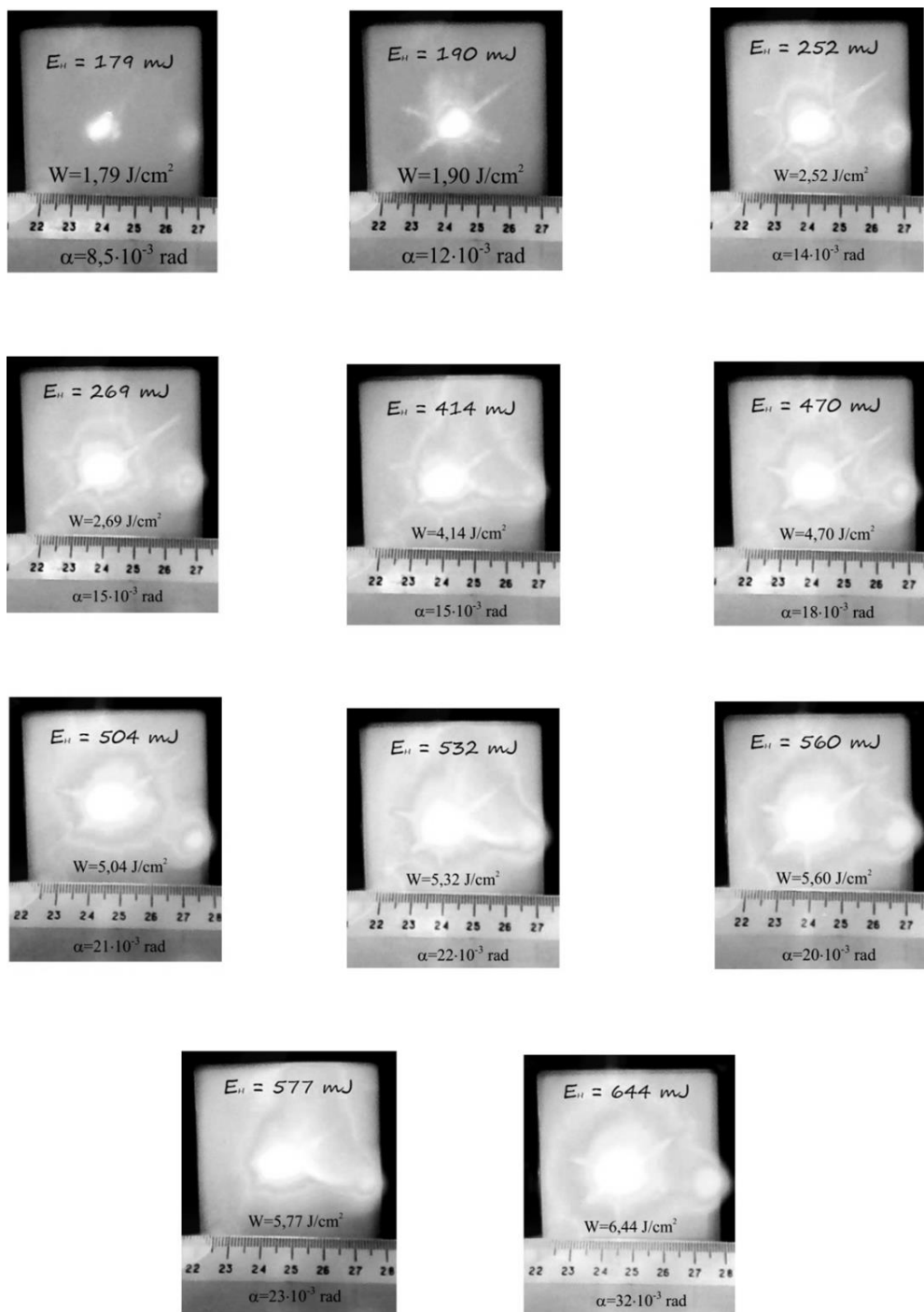


Рис. 3. Изображения пятен генерации на диффузно отражающем экране в фокальной плоскости длиннофокусной линзы в зависимости от плотности энергии накачки для перилена внедренного в НПС-П.

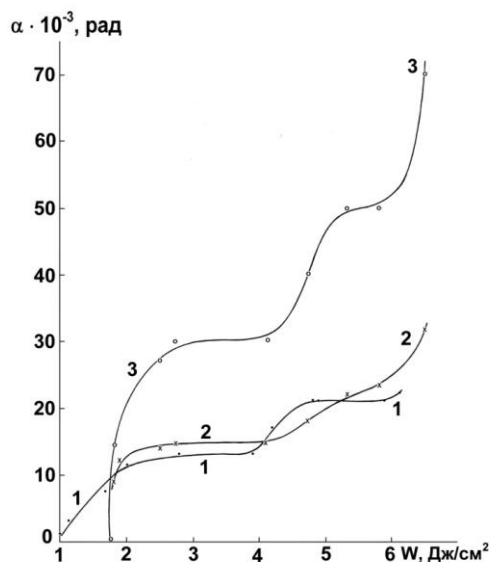


Рис. 4. Зависимость расходимости излучения от плотности энергии накачки для этанольного раствора родамина 6Ж (1); перилена в НПС-П (2) и рассеянного излучения генерации перилена в НПС-П (3)

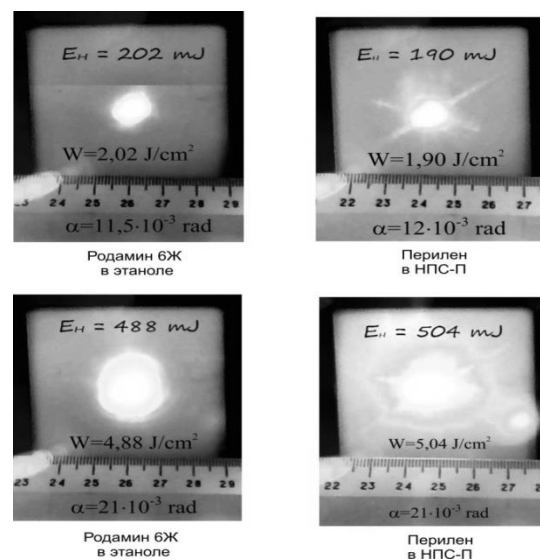


Рис. 5. Изображения пятен генерации на диффузно отражающем экране в фокальной плоскости длиннофокусной линзы для этанольного раствора родамина 6Ж и перилена внедренного в НПС-П для двух одинаковых плотностей энергии накачки.

В решении данной проблемы видится два пути. Во-первых, для уменьшения расходимости можно использовать систему генератор-усилитель с обращением волнового фронта подобную описанной в [8]. Второй путь – использование пространственного фильтра, состоящего из двух софокусных линз с массивной диафрагмой установленной в общей фокальной плоскости. Поскольку расходимость основного пятна существенно не меняется, использование указанного устройства позволит отфильтровать широугольный ореол, правда, с некоторой потерей энергетики.

Литература

1. Алдэг Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Маненков А.А., Пачико Д.П., Пономаренко Е.П., Резниченко А.В., Роскова Г.П., Цехомская Т.С. Композит микропористое стекло - полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. I. Свойства материала // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30, №11. – С. 954-958.
2. Алдэг Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф., Кравченко Я.В., Маненков А.А., Пачико Д.П., Пономаренко Е.П., Резниченко А.В.,

Роскова Г.П., Цехомская Т.С. Композит микропористое стекло - полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. II. Лазерные характеристики // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30, №12. – С. 1055-1059.

3. Копылова Т.Н., Майер Г.В., Солодова Т.В., Тельминов Е.Н., Еремина Н.С., Вайтулевич Е.А., Самсонова Л.Г., Солодов А.М. Активные среды перестраиваемых лазеров на основе гибридных полимеров // Квантовая электроника. – 2008. – Т.38, №2 – С. 109-114.

4. Costela A., Garcia-Moreno I., Gomez C., Garcia O., Sastre R. Environment effect on lasing photostability of Rhodamine 6G incorporated into organic -inorganic hybrid materials // Appl. Phys. – 2004. – В78. – Р. 629-634.

5. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И. Лазерная генерация микросекундных импульсов на полиуретановых матрицах, активированных красителями // Квантовая электроника. – 2006. – Т.36, №8. – С.758-762.

6. Тарковский В.В., Курстак В.Ю., Ануфрик С.С., Колдунов М.Ф., Маненков А.А. Особенности расходимости излучения микросекундного твердотельного лазера на основе композита нанопористое стекло-полимер, активированного красителями. Вестник ГрГУ. 2008. Серия 2, №3. С. 121-126.

7. Тарковский В.В., Курстак В.Ю., Ануфрик С.С. Аномальная зависимость генерационных характеристик растворов красителей от спектрального состава возбуждающего излучения при микросекундной когерентной накачке // Квантовая электроника. – 2003. – Т.33, №10. – С. 869-875.

8. Дзюбенко М.И., Науменко И.Г., Пелипенко В.П., Солдатенко С.Е. Лазер видимого диапазона на красителях с высоким к.п.д. // Письма в ЖЭТФ. – 1973. – Т. 18, №1. – С. 43-46.

9. Батище С.А., Кузьмук А.А., Малевич Н.А., Мостовников В.А. Самомодуляция излучения в лазерной системе на АИГ:Nd³⁺ с двухпроходовым усилителем и обращающим ВРМБ-зеркалом // Журнал прикладной спектроскопии. – 1989. – Т., №6. – С.983-986.

ЛЕГИРОВАНИЕ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}_y\text{Sb}_{(1-y)}$ ПРИМЕСЬЮ ТЕЛЛУРА

Скачков А.Ф., Тумаев Е.Н.

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

Соединение A_3B_5 $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}_y\text{Sb}_{(1-y)}$ является перспективным материалом для применения в современных полупроводниковых приборах, обеспечивающим возможность вариации ширины запрещенной зоны от 1.8 до 1.9 эВ. Примесь сурьмы по отношению к GaInP является изовалентной, т. е. не образует заряженных центров, в тоже время малое добавление сурьмы приводит к снижению сверхструктурного упорядочения в подрешетке III-ей группы, вызывая увеличение ширины запрещенной зоны основного материала GaInP [2].

Наибольшее распространение в качестве донорной примеси соединений A_3B_5 в технологии МОС-гидридной эпитаксии получил Si, как наиболее дешевый и простой в применении. Однако существует ряд недостатков данной легирующей примеси, основным из которых является ограничение в достижении высокого уровня концентрации носителей зарядов. Также для Si характерна самокомпенсация свободных носителей при достижении уровней легирования выше $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что приводит к необходимости поиска альтернативных источников донорной примеси, обеспечивающих возможность получения уровня концентрации носителей зарядов свыше $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, сочетающегося с высокой подвижностью носителей.

Таким источником может является примесь теллура, которая активно применяется для легирования соединений на основе арсенида галлия. В кристаллическую решетку данных соединений Te встраивается на место As, позволяя производить подстройку необходимого уровня легирования изменяя соотношение прекурсоров третьей и пятой группы.

В настоящей работе приведены результаты исследования легирования эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}_y\text{Sb}_{(1-y)}$ примесью теллура при различных соотношениях пятой и третьей группы,

исследовано влияние сурьмы на вхождение теллура в кристаллическую решетку эпитаксиального слоя $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}_y\text{Sb}_{(1-y)}$.

Исследуемые образцы эпитаксиальных слоев $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}_y\text{Sb}_{(1-y)}$, легированных теллуром были получены методом МОС-гидридной эпитаксии в горизонтальном индуктивно нагреваемом реакторе при давлении 75 мбар. В качестве источников третьей группы использовались TMGa и TMIIn , в качестве источника пятой группы использовался PH_3 . Источниками легирующих примесей являлись TMSb и DETe [3]. Эпитаксиальный рост осуществлялся на полуизолирующих подложках GaAs (100) диаметром 100 мм, разориентированные на 6° в сторону $\langle 111 \rangle$. В рамках исследования особенностей вхождения теллура в эпитаксиальные слои $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}_y\text{Sb}_{(1-y)}$, было проведено несколько серий ростовых процессов.

На первом этапе были выращены эпитаксиальные слои GaInP , не содержащие сурьмы, с разной концентрацией теллура, при следующих соотношениях мольных потоков DETe и третьей группы DETe/III : $7,96 \cdot 10^{-3}$, $1,59 \cdot 10^{-2}$, $1,99 \cdot 10^{-2}$, $2,98 \cdot 10^{-2}$, $3,98 \cdot 10^{-2}$. Состав твердой фазы GaInP был подобран таким образом, чтобы постоянные кристаллических решеток подложки арсенида галлия и эпитаксиального слоя GaInP были согласованы между собой. Предполагая, что теллур также встраивается в подрешетку пятой группы, аналогично соединению GaAs , данная серия ростовых процессов была выращена повторно при меньшем потоке фосфина. Поток фосфина был уменьшен в два раза по сравнению с предыдущей серией.

На третьем этапе для определения влияния изовалентной примеси сурьмы на вхождение теллура в твердую фазу растущего эпитаксиального слоя $\text{Ga}_x\text{In}_{(1-x)}\text{P}_y\text{Sb}_{(1-y)}$, были выращены на подложках GaAs слои $\text{GaInP}_y\text{Sb}_{(1-y)}$ с малым содержанием сурьмы (при $y = 0,998$). Соотношения мольных потоков DETe и третьей группы были аналогичны серии без сурьмы.

Эпитаксиальные слои GaInP:Te , выращенные без сурьмы, обладали хорошей морфологией и «зеркальностью» поверхности во всем диапазоне изменения потока DETe . Для слоев $\text{GaInP}_{0,998}\text{Sb}_{0,002}\text{:Te}$ при малом соотношении потоков DETe и III-ей группы $7,96 \cdot 10^{-3}$ наблюдалось ухудшение морфологии. Дальнейшее снижение DETe/III приводило к «матовению» растущего слоя $\text{GaInP}_{0,998}\text{Sb}_{0,002}\text{:Te}$. Из эпитаксиальных структур были изготовлены

образцы площадью 1 см^2 . Методом ван дер Пау были измерены основные электрические параметры полупроводниковых эпитаксиальных слоев $\text{GaInP}_y\text{Sb}_{(1-y)}\text{:Te}$: удельное сопротивление, тип легирования, концентрация основных носителей, подвижность основных носителей зарядов.

На рисунке 1 представлена зависимость концентрации свободных носителей зарядов от соотношения потоков DETe и третьей группы, для измеренных образцов.

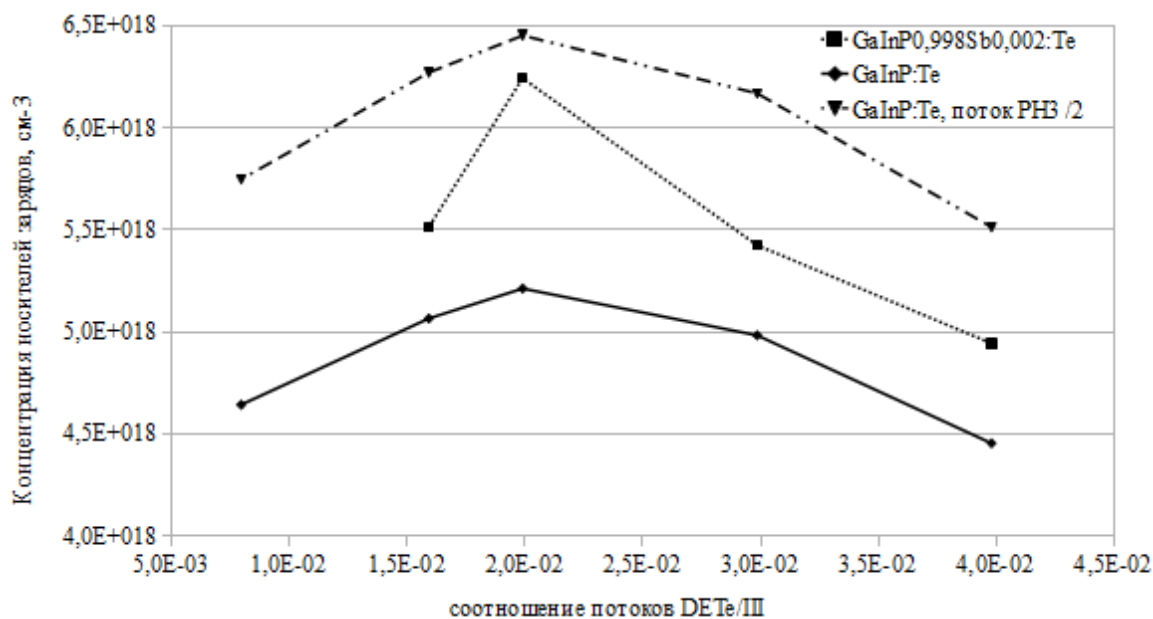


Рис. 1. Зависимость уровня легирования $\text{GaInP}_y\text{Sb}_{(1-y)}\text{:Te}$ от соотношения потоков DETe и III-ей группы

Из рисунка 1 видно, что увеличение потока DETe в реактор до соотношения DETe/III $1,99 \cdot 10^{-2}$ приводило к увеличению концентрации носителей зарядов как для образцов с сурьмой, так и без сурьмы. Последующее увеличение потока DETe вызывало самокомпенсацию свободных носителей зарядов, на что указывает снижение уровня легирования слоев $\text{GaInP}_y\text{Sb}_{(1-y)}\text{:Te}$. Также увеличение уровня легирования при уменьшении потока фосфина свидетельствует о том, что теллур встраивается в подрешетку пятой группы и существует возможность регулировки концентрации носителей зарядов не только с помощью потока DETe, но и изменением потока фосфина. Однако такой способ регулировки уровня легирования также будет оказывать влияние на упорядочение атомов кристаллической решетки и ширину

запрещенной зоны основного материала GaInP. Добавление сурьмы в эпитаксиальные слои привело к увеличению уровня легирования. Данный эффект может вызван тем, что при снижении упорядоченности атомов кристаллической решетки основного материала GaInP, вследствие встраивания сурьмы, увеличивается эффективность вхождения теллура в эпитаксиальный слой.

На рисунке 2 приведена зависимость подвижности носителей зарядов от соотношения потоков DETe и III-ей группы.

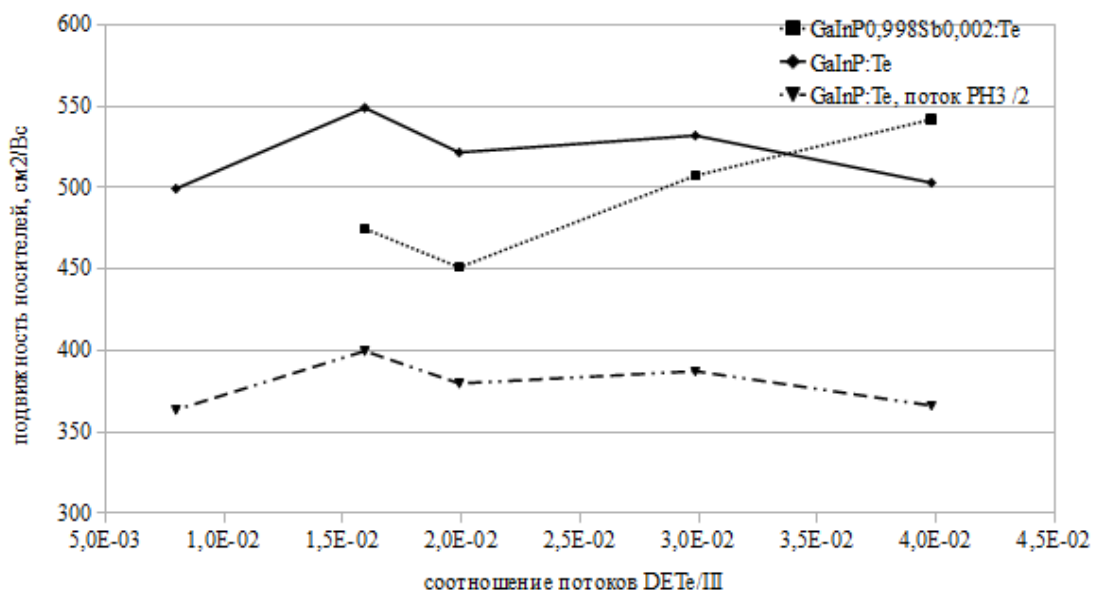


Рис. 2. Подвижность свободных носителей зарядов при температуре 300 К

Тенденция изменения подвижности носителей зарядов при изменении уровня легирования эпитаксиальных слоев GaInP_ySb_(1-y):Te является схожей для всех образцов. Наиболее высокая подвижность наблюдалась в слоях GaInP:Te с нормальным потоком фосфина, которые обладали наименьшими уровнями концентрации носителей зарядов. Отдельного внимания заслуживают образцы с наибольшей концентрацией свободных носителей зарядов, полученных при добавлении сурьмы. Разница в максимальном достигнутом уровне легирования образцов эпитаксиальных слоев GaInP с сурьмой и образцов, в процессе роста которых был уменьшен поток фосфина в 2 раза, составила менее 4%. В то время как подвижность носителей зарядов в эпитаксиальных слоях GaInP_{0,998}Sb_{0,002}:Te с наибольшим уровнем легирования превышал подвижность в слоях GaInP:Te с уменьшенным потоком фосфина,

также с наибольшим уровнем легирования, более, чем на 18%. Так как подвижность носителей зарядов является одним из важнейших параметров полупроводниковых структур, то использование сурьмы, для повышения коэффициента вхождения теллура в эпитаксиальные слои GaInP, является наиболее приемлемым способом.

Условия эпитаксиального роста оказывают сильное влияние на упорядочение атомов кристаллической решетки GaInP, от которой напрямую зависит значение ширины запрещенной зоны материала. В процессе легирования GaInP теллуrom, примесные атомы Te встраиваются в подрешетку пятой группы. Данный процесс также может оказывать влияние на упорядочение атомов в кристаллической решетке растущего эпитаксиального слоя.

Для определения влияния примеси теллура на упорядочение атомов кристаллической решетки GaInP были проведены измерения длин волн пиков фотолюминесценции, по которым были определены значения ширины запрещенной зоны материала. Измерения проводились образцов нелегированных сурьмой. В качестве реферного образца был выращен нелегированный эпитаксиальный слой GaInP аналогичного состава на подложке GaAs.

На рисунке 3 приведена зависимость значения ширины запрещенной зоны от соотношения потоков DETe и III-ей группы.

Из приведенных данных видно, что вхождение примеси теллура снижает сверхструктурное упорядочение атомов кристаллической решетки эпитаксиального слоя GaInP:Te, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны легированного материала. Дальнейшее увеличение концентрации примеси Te не вызывало дальнейшего увеличения ширины запрещенной зоны.

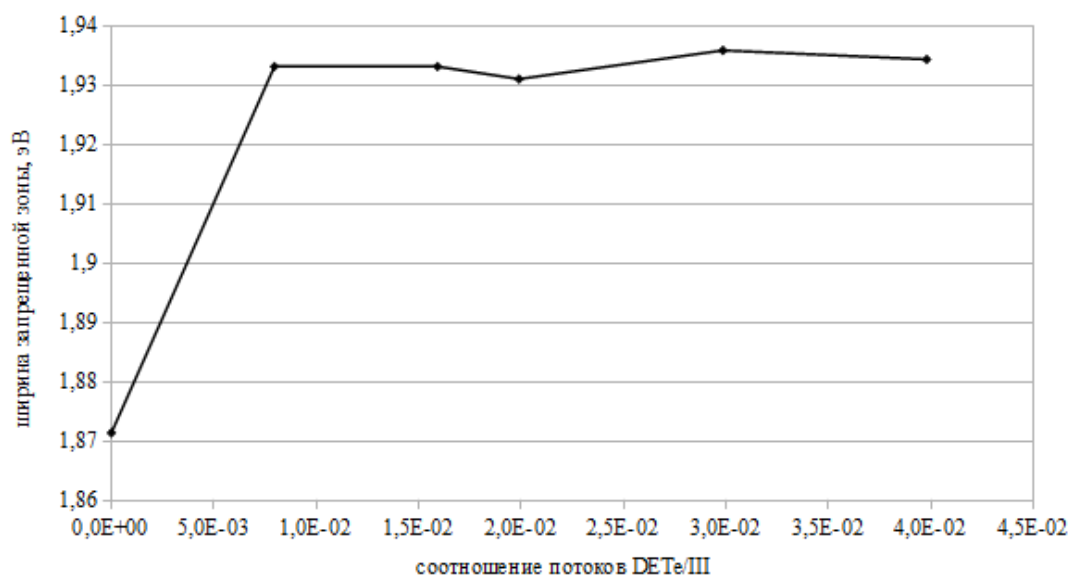


Рис. 3. Зависимость значения ширины запрещенной зоны слоев GaInP:Te от соотношения потоков DETe/III

Эффект снятия сверхструктурного упорядочения GaInP, при легировании теллуром, может быть использован в полупроводниковых приборах, в которых необходимо применение широкозонных материалов n-типа.

Результаты исследований позволяют заключить, что вхождение примеси теллура снижает сверхструктурное упорядочение атомов кристаллической решетки эпитаксиального слоя GaInP:Te, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны легированного материала. Дальнейшее увеличение концентрации примеси Te не вызывало дальнейшего увеличения ширины запрещенной зоны.

Литература

- [1]. Olson J. M., Friedman D. J. High-Efficiency III-V Multijunction Solar Cells // Physics of III-V solar cells. 2003. P.359-411.
- [2]. Patent Pub. No.: US.2007.0068572 A1. Isoelectronic surfactant induced sublattice disordering in optoelectronic devices.
- [3]. Kamp M. Morsch G. Te doping of GaAs using diethyl-tellurium // Appl. Phys. 1994. 76(3). P.1974-1976.

ЭКСПРЕСС-ДИАГНОСТИКА ФОРМЫ НЕРОВНОСТИ ЗУБА В СТОМАТОЛОГИИ

Ануфрик С.С., Васильев С.В., Володенков А.П., Иванов А.Ю.

*Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, Беларусь,
230023, Гродно, Ожешко, 22
(0152) 48 40 42, ion_ne@mail.ru*

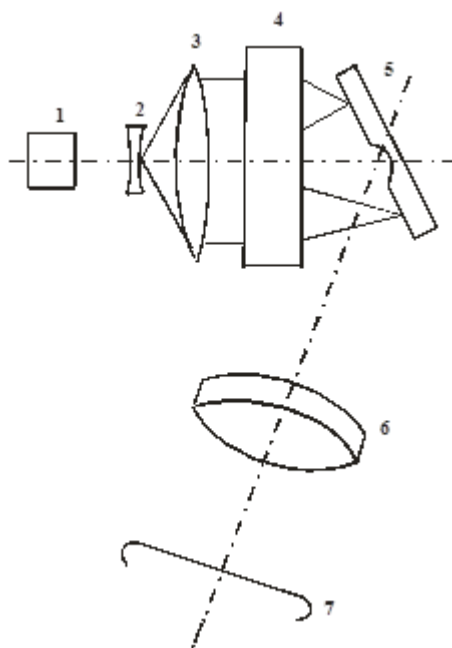
В наши дни в медицине и, в частности, в стоматологии все большее распространение получают лазерные методы лечения. При этом одной из актуальных задач является разработка и применение экспресс-диагностики формы неровностей на поверхности обрабатываемого зуба. В данной работе в качестве подобной методики предлагается использование метода проекции полос [1].

На рисунке 1 представлена оптическая схема установки, использовавшейся для визуализации поверхности зуба. Интерферометр Маха-Цендера (4) освещался излучением лазера ЛГН-215(1), коллимированным оптической системой (2,3). Интерференционная картина проецировалась на поверхность исследуемого образца (5). При этом на поверхности наведения в соответствии с законами интерференции наблюдалась система тёмных и светлых полос, конфигурация которых однозначно связана с глубиной кратера в точке интерференции. Поверхность образца при помощи объектива "Гелиос-44-2" 6 оптически сопрягалась с плоскостью картины (7), где фиксировались контурные полосы.

Воспользовавшись картиной контурных полос и учтя связь между смещением Δk тёмных полос и глубиной расположения точки интерференции относительно невозмущённой (плоской) поверхности образца [2]:

$$h_i = d_p \Delta k / (\operatorname{tg} \beta_p + \operatorname{tg} \gamma_p), \quad (1)$$

нетрудно получить топограмму поверхности.



1 – гелий-неоновый лазер ЛГН-215; 2, 3 – телескопическая система; 4 – интерферометр Маха-Цендера; 5 – исследуемый образец; 6 – объектив; 7 – плоскость регистрации

Рис.1 – Оптическая схема установки для визуализации поверхности кратера

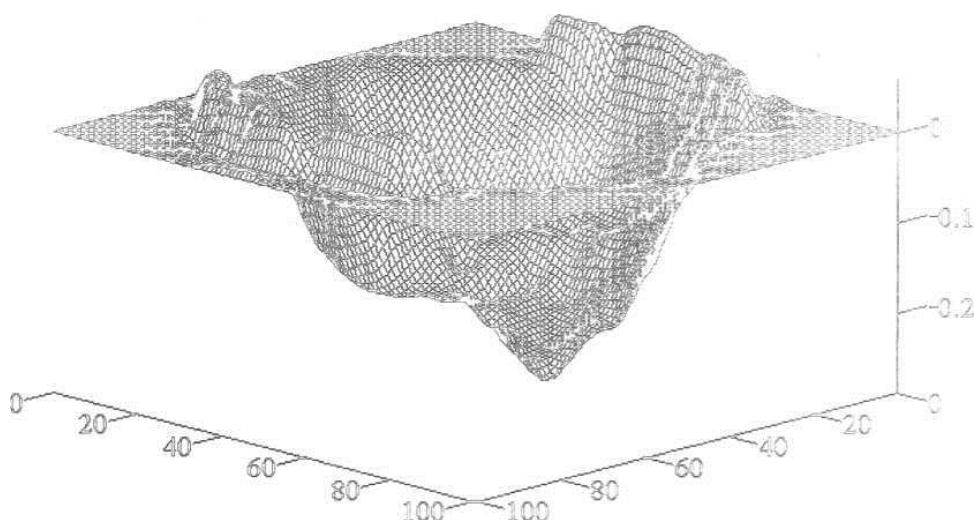


Рис. 2 – Объемное изображение неровности. Отсчет по вертикали приведен в миллиметрах, по горизонтали – в относительных единицах (100 делений = 2 мм)

Здесь $d_p \approx 0,35$ мм – период интерференционных полос на плоской поверхности, $\beta_p \approx 0,9$ рад – угол между нормалью к поверхности образца и проектируемыми интерференционными поверхностями; γ_p – угол между нормалью к поверхности образца и направлением наблюдения (оптической осью регистрирующей

системы). При обработке картины контурных полос поверхности зуба относительная погрешность определения их смещения была ~10 % (значительно превышала погрешность определения углов), что позволило определять глубину h_1 при получении топограммы с абсолютной погрешностью, не превышающей 25 мкм.

На рисунке 2 представлено объемное изображение неровности на поверхности зуба.

Библиография

1. Дубовик, А.С. Фотографическая регистрация быстропротекающих процессов / А.С.Дубовик. – М.: Наука, 1984. – 320 с.
2. Вест, Ч. Голографическая интерферометрия / Ч.Вест. – М.: Мир, 1982. – 504 с.

ИНЖЕКЦИОННЫЕ ЛАЗЕРЫ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА СПЕКТРА: ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДЛЯ НАКАЧКИ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД

Луценко Е.В.

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

Развитие в последние годы проекционных лазерных технологий и формирующийся при этом рынок [1] приводят к появлению новых все более мощных полупроводниковых инжекционных лазеров видимого диапазона спектра. Только рынок пикопроекторов достигнет в 2020 году почти 18 млрд. USD [2]. Нами были исследованы ватт-амперные и люкс-амперные характеристики наиболее доступных современных мощных инжекционных лазеров фиолетового-зеленого диапазона спектра производства Nichia, OSRAM и др. Как видно из таблицы 1, при паспортных рабочих токах инъекции паспортная мощность достигается практически во всех типах лазеров, при этом КПД лазеров фиолетового-синего диапазона спектра достигает 30 %, а зеленого – 15 %.

Таблица 1. Основные измеренные характеристики лазерных диодов.

#	Бренд, мощность, рабочий ток	Тестовый ток, А	Пороговый ток, mA	Оптическая мощность, Вт	КПД, %	λ , нм	Ширина ближнего поля, мкм
1	BDR-S06J	0.25	32	0.385	27.8	403.4	~1
2	0.4-0.6 W		35	0.412	28.3	406.6	
3	PLTB450	1.0	153	1.37	28.95	446.1	~15
4	1.4 W (1.2A)		153	1.36	28.59	445.2	
5	PLTB450B 1.6 W (1.2A)	1.0	145	1.26	26.5	447	~15
6			145	1.33	27.5	447.4	
7			145	1.52	31.6	450.9	
8			145	1.37	28.3	446.2	
9	M-140 1.6-2 W	1.1	100	1.65	33.5	445.5	~13-14
10			100	1.58	32.2	449.1	
11			100	1.56	32.1	449.1	
12			100	1.53	30.3	447	
13			100	1.67	33.7	442.6	
14			100	1.65	33.2	446.2	
15	NDB7875-E	1.1	100	1.67	33.1	446.9	~14
16	1.6 W (1.2A)		100	1.64	32.1	447.3	

17			100	1.67	32.8	447.7	
18			100	1.69	33.7	446.4	
19			100	1.68	33.7	446.4	
20			100	1.69	33.6	447	
21	NDB7A75 3.5 W (2.3 A)	2.3*	310	3.34*	30.2*	444*	~29
22			310	3.26*	29.5*	443.9*	
23			310	3.4*	30.8*	443.3*	
24			310	3.22*	29.2*	443.6*	
25	Nichia green 1W (1.5 A)	1.5*	300	1.14*	14.6*	517.6*	~14
26			300	1.18*	15.1*	515.4*	
27			300	1.04*	13.3*	518.5*	

* – импульсный режим инжекции: $\tau = 500$ нс, $f = 100$ Гц

Из таблицы видно, что лазеры производства Nichia имеют несколько меньший порог генерации, чем лазеры OSRAM, по-видимому, вследствие несколько меньшей ширины полоскового контакта. Повышение мощности синих лазеров до величин более 3 Вт решено фирмой Nichia увеличением в два раза ширины полоскового контакта.

Как видно из рисунка 1, в картине ближнего поля генерации лазерных диодов не наблюдается больших провалов и параметр качества пучка M^2 для всех типов лазеров можно оценить как ~ 1 в плоскости перпендикулярной гетероструктуре, ~ 1 для фиолетовых и до нескольких единиц для синих и зеленых в плоскости гетероструктуры.

Необходимо отметить, что заявленная оптическая мощность лазерных диодов может быть значительно увеличена за счет активной термостабилизации. Так, например, лазерный диод OSRAM PLTB450 выдерживает ток до 1.6, Nichia NDB7875 – до 1.8 А, а Nichia NDB7A75 – до 3 А при хорошем теплоотводе. Таким образом, возможно достижение выходных мощностей более 0.6 Вт в фиолетовом, 5 Вт в синем и 1.5 Вт в зеленом диапазонах спектра. Кроме того, как известно, инжекционные лазеры накачки, излучающие в инфракрасной области спектра, имеют ширину полоскового контакта до 200 мкм, что в принципе позволяет производителям поднять мощность таких лазеров до десятков Вт. Стоимость лазерных диодов, излучающих в видимой области спектра, постоянно падает, и в ближайшее время должны появиться лазерные диоды и (или) диодные линейки и массивы с оптической мощностью излучения 5-10 Вт для обеспечения работы домашних

лазерных кинотеатров. Уже даже появились первые массивы лазерных диодов для проекционных лазерных устройств класса кинотеатра, излучающие оптические мощности порядка 50-100 Вт (Рис.2, а) [3].

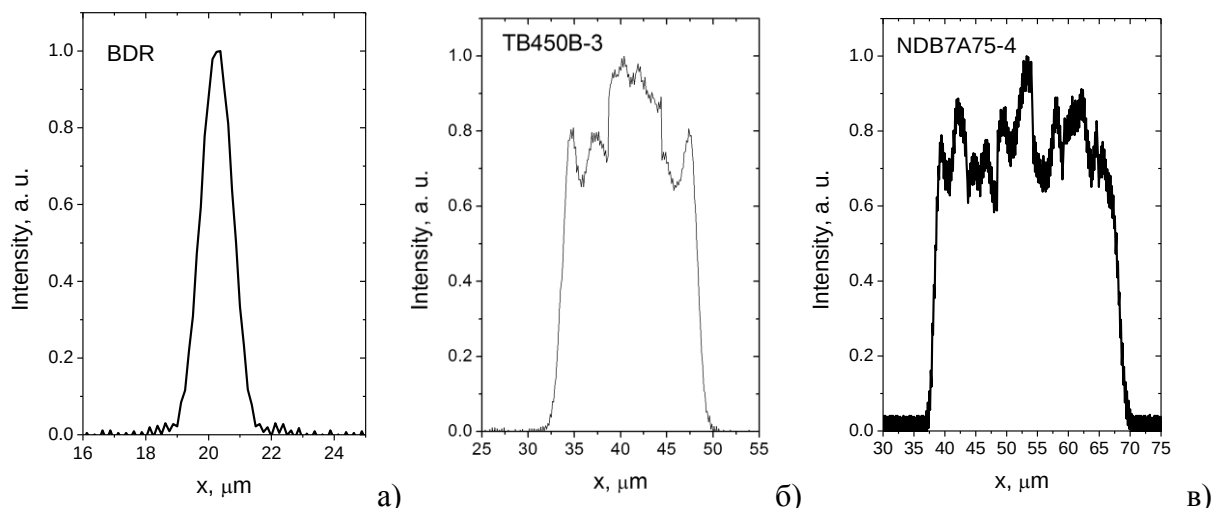


Рис.1. Интенсивность излучения в ближнем поле излучения лазерных диодов вдоль плоскости гетероструктуры.

Для определения величины перегрева активной области однополосковых лазерных диодов и определения теплового сопротивления посадки были проведены специальные эксперименты по смещению спектра излучения лазерных диодов от тока инжекции и температуры теплоотвода, а также кинетик полосы генерации при регистрации на стрик-камеру с пикосекундным разрешением в зависимости от тока инжекции и температуры теплоотвода при импульсном возбуждении в экстремальных режимах. Показано, что эксплуатация лазерных диодов возможна при значительно больших токах инжекции в условиях ограничения температуры активной области.

Использование таких инжекционных лазеров для накачки активных лазерных сред на основе ионов Ti, Cr, Pr, Tm, а также квантовых точек полупроводников и красителей позволит создать компактные конкурентоспособные лазеры. Первые шаги в этом направлении позволяют сделать даже лазеры с оптической мощностью порядка 1 Вт. Так, Ti:сапфировые лазеры с синхронизацией мод были реализованы при накачке синим [4] и зеленым [5] одноваттными лазерными диодами. Режим синхронизации мод керровской линзой был достигнут только при

накачке двумя одноваттными лазерными диодами [6]. $\text{Pr}^{3+}:\text{KY}_3\text{F}_{10}$ лазер был эффективно накачан одноваттным синим лазером [7]. Лазеры с активной средой на александрите накачивались как полупроводниковыми красными лазерными диодами, так и зелеными твердотельными лазерами. Необходимо отметить, что спектры поглощения александрита имеют несколько полос поглощения (Рис. 2,б) и он может быть эффективно накачан в несколько полос поглощения (410 нм, 590 нм), что позволяет создавать большие плотности мощности накачки. При этом излучение полупроводниковых лазеров достаточно просто коллимируется дихроичными зеркалами. Это особенно актуально для $\text{Ti}:\text{сапфира}$, имеющего широкий спектр поглощения, оптимальный для накачки в синей-зеленой области спектра, при работе в режиме синхронизации мод за счет оптических нелинейных явлений.

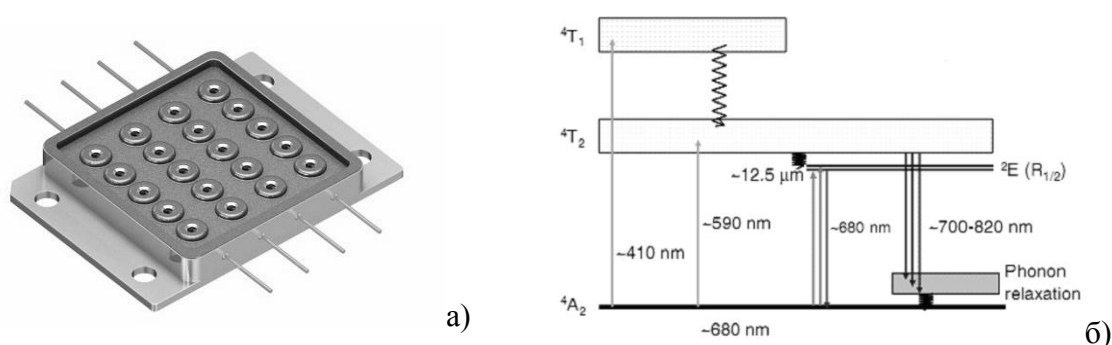


Рис.2. Osram лазерный модуль PLPM_{4 450} с мощностью излучения 50 Вт а), схема энергетических уровней александрита б).

Однако не очень большой КПД инжекционных лазеров, излучающих в видимой области спектра (30% для синей и 15% для зеленой области спектра) может стать препятствием на пути создания мощных полностью твердотельных лазеров и мощных оптических усилителей. Кроме того, накачка мощных лазеров и усилителей как правило осуществляется в поперечной геометрии. Поэтому актуален вопрос с поперечной накачкой излучением дешевых светодиодов, имеющих большую по сравнению с лазерами внешнюю квантовую эффективность (50-70% в фиолетовой-синей и 15-20% в зеленой областях спектра при плотностях тока инжекции около 100 А/см^2), что позволяет обеспечить уровень накачки до 100 Вт/см^2 .

В таком новом типе лазеров дешевая светодиодная накачка (которая также может быть и полихроматической) обеспечит высокую оптическую мощность накачки, а продольная лазерная накачка обеспечит пространственное согласование областей инверсной населенности с модой резонатора. Мы надеемся на быстрое развитие мощных, компактных лазеров и оптических усилителей нового типа «полностью твердотельных лазеров и оптических усилителей с полихроматической комбинированной диодной накачкой». Тем более, что второе поколение светодиодов позволяет достигнуть на порядок больших плотностей оптической мощности накачки с внешней квантовой эффективностью 56% при токе инжекции более 1000 А/см^2 [8].

Обсуждаются вопросы согласования мод накачки твердотельных лазеров с модами резонатора и накачки полупроводниковых активных лазерных сред.

[1] [http://article.wn.com/view/2014/06/18/Global And Chinese Laser Projector Industry Report 2014/](http://article.wn.com/view/2014/06/18/Global_And_Chinese_Laser_Projector_Industry_Report_2014/)

[2] <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/pico-projector-industry>

[3] [http://www.ledinside.com/products/2014/6/osram creates a milestone with laser diodes for projectors](http://www.ledinside.com/products/2014/6/osram_creates_a_milestone_with_laser_diodes_for_projectors)

[4] P. W. Roth et al. Opt. Lett. 36, 304 (2011).

[5] S. Sawai et al. Appl. Phys. Express 7, 022702 (2014).

[6] C. G. Durfee et al. Opt. Express 20, 13677 (2012).

[7] P. W. Metz et al. Opt. Express 21, 31274 (2013).

[8] S. Nakamura, M. R. Krames, Proceedings of the IEEE, 0018-9219 (2013).

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РЗ ИОНОВ ВБЛИЗИ И ВНУТРИ НАНОЧАСТИЦ С ОБОЛОЧКОЙ

Пухов К.К.

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

1. В докладе рассматривается изменение люминесцентных характеристик редкоземельных (РЗ) ионов, находящихся вблизи и внутри сферических субволновых наночастиц с оболочкой. Ранее нами [1-2] эта проблема рассматривалась для сферических субволновых наночастиц без оболочки.

2. Рассмотрим субволновую сферическую наночастицу с оболочкой (см. рис.1), находящуюся в поле E внешней электромагнитной волны.

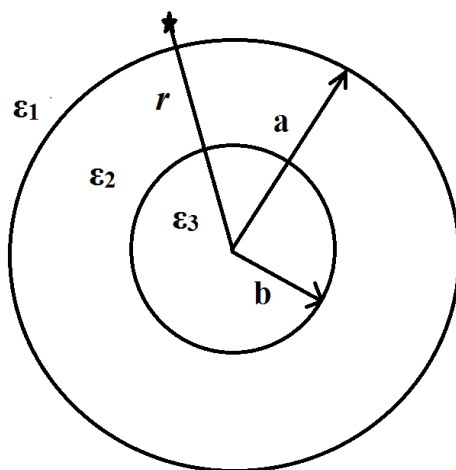


Рис. 1. Геометрия задачи: a - радиус наночастицы, b - радиус ядра наночастицы, r – радиус-вектор ядра РЗ иона относительно центра наносферы; ϵ_1 , ϵ_2 , и ϵ_3 есть диэлектрические проницаемости среды, оболочки и ядра наночастицы соответственно.

Для субволновых частиц справедливо электростатическое приближение и хорошо известно [3-4], что в этом приближении электрическое поле вне частицы является суперпозицией внешнего электромагнитного поля E и электрического поля диполя, имеющего электрический дипольный момент $p_1 = \gamma_1 E$, где γ_1 есть

поляризуемость частицы, задаваемая формулой

$$\gamma_1 = a^3 \frac{N_1}{\Delta} . \quad (1)$$

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 $4f$ -электрона потенциал

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

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор ядра РЗ иона относительно центра наносферы (см. рис. 1), а $\boldsymbol{\xi}_a$ – мгновенный радиус-вектор a -того $4f$ -электрона относительно ядра РЗ иона.

Как отмечалось в работах [1-2], здесь имеется полная аналогия между рассмотренным Джаддом [5-6] влиянием на сверхчувствительные переходы в РЗ ионах дипольных моментов лигандов, индуцированных внешним полем $\mathbf{E}$, и влиянием ближнего поля наночастицы на излучательные переходы в РЗ ионах. Из этой аналогии следует, что влияние ближнего поля наночастицы на излучательные переходы в РЗ ионах эффективно проявляется в увеличение дипольного момента $4f$ -электронов на величину

$$\Delta \mathbf{D} = e \gamma_1 \sum_a (\mathbf{R} + \boldsymbol{\xi}_a) / |\mathbf{R} + \boldsymbol{\xi}_a|^3, \quad (5)$$

где e -заряд электрона.

В теории Джадда-Офельта [7-8] сила линии внутриконтинуальных $4f$ -переходов выражается через приведенные электронные матричные элементы $4f$ -конфигурации $(\gamma J \parallel U^{(k)} \parallel \gamma' J')$ формулой

$$S(J, J') = \\ = \Omega_2(\gamma J \parallel U^{(2)} \parallel \gamma' J')^2 + \Omega_4(\gamma J \parallel U^{(4)} \parallel \gamma' J')^2 + \Omega_6(\gamma J \parallel U^{(6)} \parallel \gamma' J')^2 \quad (6)$$

Квадратичные по степеням ξ_a члены разложения (5) приводят к увеличению параметра интенсивности Ω_2 на величину

$$\Delta\Omega_2^{(1)} = (28/5)|\gamma_1|^2 \langle \xi^2 \rangle^2 r^{-8} \quad (r > a). \quad (7)$$

Здесь $\langle \xi^2 \rangle$ есть средняя величина квадрата радиуса $4f$ -электрона, а r есть расстояние между РЗ ионом и центром наносферы (см. рис. 1). (Пользуясь случаем, отметим, что в работах [1-2], где эта проблема рассматривалась для наночастиц без оболочки, в формулах для $\Delta\Omega_2$ волей случая проставлен фактор (28/15) вместо правильного фактора (28/5)).

Отметим, что хотя Джадд в работах [5-6] исходил из полуклассической теории излучательных переходов, результат (7) получен нами методами квантовой электродинамики.

Аналогично, электрическое поле внутри оболочки является суперпозицией внешнего электромагнитного поля $\mathbf{E}$ и электрического поля диполя, имеющего электрический дипольный момент $\mathbf{p}_2 = \gamma_2 \mathbf{E}$, где γ_2 есть поляризуемость ядра частицы, задаваемая выражением

$$\gamma_2 = b^3 \frac{N_2}{\Delta}, \quad (8)$$

где $N_2 = 3\varepsilon_1(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)$.

Таким образом, для РЗ ионов, находящихся в оболочке увеличение параметра интенсивности Ω_2 составляет величину

$$\Delta\Omega_2^{(2)} = (28/5)|\gamma_2|^2 \langle \xi^2 \rangle^2 r^{-8} \quad (b < r < a). \quad (9)$$

3. Для РЗ ионов, находящихся вне наночастицы, увеличение вероятности межмультиплетного спонтанного $J \rightarrow J'$ перехода составит величину

$$\Delta A_{nano}^{(1)}(J, J') = n_1 \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3 (2J+1)} f_L(n_1) \Delta\Omega_2^{(1)}(\gamma J \parallel U^{(2)} \parallel \gamma' J')^2, \quad (10)$$

где n_1 -показатель преломления среды, $\Delta\Omega_2^{(1)}$ определяется выражением (7), а $f_L(n_1)$ есть поправка на локальное (действующее) поле в модели Лорентца.

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

$$\Delta A_{\text{nano}}^{(2)}(J, J') = n_2 \frac{4\omega^3 e^2}{3\hbar c^3 (2J + 1)} f_L(n_2) \Delta\Omega_2^{(2)} (\gamma J \| U^{(2)} \| \gamma' J')^2, \quad (11)$$

где $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$, $\Delta\Omega_2^{(2)}$ определяется выражением (9).

Формулы (10) и (11) позволяют рассчитать усиление переходов ближним полем наночастицы. Из этих формул видно, что значительного изменения в вероятностях излучательных переходов следует ожидать для РЗ ионов с большими значениями матричных элементов $(\gamma J \| U^{(2)} \| \gamma' J')$ по сравнению с матричными элементами $(\gamma J \| U^{(4)} \| \gamma' J')$ и $(\gamma J \| U^{(6)} \| \gamma' J')$, т.е., для сверхчувствительных переходов. Особенно значительного усиления следует ожидать в ближнем поле наночастиц с металлическим ядром в условиях плазмонного резонанса, когда реальная часть знаменателя Δ (см. формулу (3)) становится минимальной. Однако в этом случае приведенные выше выражения справедливы только при малых значениях мнимых частей диэлектрических проницаемостей оболочки и ядра наночастицы (при этом среда, конечно, подразумевается оптически прозрачной). Общий случай будет представлен в следующей работе.

Работа поддержана Программой Президиума РАН №24П «Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов».

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 сентября -5 октября 2013, стр. 134-137.

- [2] К.К. Пухов, С.К. Секацкий. // Оптика и Спектроскопия, **116**, 62 (2014).
- [3] A.L. Aden and M. Kerker. // J. Appl. Phys. **22**, 1242 (1951).
- [4] A.E. Neeves and M.H. Birnboim. // J. Opt. Soc. Am. B, **6**, 787 (1989).
- [5] B. R. Judd. // J. Chem. Phys. **70**, 4830 (1979).
- [6] B.R. Judd. // Physica Scripta **21**, 543 (1980).
- [7] B. Judd. // Phys. Rev. **127**, 750 (1962).
- [8] G.S. Ofelt. // J. Chem. Phys. **37**, 511 (1962).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРА «ОСЦИГЕН» ДЛЯ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Игнатьев Б.В.

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

Виртуальный прибор «ОСЦИГЕН» (осциллограф-генератор) [1,2] предназначен для использования совместно с персональным компьютером и представляет собой конструкцию на основе программируемой логической интегральной схемы (ПЛИС фирмы Altera), конфигурацию которой можно оперативно менять в зависимости от вида измерений. Прибор может быть использован как двухканальный осциллограф и двухканальный функциональный генератор (стандартная конфигурация), как регистратор сигнала фотоэлектронного умножителя в токовом режиме и в режиме счета одноэлектронных импульсов [3]. Возможно использование прибора «ОСЦИГЕН» в спектроскопии ядерного магнитного и квадрупольного резонансов [4].

Другим интересным применением прибора «ОСЦИГЕН» является его использование в импедансной спектроскопии. Метод импедансной спектроскопии широко используется в биологии, электрохимии и при исследовании полупроводниковых и диэлектрических кристаллов. Основа метода – измерение комплексного сопротивления объекта исследования, который в случае исследования монокристаллов представляет собой конденсатор, где в качестве диэлектрика используется пластинка из исследуемого монокристалла. Измерения производятся при широком диапазоне частот и при различных температурах, что позволяет исследовать объемные и поверхностные электрические свойства монокристаллов.

Схема измерений представлена на рис. 1. Синтезированный методом прямого цифрового синтеза синусоидальный сигнал частотой f через выход «С» прибора «ОСЦИГЕН» подается через активное сопротивление R на комплексное сопротивление Z . Через вход «А» с использованием переключателя 10 поочередно измеряются комплексные напряжения U_1 и U_2 как функции частоты f . Модуль и фаза напряжений U_1 и U_2 определяются с

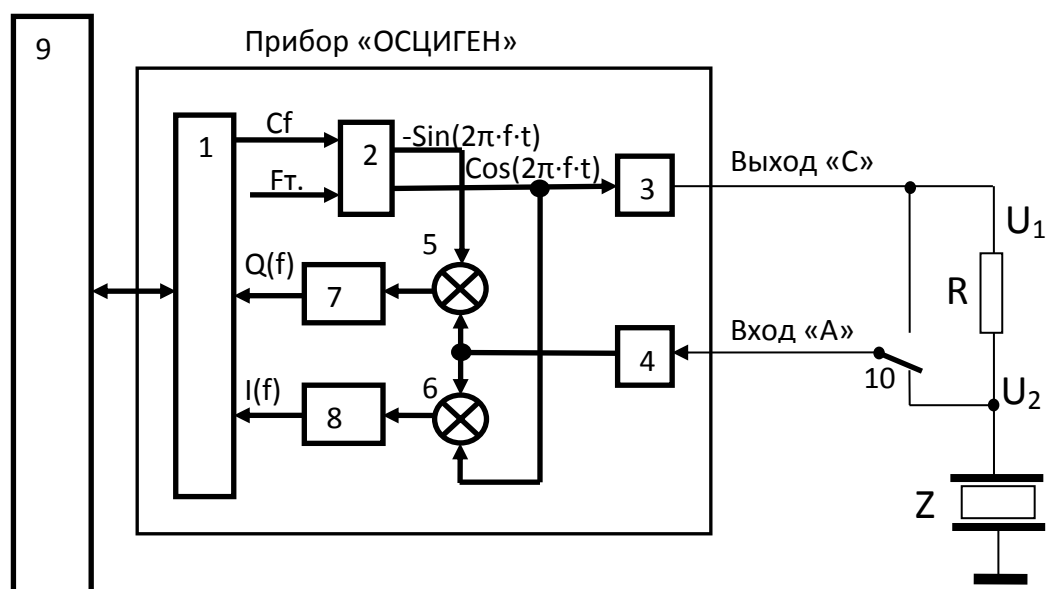


Рис.1. 1 – интерфейс; 2 – блок прямого цифрового синтеза частоты; 3 – цифро-аналоговый преобразователь; 4 – аналого-цифровой преобразователь; 5,6 – цифровые умножители; 7,8 – цифровые фильтры низких частот; 9 – компьютер; 10 – переключатель; R – активное сопротивление; Z – измеряемое комплексное сопротивление; Ft – тактовая частота (50 – 100 МГц); частота $f < F_t/2$; $f = C_f \cdot F_t/2^{32}$; Cf – код частоты

помощью квадратурного детектора на элементах 5 – 8 по формулам:

$$|U_{1,2}(f)| = \sqrt{I_{1,2}^2(f) + Q_{1,2}^2(f)}; \quad \varphi_{1,2}(f) = \arctg(I_{1,2}(f)/Q_{1,2}(f)).$$

Далее определяется комплексный коэффициент передачи:

$$K(f) = (|U_2|/|U_1|) \cdot \exp[i \cdot (\varphi_2 - \varphi_1)].$$

Коэффициент передачи может быть так же определен по формуле:

$$K(f) = Z/(R + Z(f)), \quad \text{отсюда:} \quad Z = K(f) \cdot R/(1 - K(f)).$$

Подобная методика была реализована на первой модификации прибора «ОСЦИГЕН-1.0» (ПЛИС Cyclone) и на модификации «ОСЦИГЕН-4.1» (ПЛИС Cyclone III). В качестве модельного образца была использован конденсатор емкостью $C_1 = 270$ пикофард, параллельно соединенный с сопротивлением $R_1 = 2400$ Ом. Сопротивление R, было выбрано равным 1000 Ом. Результаты измерения представлены на рис. 2.

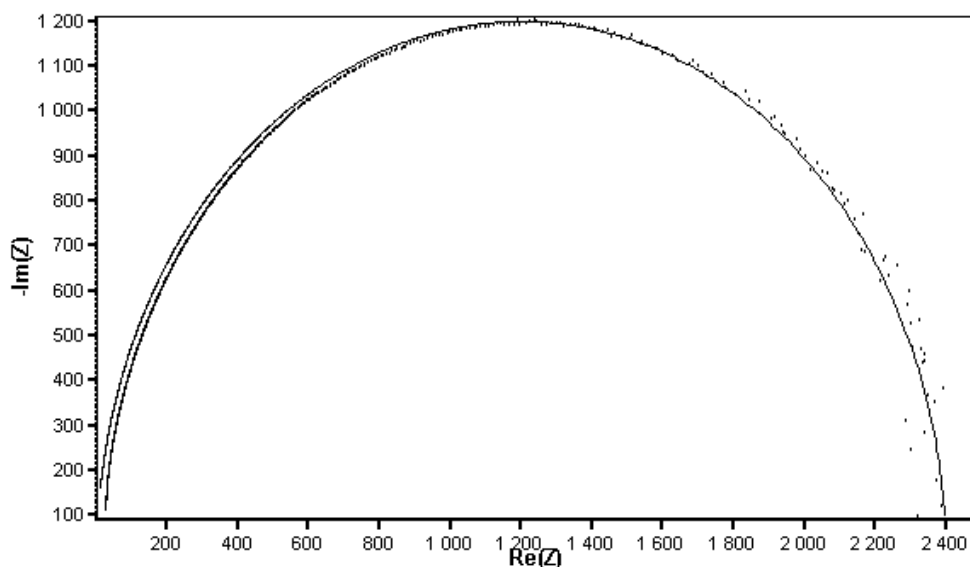


Рис.2. Годограф импеданса параллельно соединенных емкости $C_1=270$ пикофарад и сопротивления $R_1=2400$ Ом. Точки – измерение импеданса по вышеописанной методике. Линия – теоретический расчет по формуле: $(1/Z)=(1/R_1) + i \cdot (2\pi \cdot f \cdot C_1)$. Измерение и расчет делались для частот f в интервале от 10 килогерц до 3.6 мегагерц.

По осям отложены действительная и мнимая части Z в омах.

Литература

1. Заборовский В.С., Игнатьев 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. Игнатьев Б.В. // Универсальный регистратор сигнала фотоэлектронного умножителя. //Материалы XVIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 16–22 сентября 2012 г. с. 190–191.

4. Игнатьев Б.В. // Использование прибора «ОСЦИГЕН» для радиоспектроскопии // Материалы XIX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар 29 сентября – 5 октября 2013 г. с. 170–171.

ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИЙ НЕВЗАИМНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

Никитин В.А., Яковенко Н.А., Кришталь Г.В., Роганина Е.В.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

В настоящее время актуальной задачей является разработка и создание интегрально-оптических элементов устраняющих влияние интегрально-оптической схемы на полупроводниковый лазер, являющийся источником когерентного излучения в различных интегрально-оптических датчиках.

Оптический невзаимный элемент — это элемент оптической схемы, обеспечивающий пропускание света от входа к выходу почти без потерь, но не пропускающий свет в обратном направлении.

Изготовленный интегрально-оптический невзаимный элемент представляет собой рупорообразный изогнутый планарный волновод 1, соединенный с входным 2 и выходным 3 канальными волноводами (рисунок 1).

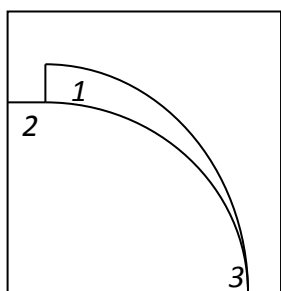


Рис. 1 – Топология интегрально-оптического невзаимного

Оптическое излучение, распространяющееся по входному волноводу 2, проходя через изогнутый планарный волновод 1, попадает на выходной канальный волновод 3. При этом излучение претерпевает ослабление, обусловленное лишь потерями в волноводе 1. Оптическое излучение, идущее в обратном направлении, распространяется вдоль внешней границы изогнутого планарного волновода 1, не попадая в канальный волновод, являющийся входом 2. Таким образом, предотвращается засветка входного канального волновода 2 отраженным сигналом.

Интегрально-оптический невзаимный элемент изготовлялся следующим образом. На стеклянную подложку от фотопластин $30 \times 30 \times 1,5$ мм методом термического вакуумного напыления наносился слой алюминия толщиной 0,6 мкм. В нанесенном алюминиевом слое методом фотолитографии создавался рисунок будущего невзаимного элемента. На противоположную сторону

стеклянной подложки, через соответствующую маску, наносился слой алюминия толщиной 1 мкм, выполнявший в дальнейшем роль катода.

При изготовлении интегрально-оптического невзаимного элемента использовался метод электростимулированной миграции ионов из расплава соли $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$, взятых в соотношении 1:100 (моль). Температура проведения электростимулированной миграции ионов составляла 380 °С, время процесса 5 минут. Величина стимулирующего напряжения 30 вольт, электрический ток 25 – 30 мА [1].

По окончании электростимулированной миграции ионов производилось удаление остатков расплава путем промывки образца в проточной воде. Маскирующий алюминиевый слой и алюминиевый катод удалялся путем травления подложки в 30% растворе КОН. Затем образец промывался в проточной воде, а торцы его полировались таким образом, чтобы можно было ввести оптическое излучение в канальный волновод и измерить распределение интенсивности оптического излучения на выходе изогнутого планарного волновода.

Внешний вид торца изогнутого планарного волновода с распространяющимся в нем излучением представлен на рисунке 2.

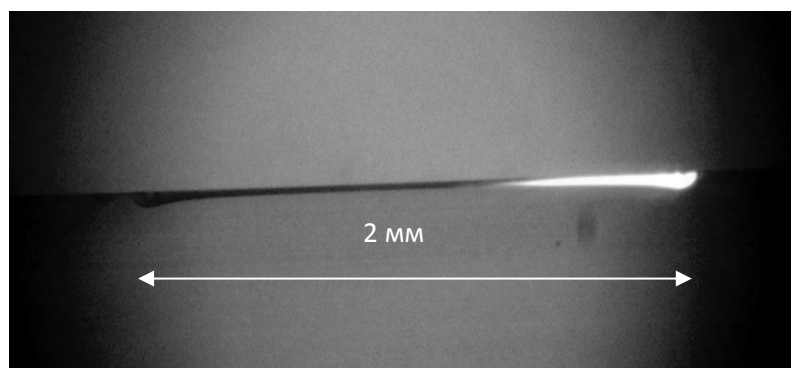


Рис. 2 – Внешний вид торца изогнутого планарного волновода с распространяющимся в нем излучением

Измерение распределения интенсивности оптического излучения на торце изогнутого планарного волновода осуществлялось на установке, схема которой приведена на рисунке 3.

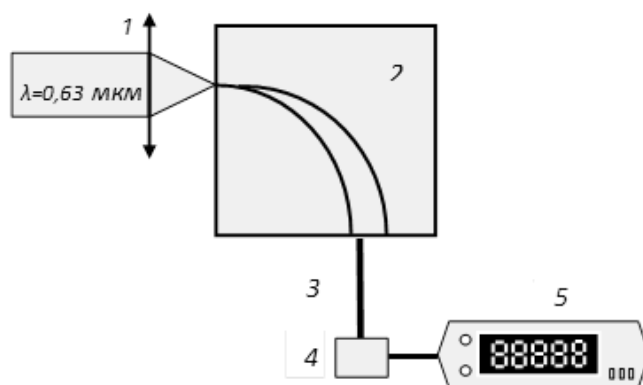


Рис. 3 – Схема установки для измерения интенсивности оптического излучения на торце изогнутого планарного волновода

Оптическое излучение гелий-неонового лазера фокусировалось микрообъективом 1, на торце выходного канального волновода интегрально-оптического невзаимного элемента 2. Оптическое излучение, выходящее из торца планарного волновода интегрально-оптического невзаимного элемента 2, регистрировалось оптическим световодом 3, соединенным с фотоприемником 4 (ФД-24), и перемещаемым вдоль торца планарного волновода. Фототок регистрировался с помощью цифрового вольтметра 5 (В7-38).

На рисунке 4 показано полученное распределение интенсивности излучения выходящего из торца планарного волновода интегрально-оптического невзаимного элемента, полученное в результате перемещения торца оптического световода 3 вдоль торца планарного волновода интегрально-оптического невзаимного элемента 2.

Как видно из рисунка 4 оптическое излучение, распространяющееся вдоль рупорообразного изогнутого планарного волновода со стороны выходного канального волновода интегрально-оптического невзаимного элемента распространяется вдоль внешней поверхности планарного волновода, практически не попадая на внутреннюю поверхность. Если входной канал расположить на расстоянии 1,5–2 мм от внешней поверхности рупорообразного изогнутого планарного волновода, то отраженное излучение практически не будет попадать во входной канал.

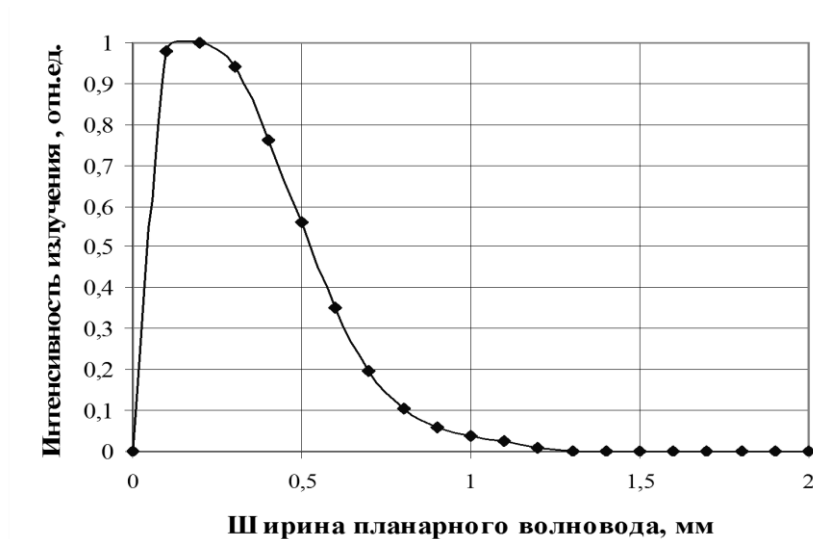


Рис. 4 – Распределение интенсивности излучения выходящего из торца планарного волновода интегрально-оптического невзаимного элемента

Величина разности интенсивности оптического излучения на - 0,63 мкм прошедшего в прямом и обратном направлении составила 18 Дб.

Литература

1. Никитин В. А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике / В. А. Никитин, Н. А. Яковенко – Краснодар, Из-во КубГУ, 2013 г. – 245 с.

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ α - DyMnO_3

Кащенко М.А.^{1,2}, Климин С.А.², Балбашов А.М.³

¹ Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет).

² ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 142190, ул. Физическая, 5, г.Москва, г.Троицк

³ Московский энергетический институт
klinin@isan.troitsk.ru

Редкоземельные манганиты RMnO_3 обладают уникальными физическими свойствами, среди которых можно выделить два, а именно, возможность управлять спонтанной электрической поляризацией при помощи магнитного поля [1] и появление электродипольной активности магнонов [2]. В данной работе исследуется DyMnO_3 ромбической структурной фазы, который является ярко выраженным мультиферроиком. Известно, что исследуемое соединение испытывает при низких температурах три фазовых перехода: магнитное упорядочение при $T_N^{\text{Mn}}=39\text{K}$, переход в состояние, характеризующееся появлением и ростом

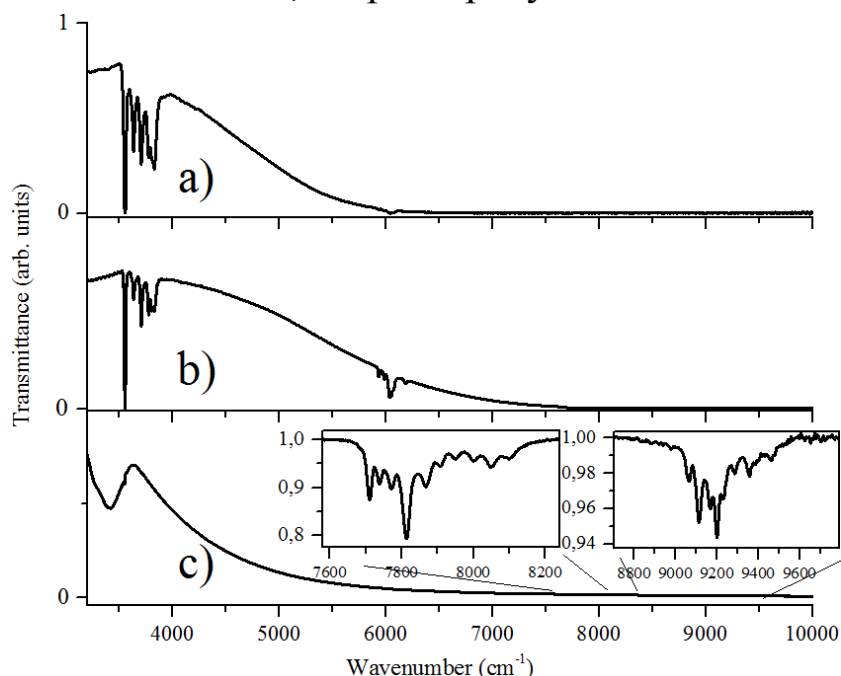


Рис. 1. Спектры пропускания образцов DyMnO_3 при температуре 3К. Толщина образца а) 100мкм и б) 60мкм, в) - образец в КВг таблетке. На вставках показаны спектральные переходы в ионе Dy^{3+} , которые в силу сильного поглощения марганца не видно даже при толщине образца 60мкм (б).

спонтанной электрической поляризации при $T_{FE}=19K$, и, наконец, при $T_{Dy}=6,5K$ возникает перестройка магнитной структуры с возникновением магнитных брэгговских пиков диспрозия. В работе [3] уже сообщалось о наблюдении $f-f$ переходов диспрозия в $o-DyMnO_3$ в области межмультиплетного перехода ${}^6H_{15/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$. Авторы [3] приводят энергии семи штарковских уровней для мультиплета ${}^6H_{13/2}$ и двух – для основного мультиплета ${}^6H_{15/2}$, и делают вывод о расщеплении основного крамерсовского дублета диспрозия $\Delta_0 = 30 \text{ см}^{-1}$, возникающем при наиболее высокотемпературном фазовом переходе. Однако,

Таблица 1. Штарковские уровни диспрозия в $o-DyMnO_3$.					
Мультиплет	Энергия ($T=3K$), см^{-1} Данная работа	Энергия, см^{-1} [3]		Мультиплет	Энергия ($T=3K$), см^{-1} Данная работа
		Ехр.	Calc.		
${}^6H_{15/2}$	0		0	${}^6H_{9/2}^+$	7649,4
	107		46	${}^6F_{11/2}$	7711
	167		127		7739
	193	185	190		7772
	245		395		7813
	322		455		7867,6
	----		465		7907,6
	----		538		7950
${}^6H_{13/2}$	3554	3551	3555		8001,4
	3637,6		3559		8049,6
	3709,2	3627	3619		8099,4
	3780		3656		
		3697	3718	${}^6H_{7/2}^+$	9065
	3837,3	3776	3772	${}^6F_{9/2}$	9113,4
	----	3826	3825		9167,8
${}^6H_{11/2}$	5937,5				9200
	5988,5				9230,9
	6035,9				9286,7
	6053,9				9356,8
	6189,7				

авторы [3] не приводят подробных зависимостей спектральных параметров в области фазовых переходов. В данной работе мы провели спектроскопическое исследование ромбического диспрозиевого манганита с целью изучения, каким образом фазовые переходы влияют на спектр диспрозия, и проверки некоторых выводов работы [3].

Были получены оптические спектры пропускания в спектральной области $1000\text{--}8000\text{ cm}^{-1}$ при помощи фурье-спектрометра BRUKER IFS125. Для достижения низких температур (до 3.5 K) был использован оптический криостат замкнутого цикла CRYOMECH PT403. Образцы кристаллов o-DyMnO_3 черные и обладают очень сильным поглощением в видимой, ближней и средней ИК-областях (Рис. 1). Нами были исследованы образцы различной толщины. В результате, нам удалось получить информацию о штарковской структуре мультиплетов ${}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^6\text{H}_{13/2}$, ${}^6\text{H}_{11/2}$, ${}^6\text{F}_{11/2}+{}^6\text{H}_{9/2}$ и ${}^6\text{H}_{7/2}+{}^6\text{F}_{9/2}$ (см. Табл. 1, где полученные нами данные сравниваются с данными работы [3]).

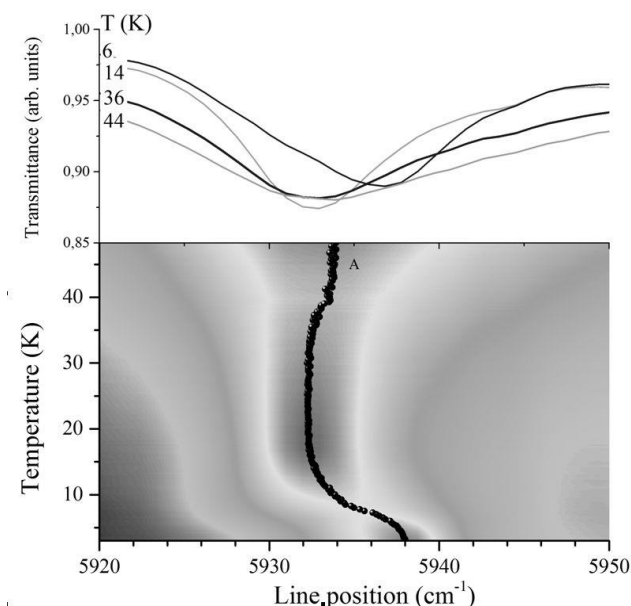


Рис. 2. Одна из спектральных линий в спектре поглощения o-DyMnO_3 при различных температурах, карта интенсивностей и температурная зависимость положения максимума поглощения.

На рис. 2 на примере одной из спектральных линий показаны типичные изменения наблюдаемого спектра диспрозия. Наблюдаются особенности в области фазовых переходов. Магнитное упорядочение при $T_N^{\text{Mn}}=39\text{ K}$ сопровождается слабими особенностями в температурных зависимостях положения и ширины спектральных линий. Слабое влияние возникающего внутреннего магнитного поля при температурах $T < T_N^{\text{Mn}}$ можно объяснить тем, что магнитная структура имеет несоразмерный характер. В

результате, эффективное магнитное поле, создаваемое подрешеткой марганца на редкой земле, неэквивалентно для каждого иона диспрозия. При $T < T_{FE}$ спектральные линии начинают сдвигаться, что можно объяснить влиянием спонтанной поляризации на кристаллическое поле, в котором находится диспрозий. И, наконец, при температурах вблизи $T = T_{Dy}$ происходит наиболее сильный сдвиг всех спектральных линий в высокочастотную область. Мы предполагаем, что так же, как и в $TbMnO_3$, низкотемпературный переход сопровождается особенностями в температурной зависимости параметров кристаллической решетки, в результате чего может понижаться энергия основного состояния иона диспрозия. В заключение следует отметить, что нам не удалось пронаблюдать расщепления основного крамерсовского дублета диспрозия, что находится в противоречии с выводами работы [3].

[1] T. Goto, et al., Phys. Rev. Lett., 92 (2004) 257201.

[2] Pimenov A., et al., Nature Physics, 2 (2006) 97.

[3] S. Jandl, et al., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 323 (2011) 1104-1108.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Климин С.А.

²ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 142190, ул.
Физическая, 5, г.Москва, г.Троицк
klinin@isan.troitsk.ru

Редкоземельные титанаты с общей химической формулой $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (R – редкая земля) обладают структурой пирохлора, характерной особенностью которой является необычная геометрия магнитной решетки. Магнитная подрешетка, образованная ионами R^{3+} представляет собой сеть соединенных общими вершинами тетраэдров. Такая геометрия приводит к фрустрации магнитных взаимодействий, которые, при выполнении определенных требований, приводят к появлению необычного магнитного состояния «спиновый лёд» [1], а также к образованию коллективного состояния, которое рассматривают как магнитный монополь [2].

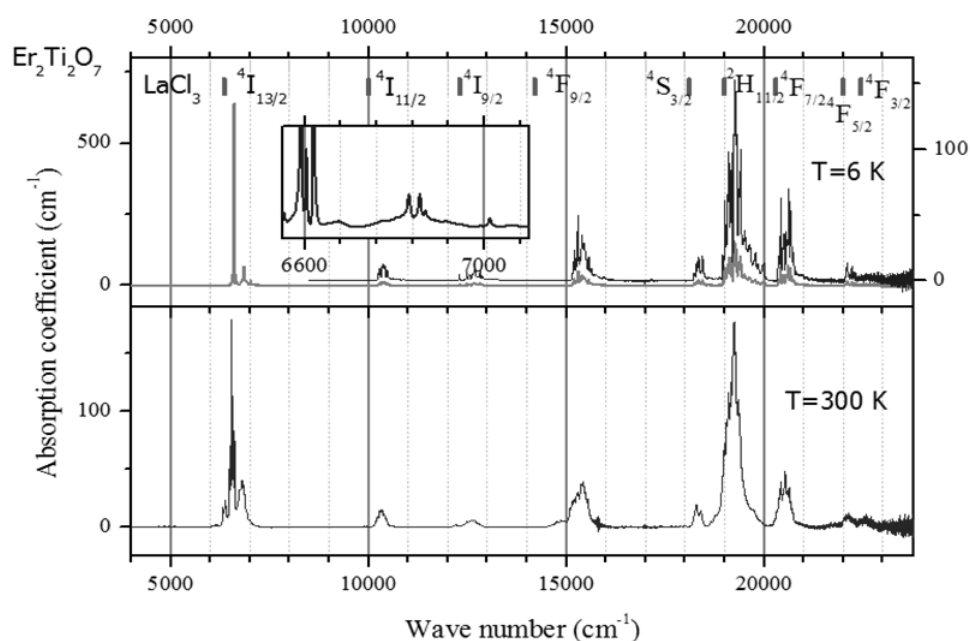


Рис. 1. В свободном ионе единственным разрешенным является только переход ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ (магнито-дипольный). В кристаллическом поле симметрии D_{3d} с центром инверсии электро-дипольные переходы строго запрещены, магнито-дипольные становятся слабо разрешенными и их интенсивность сравнима с интенсивностью электронно-колебательных (вибронных) переходов. Только для перехода ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ интенсивность чисто электронных переходов существенно выше вибронных.

Существенное влияние на магнитную структуру оказывает тип анизотропии РЗ-иона, который реализуется в кристаллическом поле. В зависимости от РЗ-иона в титанатах наблюдаются различные виды магнитного упорядочения: дальний порядок (для R=Gd, Er), «спиновый лед» (для R=Dy, Ho) и спиновая жидкость (для R=Tb, Yb) [3]. Несмотря на обширные данные по магнитным исследованиям кристаллов эрбиевого титаната, спектроскопические данные в литературе отсутствовали.

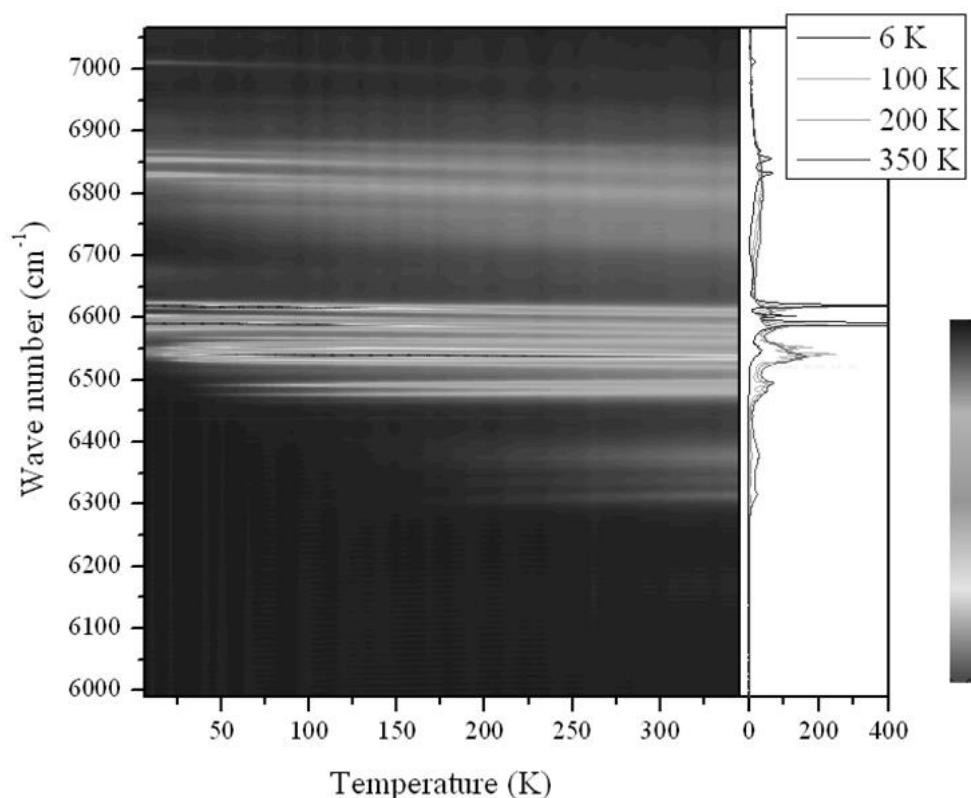


Рис. 2. Температурная зависимость спектров поглощения в области мультиплета $4I_{13/2}$

В данной работе были впервые измерены температурно-зависимые спектры поглощения $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ в широком спектральном (4000-22000 cm^{-1}) и температурном (4-350 K) диапазонах. На рис. 1 приведены спектры поглощения $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ при температурах 300 и 6 K. Для centrosymmetric позиции редкоземельного иона существует запрет на электродипольные переходы, при этом чисто электронные переходы становятся сравнимыми по интенсивности с вибронными полосами. Вследствие этого определение штарковских энергий становится затруднительным. Единственный переход, для которого интенсивность чисто электронных переходов

существенно выше вибронных, это переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, для которого разрешены магнитодипольные переходы. Изменение спектров с температурой показано на Рис. 2 для перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$. Проведен анализ спектров, получена информация о штарковских уровнях иона эрбия, включая основной мультиплет ${}^4I_{15/2}$ (см. Таблицу). Данная работа является первым этапом для дальнейшего расчета по теории кристаллического поля, который даст информацию о волновых функциях и, в конечном счете, о магнитной анизотропии эрбия в титанате со структурой пироклора.

Значения энергии штарковских уровней основного мультиплета ${}^4I_{15/2}$, см ⁻¹		
Данная работа	Эксперимент [<i>Phys Rev. B</i> 68, 2, 020401 (2003)]	Расчет по теории кристаллического поля [<i>Phys. Rev. B</i> 70, 075112 (2004)]
49	51	51.6
57	59	58.8
125		135
430		447
464		458
515		490
		710

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-12-00858)

[1] R. Siddharthan, B.S. Shastry, A.P. Ramirez, A. Hayashi, R. J. Cava, and S. Rosenkranz, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 1854, (1999).

[2] S.R. Giblin, S.T. Bramwell, P.C.W. Holdsworth, D. Prabhakaran, and I. Terry, *Nature Physics*, **7**, 252, (2011)

[3] J.S. Gardner, et. al., *Rev. Mod. Phys.*, **82**, No. 1, 55-107 (2010).

ВЛИЯНИЕ ЗОНЫ ПРОВОДИМОСТИ НА СТРУКТУРУ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УРОВНЕЙ 3d-ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТРИЦАХ

Рудоман Н.Р., Рудоман А.Н., Тумаев Е.Н.

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

Одним из типов материалов квантовой электроники являются полупроводниковые соединения, активированные ионами редкоземельных или переходных металлов. Спектроскопические свойства редкоземельных ионов незначительно зависят от характеристик твердотельной матрицы, в которую они внедрены. Для ионов переходных металлов ситуация другая: их спектроскопические свойства в значительной мере обусловлены типом матрицы [1]. Поскольку поиск новых материалов требует предварительного прогнозирования их свойств, то расчет спектроскопических свойств примесных 3d-ионов в полупроводниковых матрицах является актуальной задачей.

В настоящее время существует два независимых подхода для описания структуры энергетических уровней примесных ионов переходных металлов в полупроводниковых матрицах. Первый подход основывается на идее кристаллического поля Бете. Второй учитывает рассеяние электронов зоны проводимости на оптических электронах примесного иона. поскольку первый подход не позволяет адекватно учесть влияние зоны проводимости, в настоящих тезисах рассмотрен второй подход.

Гамильтониан оптического электрона 3d¹-иона (Ti³⁺, V⁴⁺) , взаимодействующего с электроном зоны проводимости, выбираем в следующем виде

$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + V_{core}(\mathbf{r}_1) + V_c(\mathbf{r}_1) + K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (1)$$

где $\mathbf{r}_1$ – радиус-вектор локализованного оптического электрона примесного центра, $\mathbf{r}_2$ – радиус-вектор делокализованного электрона зоны проводимости, $V_{core}(\mathbf{r}_1)$ – потенциальная энергия

взаимодействия электрона с атомным остовом, $V_c(\mathbf{r}_1)$ описывает взаимодействие электрона примесного центра с лигандами.

Последнее слагаемое $K(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}$ – электростатическое взаимодействие локализованного электрона и электрона зоны проводимости, которое учитывается нами в рамках теории возмущений.

Волновая функция начального состояния $3d^1$ -электрона как для начального, так и для конечного состояний выбирается в ридберговской форме.

$$\psi_{initial} = \psi_{3dm}(r, \theta, \varphi) = R_{3d}(r) Y_{2m}(\Omega), \quad (2)$$

Здесь $R_{nl}(r)$ – радиальная часть волновой функции связанного оптического электрона, $Y_{lm}(\Omega)$ – сферическая гармоника, описывающей конечное состояние электрона зоны проводимости, которое также выбираем в виде плоской волны.

Волновую функцию электрона зоны проводимости выбираем в виде плоской волны

$$\psi_{initial} = \psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (3)$$

Основанием для выбора волновой функции конечного состояния электрона зоны проводимости в виде плоской волны являются следующие соображения. При температурах, близких к комнатной, средняя скорость движения электронов составляет величину порядка $v \approx \sqrt{kT/m} \approx 10^5$ м/с, поэтому время между двумя последовательными соударениями электронов с ионами составляет порядка $t \approx a/v \approx 10^{-9}/10^5 \approx 10^{-14}$ с, что меньше времен продольной и поперечной релаксации оптического электрона примесного центра.

В соответствии с принципом Паули выбираем волновую функцию начального и конечного состояния системы двух электронов в виде антисимметризованного произведения волновых функций связанного электрона и электрона зоны проводимости.

С помощью указанных волновых функций составляется секулярное уравнение для определения значений энергии

$$\begin{vmatrix} E_0 + D_q - E & 0 & 0 & 0 & 5D_q + B \\ 0 & E_0 - 4D_q - E & 0 & -B & 0 \\ 0 & 0 & E_0 + 6D_q + B - E & 0 & 0 \\ 0 & -B & 0 & E_0 + 6D_q + B - E & 0 \\ 5D_q + B & 0 & 0 & 0 & E_0 + D_q - E \end{vmatrix} = 0$$

Здесь E_0 – величина энергии оптического электрона для свободного иона, D_q – параметр кристаллического поля, B – дополнительный вклад в матрицу энергий, обусловленный электрон-электронным взаимодействием, E – полная энергия электрона, включающая вклад зоны проводимости.

Это уравнение имеет пять корней, определяющее новые положения одиночных уровней первоначально пятикратно вырожденного уровня оптического электрона изолированного иона

$$\begin{aligned} E_1 &= E_0 + 6D_q + B, & E_2 &= E_3 = E_0 - 4D_q, \\ E_4 &= E_1 = E_0 + 6D_q + B, & E_5 &= E_0 - 4D_q - B. \end{aligned} \quad (4)$$

Схема расщепления уровней показана на рисунках 1 и 2, и может быть описана следующим образом.

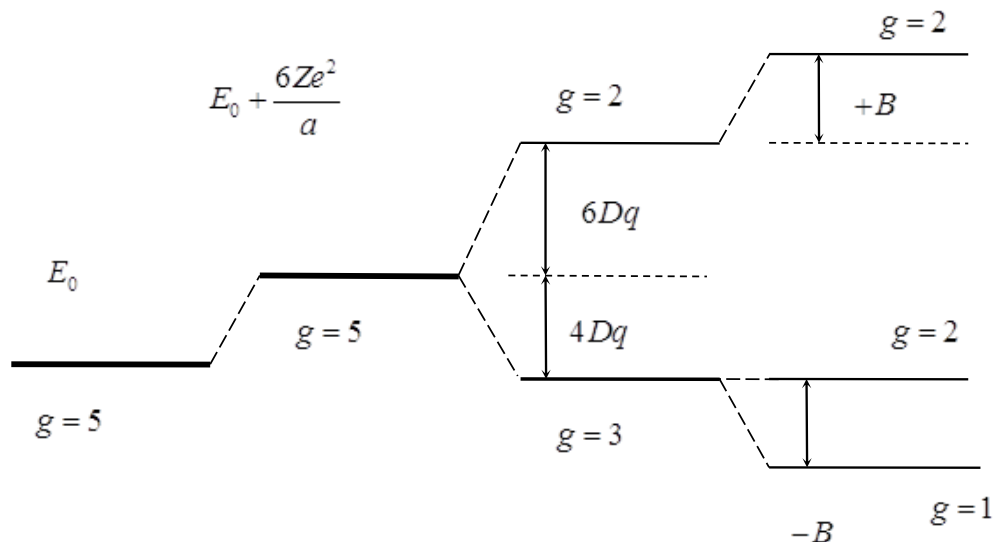


Рис. 1 – Поэтапный механизм расщепления уровней энергии 3d¹-электрона в кристаллическом поле октаэдрической симметрии, включающий дополнительное расщепление, обусловленное зоной проводимости

Вначале кристаллическое поле расщепляет пятикратно вырожденный по магнитному квантовому числу m уровень энергии $3d^1$ -электрона на дублет и триплет. Затем дублет смещается вверх по шкале энергий на величину $+B$, а триплет расщепляется на несмещенный дублет и синглет, смещенный по шкале энергий вниз на величину $-B$. Согласно общим принципам, всякое расщепление первоначально вырожденных уровней энергии связано с понижением симметрии. В данном случае выражение для матричного элемента кулоновского взаимодействия $K_{m'm}$ усреднено по направлению волнового вектора $\mathbf{q}$, что означает изотропное распределение электронов зоны проводимости, рассеянных на примесном центре. Казалось бы, эта изотропия не понижает первоначальную октаэдрическую симметрию, поэтому расщепления быть не должно. Однако, это не так. Дело в том, что элементарный акт взаимодействия оптического электрона с электроном зоны проводимости описывается гамильтонианом, симметрия которого представляет собой наложение аксиальной симметрии плоской волны и октаэдрической симметрии лигандов. Ясно, что суммарная симметрия гамильтониана будет ниже, чем октаэдрическая вне зависимости от направления движения электрона зоны проводимости, что и обуславливает дополнительное расщепление уровней энергии оптического электрона.

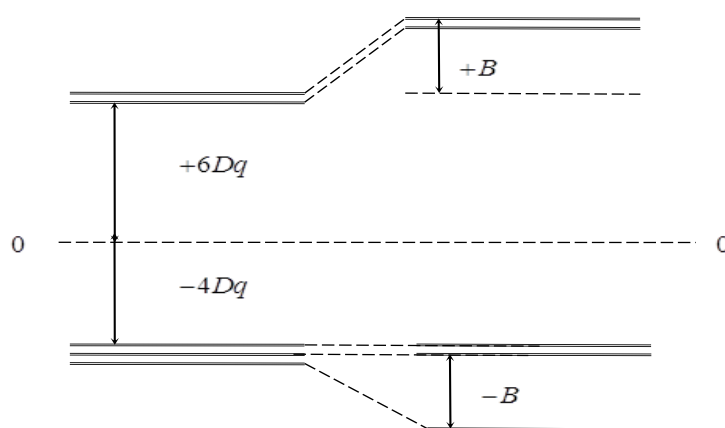


Рис.2 – Детальная картина расщепления энергетических уровней $3d^1$ -электрона, обусловленная зоной проводимости

Вычисление величины B , проведенное в пренебрежение корреляционной энергией, дает для нее следующее выражение

$$B = \frac{256q_F^6 a^5 e^2}{45\pi} = \frac{512q_F^6 a^6 e^2}{45\pi 2a},$$

где $q_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ – волновое число Ферми, и n – концентрация электронов зоны проводимости. Для численной оценки вклада зоны проводимости в величину энергии оптического электрона, величину B удобно записать следующим образом

$$B = \frac{512}{5} \pi^3 (na^3)^2 Ry, \quad (5)$$

где через Ry обозначена постоянная Ридберга $e^2/2a$, равная 13.6 эВ, и $a = 0.529 \text{ \AA}$ – боровский радиус. Тогда величина поправки к энергии оптического электрона для кремния составит величину порядка 10^{-4} эВ. Для регистрации такого расщепления требуются температуры порядка 1К. Следует однако упомянуть, что в указанном расчете пренебрегается корреляционной энергией, вклад которой может быть значительным. Однако, в настоящее время последовательная теория, позволяющая учесть вклад корреляционных эффектов в характеристики многоэлектронных систем отсутствуют, и для их учета применяют либо прямые численные расчеты, использующие уравнения Кона-Шэма, либо используют различные полуэмпирические методы. С другой стороны, вклад корреляционной энергии может оказаться значительным, особенно для сильно коррелированных электронных систем, низкоразмерных систем и т.п. поэтому приведенная оценка температуры образца, при которой будет наблюдаться рассчитанное расщепление, является оценочной, и указывает на то, что этот эффект будет наблюдаться при низких температурах.

Литература

[1]. K.A. Kikoin, V.N. Fleurov. Transition Metal Impurities in Semiconductors. Electronic Structure and Physical Properties. 1994. World Scientific Publishing. 349 pp.

СТЕРЕОАТОМНЫЙ АНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.А. Исаев, В.А. Клименко, А.В. Скачедуб

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

Важной задачей является разработка методов прогнозирования материалов с необходимым набором свойств. Одним из способов решения проблем физики конденсированного состояния развитие кристаллохимического подхода, основанного на установлении связи состав-структура-свойство, который позволяет сократить путь от соединения к материалу, пригодному для изготовления оптических элементов приборов и устройств. Расширить область применения кристаллохимического подхода может метод полиэдров Вороного-Дирихле в сочетании с методом пересекающихся сфер.

Наиболее перспективным классом ВКР-активных сред являются вольфраматы щелочноземельных металлов со структурой шеелита, а так же двойные вольфраматы, принадлежащие тетрагональной и моноклинной сингониям. Кристаллическая структура указанных кристаллов допускает введение активаторных ионов редкоземельных элементов, что открывает дополнительные возможности использования таких материалов в качестве лазерной и ВКР-среды одновременно. Поэтому поиск зависимостей между структурными и спектроскопическими характеристиками кристаллов со структурой шеелита, которые позволили бы предсказывать состав основной матрицы и концентрацию активаторных ионов редкоземельных элементов с целью получения материала с заданными свойствами, является важной задачей.

Связь параметров интенсивности с особенностями локального окружения редкоземельного иона, находящегося в кристаллическом поле

Обычно параметры Джадда-Офелята являются феноменологическими и вычисляются из спектров поглощения РЗ-

ионов в соответствующих кристаллических матрицах. Кроме того, данные параметры можно выразить следующим образом [1]:

$$\Omega_{\lambda} = (2\lambda + 1) \sum_p \sum_{t=1,3,5} \frac{|A_{tp}|^2}{(2t + 1)} \Xi^2(t, \lambda)$$

здесь A_{tp} – параметры кристаллического поля нечетного порядка, – коэффициент, значения которого равны 2, 4, 6; параметр Ξ выражается следующим образом:

$$\Xi(t, \lambda) = 2 \sum_{nl} \frac{\langle 4f|r|nl \rangle \langle nl|r^t|4f \rangle}{\Delta E_{nl}} \langle f \| C^{(1)} \| l \rangle \langle l \| C^t \| f \rangle \begin{Bmatrix} 1 & t & \lambda \\ l & l & l' \end{Bmatrix}$$

ΔE_{nl} – разница энергий между конфигурацией $4f^N$ и возбужденной конфигурацией противоположной четности, $4f^{N-1}nl^1$. Первые два множителя являются межконфигурационными радиальными интегралами, два других множителя представляют собой редуцированные матричные элементы тензорного оператора $C_q^{(k)}$, который определяет угловую часть кристаллического поля.

Наибольший вклад в подмешивание волновых функций с противоположной четностью вносят $5d$ орбитали. Вклад радиальных интегралов в Ω_{λ} значительно увеличивается при увеличении значения λ , т.к. λ принимает большие значения при большем t (t является показателем степени в радиальных интегралах[2]). Отсюда, на Ω_6 больше всего влияют изменения в радиальных интегралах, тогда как на Ω_2 влияние оказывают асимметрия локального кристаллического поля[3] и изменения в разности энергий между $4f^N$ и $4f^{N-1}5d^1$ конфигурациями [4].

Согласно [2], параметр Ω_2 должен увеличиваться при увеличении степени ковалентности связи, а параметр Ω_6 должен уменьшаться, при этом параметр Ω_4 может быть подвержен влиянию обоих механизмов.

Степень асимметрии локального кристаллического поля можно охарактеризовать при помощи параметра G_3 , который характеризует сферичность полиэдра Вороного-Дирихле РЗ-иона. Степень ковалентности связи определяется перекрытием орбиталей РЗ и кислорода, которое можно охарактеризовать величиной пересечения r_s-R_{sd} , а также соответствующими изменениями в значениях V .

Также логично предположить, что параметры интенсивности должны зависеть не от каждого отдельного параметра полиэдра Вороного-Дирихле РЗ иона, а от их совокупности. Причем, согласно вышесказанному, в случае увеличения Ω_2 необходимо уменьшение значения R_{sd} (и зависящего от него V), увеличение значения G_3 и увеличение значения r_s-R_{sd} , а Ω_6 должно увеличиваться соответственно при увеличении R_{sd} и уменьшении r_s-R_{sd} .

Для подтверждения вышеуказанных теоретических выкладок впервые был проведен стереоатомный анализ кристаллов двойных вольфраматов тетрагональной и моноклинной сингоний, основой для которого являются данные рентгеноструктурного анализа, приведенные в работах [5-13]. Для определения спектроскопических характеристик были соответственно вычислены параметры интенсивности Джадда-Офелта ионов неодима в различных кристаллических матрицах [9, 14-21], результаты вычислений которых приведены таблице 1.

Таблица 1 – Данные стереоатомного анализа и спектроскопические характеристики вольфраматов тетрагональной и моноклинной сингоний

Вольфраматы тетрагональные	V_{Me}	$G_{3 Me}$	$r_s-R_{sd}_{Me}$	V_O	D_O	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
BaWO ₄	17,739	0,0813091	2,5734	18.384	0.155	4,201	4,490	2,049	2,1 92
PbWO ₄	15,293	0,0812842	2,0519	16.367	0.138	10,158	4,851	4,100	1,1 83
SrWO ₄	14,791	0,0811281	1,2139	16.089	0.124	16,351	2,891	6,377	0,4 53
Молибдаты тетрагональные	V_{Me}	$G_{3 Me}$	$r_s-R_{sd}_{Me}$	V_O	D_O	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
PbMoO ₄	15,293	0,0813237	2,0571	1.576	0.133	7,831	6,880	5,046	1,3 63
SrMoO ₄	14,795	0,0813121	1,3610	1.564	0.122	12,579	3,243	4,178	0,7 76
CaMoO ₄	12,576	0,0812504	1,1861	1.505	0.092	17,633	3,752	6,832	0,5 49
Двойные вольфраматы тетрагональные	V_{Me}	$G_{3 Me}$	$r_s-R_{sd}_{Me}$	V_O	D_O	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
NaY(WO ₄) ₂	15,708	0,081707180	2,2510	15.611	0.098	7,394	2,103	1,929	1,0 9
Na _{0,95} K _{0,05} Y(WO ₄) ₂	15,488	0,0816882	1,9834	15,467	0.101	38,353	7,595	12,72 7	0,5 96
KLa(WO ₄) ₂	14,330	0,081453867	1,5897	16.452	0.115	27,140	7,627	9,155	0,8 33
LiLa(WO ₄) ₂	13,367	0,081452250	1,2684	15.000	0.104	16,734	2,162	5,660	0,8 83
LiNd(WO ₄) ₂	12,836	0,080804937	1,2446	14.395	0.102	1,448	3,352	1,826	1,8 35

NaBi(WO ₄) ₂	12.954	0.081393316	0.7225	14.706	0.093	3.713	1.017	1.573	0.6 47
Двойные вольфраматы моноклинные	V_{Me}	G_{3Me}	r_s-R_{sd} Me	V_O	D_O	Ω_2	Ω_4	Ω_6	X
KLu(WO ₄) ₂	13,725	0,084888265	1,7531	14.763	0.153	5,705	5,109	4,119	0,9 75
KBi(WO ₄) ₂	12,408	0,081337117	1,4800	13.105	0.172	2,565	5,809	4,325	1,3 43

Из результатов таблицы 1 видно, что во всех четырех рядах соединений наблюдается одновременное увеличение параметров полиэдров V , G_3 и r_s-R_{sd} .

У вольфраматов и молибдатов щелочноземельных металлов наблюдается уменьшение параметра Ω_2 , тогда как в ряду двойных вольфраматов происходит его рост. Наблюдается увеличение параметра Ω_4 при увеличении величины r_s-R_{sd} и его последующее уменьшение.

Параметр Ω_6 уменьшается в ряду щелочноземельных вольфраматов, что соответствует теории, но при этом увеличивается в ряду двойных вольфраматов с тетрагональной сингонией.

Параметр X равен отношению параметров Ω_4 и Ω_6 и позволяет определить коэффициенты ветвления для каналов люминесценции

$${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{J'} \text{ у } Nd^{3+} \text{ из соотношения } \beta_{JJ'}(X) = \frac{(a_{J'}X_{Nd} + b_{J'})\lambda_{JJ'}^3}{\sum_{J'}(a_{J'}X_{Nd} + b_{J'})\lambda_{JJ'}^3},$$

где $a_{J'} = |\langle {}^4F_{3/2} \| U^{(4)} \| {}^4I_{J'} \rangle|^2$ и $b_{J'} = |\langle {}^4F_{3/2} \| U^{(6)} \| {}^4I_{J'} \rangle|^2$. У него наблюдается тенденция к возрастанию в рядах щелочноземельных вольфраматов и уменьшению в рядах двойных вольфраматов.

На основе данных рентгеноструктурного анализа с использованием программного комплекса TOPOS был проведен расчёт стереоатомных параметров двойных вольфраматов тетрагональной и моноклинной сингоний. Из спектров поглощения рассчитаны значения параметров Джадда-Офелта и параметра X . Предпринята попытка определить зависимости параметров интенсивности РЗ от структурных особенностей кристаллических матриц вольфраматов тетрагональной и моноклинной сингоний. Пополнена база данных универсального программного комплекса ТОПОС соединениями двойных вольфраматов.

Список использованных источников

1. Walsh B. M. Judd-Ofelt theory: principles and practices / B. M. Walsh // *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*. – 2006. – Vol. 231. – P. 403-433.
2. Effect of glass composition on Judd-Ofelt parameters and radiative decay rates of Er³⁺ in fluoride phosphate and phosphate glasses / H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, M. Bettinelli et al // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1998. – Vol. 240. – P. 66-78.
3. Compositional dependence of Judd-Ofelt parameters of Er³⁺ ions in alkali-metal borate glasses / S. Tanabe, T. Ohyagi, N. Soga etc // *Physical review B*. – 1992. – Vol. 46. - № 6. – P. 3305-3310.
4. Ebendorff-Heidepriem H. Tb³⁺ f-d absorption as indicator of the effect of covalency on the Judd-Ofelt Ω_2 parameter in glasses / H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol. 248. – P. 247-252.
5. The Emission and Structure of a New Laser Crystal Nd³⁺:NaY(WO₄)₂ / H Yizong, W Guofu, H Xiaoyingetc // *Crys. Res. Technol.* – 1994. – Vol. 29. - №2. – P. 267-271.
6. Optical and Nonlinear Laser Properties of the $\chi^{(3)}$ -Active Monoclinic α -KY(WO₄)₂ Crystals / A. A. Kaminskii, A. F. Konstantinova, V. P. Orekhova etc // *Crystallography Reports*. – 2001. – Vol. 46. - №4. – P. 665-672.
7. Structure of KLa(WO₄)₂ with a novel isolated La polyhedron / X Han, Z Lin, Z Hu etc. // *Mat Res Innovat.* – 2002. – Vol. 6. – P. 118-121.
8. Growth, structure and spectroscopic characterizations of Nd³⁺-doped LiLa(WO₄)₂ crystal / X Huang, Z Lina, Z Hu etc. // *Journal of Crystal Growth*. – 2004. – Vol. 269. – P. 401-407.
9. Growth, Structure, and Spectral Characterization of LiNd(WO₄)₂ // X Huang, Z Lin, L Zhang etc. // *Crystal growth & design*. – 2006. – Vol. 6. - № 10. – P. 2271-2274.
10. A study of electronic and optical properties of NaBi(WO₄)₂: A disordered double tungstate crystal / M Tyagi, S.G.Singh, Sangeetaetc // *Physica B*. – 2010. – Vol. 405. – P. 3267-3271.
11. Structural redetermination, thermal expansion and refractive indices of KLu(WO₄)₂ / M. C. Pujol, X. Mateos, A. Aznar etc. // *Journal of Applied Crystallography*. – 2006. – Vol. 39. - P. 230-236.
12. Crystal growth and structure of KBi(WO₄)₂ single crystals / H Xie, D Shen, C Xieetc // *Cryst. Res. Technol.* – 2006. – V. 41. - № 10. – P. 961-966.
13. Crystalline structure and optical spectroscopy of Er³⁺-doped KGd(WO₄)₂ single crystals / M.C. Pujol, M. Rico, C. Zaldoetc // *Appl. Phys. B*. – 1999. – Vol. 68. – P. 187-197.
14. Growth of Nd-doped NaY(WO₄)₂ single crystals from nonstoichiometric melts / R G Salunke, D G Desai, A K Singhetc // *PHYSICA SCRIPTA*. – 2013. – Vol. 87. – P. 1-6.

15. Growth of $\text{Na}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{Y}(\text{WO}_4)_2$ crystals / Z Cheng, S Zhang, J Han etc. // Journal of Crystal Growth. – 2000. – Vol. 219. – P. 409-412.
16. Han X Spectral characterizations of $\text{Nd}^{3+}:\text{KLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal / X Han, G Wang // Mat Res Innovat. – 2003. – Vol. 7. – P. 65-67.
17. Thermal and polarized spectroscopic characteristics of $\text{Nd}^{3+}:\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ crystal / X Huang, Q Fang, Q Yu etc. // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 468. – P. 321-326.
18. Volkov V Czochralski pulling of scheelite-type $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$ single crystals / V. Volkov, C. Zaldo // Journal of Crystal Growth. – 1999. – Vol. 206. – P. 60-64.
19. Kunpeng W Optical-transition properties of the Nd^{3+} ion in $\text{KLu}(\text{WO}_4)_2$ crystal / W Kunpeng, W Jiyang // Journal of rare earths. – 2010. – Vol. 28. - № 4. – P. 538-541.
20. Growth and characterization of Nd- and Cr-doped $\text{KBi}(\text{WO}_4)_2$ single crystal / X Huidong, S Dezhong, W Xiaoqingetc // Journal of Crystal Growth. – 2008. – Vol. 310. – P. 2550-2554.
21. Zhao T Experimental Study of $\text{Nd}^{3+}:\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$ Laser Pumped by Laser Diode / T Zhao, C Tu, Z Luo // Chin.Phys.Lett. – 1996. – Vol. 13. - № 3. – P. 178-181.

ТЕХНИКА ОЧИСТКИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СОЕДИНЕНИЙ AlInBV НА БАЗЕ GaP

Половодов Ю.А., Назарчук С.В., Цацкина А.Ю., Куликова Н.Н.

ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет»
moonlight-kuban@yandex.ru

Техника очистки элементов, используемых при синтезе соединений AlInBV , хорошо известна. Здесь мы рассмотрим только синтез и рост кристаллов соединений GaP , обычно применяемых для изготовления подложек. Химические и кристаллографические свойства GaAs и GaP близки, поэтому результаты, справедливые для одного материала, обычно верны и для другого.

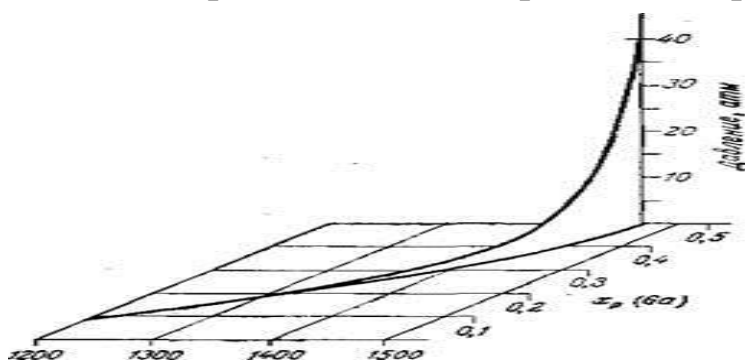


Рис. 1- Тройная пространственная кривая для системы Ga—P как функция температуры, давления и состава.

GaAs и GaP характеризуются высоким давлением паров в точке плавления. Давление паров фосфора, находящихся в равновесии со стехиометрическим расплавом GaP , в точке плавления равно ~ 35 атм. Оно быстро спадает, если температура уменьшается или если состав расплава обогащается галлием (рисунок 1). Подобные соотношения справедливы и для GaAs , только для него давление паров мышьяка в точке плавления существенно ниже (0,9 атм).[1] Давление паров галлия в точке плавления лежит в пределах 10^{-4} — 10^{-3} атм для обоих соединений. Синтез материала и рост кристаллов можно проводить следующим образом: а) два процесса идут раздельно или объединяются в одном процессе; б) синтез и рост кристаллов проходят при низких давлениях, если используются обогащенные галлием расплавы, или при более высоких давлениях, если используются стехиометрические

расплавы. Рассмотрим два процесса синтеза на основе GaP, разработанные для промышленного производства. Эти процессы различаются тем, что давления внутри установок различны. Схема установки низкого давления приведена на рис. 2.[2] Жидкий Ga находится в изготовленной пиролизом лодочке из BN, которая в свою очередь помещена во внутреннюю трубу-вкладыш из пиролитического BN. Растворенный в водороде фосфин PH_3 вводится в горячую реакционную трубу, где он разлагается на фосфор и водород. Если пары фосфора взаимодействуют с равномерно разогретой поверхностью галлия, то образуется твердая корка GaP, препятствующая дальнейшему протеканию реакции.

Для устранения этого нежелательного эффекта галлий помещается в область большого градиента температур ($\sim 10^\circ\text{C}/\text{см}$), так что процесс кристаллизации усиливается от низкотемпературного к высокотемпературному концу лодочки.[2] Твердая фаза образуется сначала в области низких температур, что приводит к появлению градиента концентрации фосфора в жидком галлии, который способствует диффузии фосфора в направлении зоны более высоких температур.[3] В типичных условиях 50—55% фосфора (PH_3) и галлия реагируют в процессе синтеза, длящегося 72 ч. Непрореагировавший фосфор конденсируется в виде белого фосфора у выходного отверстия и сжигается. Непрореагировавший металл остается в виде включений в GaP и удаляется при обработке кислотой. К достоинствам этой установки следует отнести простоту, а к недостаткам — низкий коэффициент использования материала и низкую скорость роста, определяемую процессами диффузии. Схема установки высокого давления, которая разработана для промышленности, показана на рисунке 3.

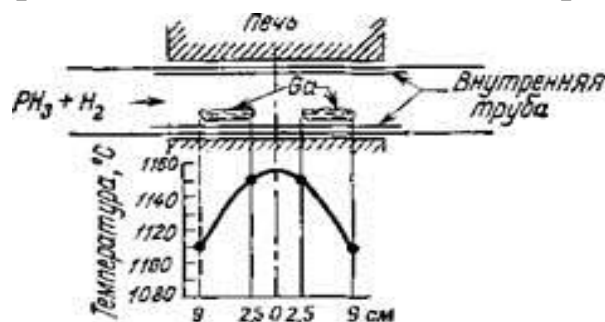


Рис. 2 - Схема установки для синтеза GaP при низком давлении и типичное распределение температуры.

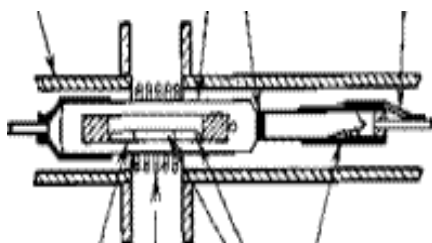


Рис.3 - Схема процесса синтеза с помощью зонной плавки, идущей под давлением 8—10 атм.

Все устройство помещено в камеру высокого давления, из нержавеющей стали и находится под давлением 8—10 атм. Галлий в графитовой трубке заключен в кварцевую ампулу, содержащую также и фосфор. Фосфор нагревается до 510 °С для создания необходимого давления паров (8 атм).[4] Для предохранения ампулы от разрыва в устройстве поддерживается такое же давление азота. Горячая зона в галлии создается путем индукционного нагрева графитовой лодочки. Синтез начинается в тот момент, когда один конец галлия нагревается до 1460 °С, и продолжается по мере продвижения ампулы через горячую зону со скоростью 1 см/ч. Химическая реакция сопровождается растворением фосфора в галлии; при этом получается ~40%- ный раствор. По мере продвижения ампулы слева направо раствор, обогащенный галлием, охлаждается и образуется GaP.[1] Включения галлия можно устранить, если ампулу перемещать медленно. Коэффициент использования галлия может достигать 90—100%. Наиболее существенный недостаток этого процесса — введение углерода (до 0,1%) в поликристаллический GaP. Этот недостаток устраняется при замене графитовой лодочки тиглем из нитрида бора.[4] Для описанного процесса требуется более сложная аппаратура, выдерживающая высокие давления и обеспечивающая осуществление механических перемещений внутри нее и индукционный радиочастотный нагрев. Однако в этом процессе достигается более высокий коэффициент использования материала, меньше времени требуется для синтеза и получается более плотный поликристаллический материал, который удобен в качестве исходного материала для процесса вытягивания монокристалла из расплава, под флюсом.

Таким образом, представляется интересным два направления исследования процесса мелкосерийного производства

монокристаллов GaP – уточнение и экспериментальное нормирование градиентов температур зоны реакции расплава для первого способа и поиск оптимальных режимов перемещения тигля из различных материалов внутри индукционной ростовой установки во втором.

Библиографический список:

1. Волков П.К., Захаров Б.Г., Осипьян Ю.А. Определение модельных сред и условий для исследования динамики расплавов полупроводников на земле и в космосе // ДАН, 1999. Т.367, № 1. - С.35-39.
2. Ежовский В.К., Денисова О.В. Физико-химические основы технологии полупроводниковых материалов. / Учебное пособие. – СПб. :СЗТУ, 2009. – 80с.
3. Мильвидский М.Г. Особенности дефектообразования в бездислокационных монокристаллах полупроводников // Изв. ВУЗов, "Материалы электронной техники" 2007. - № 3. - С. 4-12.
4. Шашков Ю.М. Выращивание кристаллов методом вытягивания // М.: Металлургия. 1982. - 312с.

ВЫРАЩИВАНИЕ И ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ CO₂ ЛАЗЕРА НА НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛАХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕМЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА $Pb_{1-x}Ca_xIn_6Te_{10}$

Д. В. Бадиков¹, В. В. Бадиков^{1,4}, К.В. Митин³, В. Л. Панютин¹, В. Петров²,
А.А. Финтисова⁴, В. И. Чижиков¹, Г. С. Шевырдяева^{1,4}.

1. ООО “Малое инвестиционное предприятие “Кристалл-КубГУ”,
Краснодар.

2. Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy, Max-
Born-Str. 2A, 12489 Berlin, Germany.

3. ГУП "НПО"Астрофизика", Москва.

4. ФГБОУ ВПО "КубГУ", Краснодар.

Впервые в мире получен и исследован новый нелинейный кристалл дальнего ИК диапазона $PbIn_6Te_{10}$ сотрудниками Лаборатории новейших технологий ФГБОУ ВПО "КубГУ"(Краснодар), ГУП "НПО"Астрофизика" (Москва) и Института Макса Борна (Берлин). О практической значимости этих исследований свидетельствует то, что на Международной конференции “NLO and ISOM/ODS 2011” (о. Кауаи, Гавайи, США, 2011 г.) [1], посвященной 50-летию нелинейной оптики, публикация материалов работы “ $PbIn_6Te_{10}$: new nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1.7 to 25 μm ” отмечена в числе 10 работ, отражающих наиболее значимые достижения последних лет в нелинейной оптике.

В настоящее время нами исследована область устойчивости соединения $PbIn_6Te_{10}$ в бинарной системе $PbTe-In_2Te_3$, определена на основе этого соединения широкая область твёрдых растворов переменного химического состава. На полученных монокристаллах $PbIn_6Te_{10}$, исследованы линейные и нелинейные свойства, по данным значений показателей преломления рассчитаны углы фазового синхронизма для различных типов синхронного взаимодействия. Кристалл 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 $PbIn_6Te_{10}$ 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 [2-8].

Однако, несмотря на большую значимость в получении этого нового материала следует отметить и его недостаток. Кристаллы растут в двухфазовой области с переменным химическим составом. Вследствие этого в них по высоте изменяются оптические свойства. Например, угол фазового синхронизма при генерации второй гармоники (ГВГ) CO_2 лазера изменяется от $32,7^\circ$ (низ) до 42° (верх). Поэтому задача настоящей работы состояла в разработке технологии, позволяющей получать монокристаллы с более однородным распределением значений углов фазового синхронизма вдоль направления роста. С этой целью были проведены исследования по оценке введения в $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$ различных количеств кальция, который изоморфно замещает свинец. Монокристаллы состава $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_6\text{Te}_{10}$, где $x=0; 0,1; 0,3; 0,4$ были получены методом Бриджмена - Стокбаргера в кварцевых ампулах при температуре 650°C со скоростью 6 мм/сутки и градиенте температуры в зоне кристаллизации $10\text{-}15^\circ\text{C}$. Кристаллы выращивали в направлении (330), длина их составляла 50 мм. Такая ориентировка позволяла осуществлять ГВГ CO_2 лазера по всей длине кристалла. Ориентировка оптических элементов для составов $\text{Pb}_{1-x}\text{Ca}_x\text{In}_6\text{Te}_{10}$ была I типа, процесс ее - о, $\varphi=30^\circ$, $\theta=22\text{-}35^\circ$ (в зависимости от состава кристалла). Схема и фотографии установки для измерения ГВГ CO_2 лазера представлены на рисунках 1 и 2.

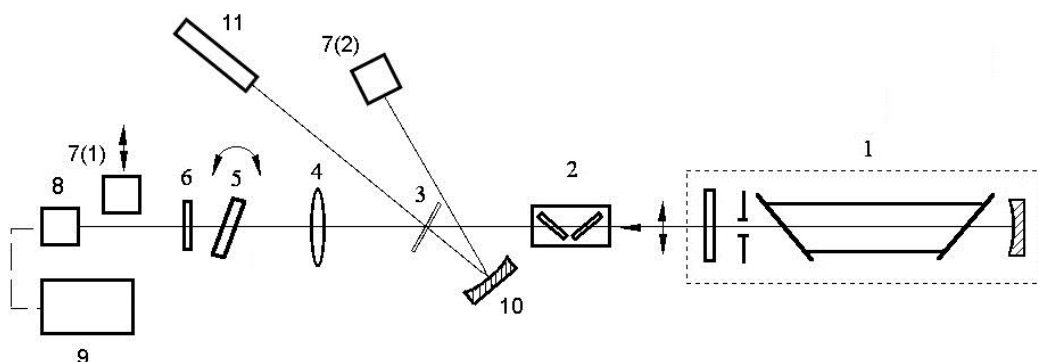


Рис. 1. Схема установки:

1 – TE CO_2 – лазер ($\text{CO}_2:\text{N}_2 = 2:1$, $p = 0,5$ атм, $U_0 = 30$ кВ, длина волны $10,6$ мкм, энергия в импульсе 25 мДж, длительность импульса излучения 100 нс, TEM_{00}), 2 – поляризатор, 3 – делительная пластина, 4 – линза ($f = 500$ мм), 5 – нелинейно оптический кристалл, 6 – фильтр из фтористого лития, 7 – измеритель энергии лазерного излучения PE-10BV (Ophir), 8 – пирозлектрический приемник МГ-30 (БП-9), 9 – осциллограф TDS-1012, 10 – зеркало, 11 – юстировочный лазер.

Излучение CO_2 – лазера 1, проходя через поляризатор 2 (используется в качестве ослабителей), фокусировалось при помощи линзы 4 на поверхность исследуемого или тестового нелинейно оптического кристалла 5. Преобразованное излучение на частоте второй гармоники проходило через фильтр 6 и направлялось в измеритель энергии 7(1) или пирозлектрический приемник 8. Электрический сигнал, пропорциональный пиковой мощности излучения регистрировался при помощи осциллографа 9. Для контроля энергии излучения накачки использовался измеритель энергии 7(2).

После установки кристалла в держателе проводился поиск его положения, при котором наблюдается максимальный уровень сигнала второй гармоники. Кристалл поворачивался в двух плоскостях и относительно оптической оси схемы. Далее путем перемещения в плоскости приема перемещался приемник с целью получения максимального уровня сигнала.

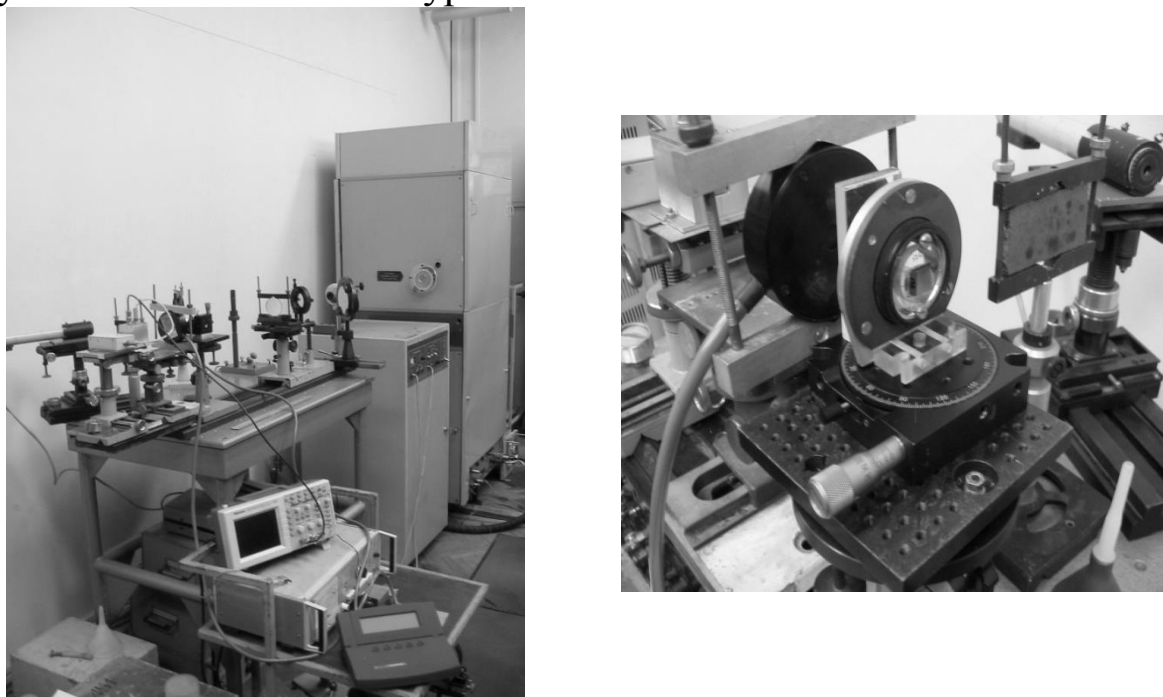


Рис. 2. Установка для измерения ГВГ CO_2 - лазера

Результаты измерений углов фазового синхронизма при ГВГ CO_2 лазера по длине кристаллов $\text{PbIn}_6\text{Te}_{10}$, $\text{Pb}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_6\text{Te}_{10}$, $\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{In}_6\text{Te}_{10}$, $\text{Pb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{In}_6\text{Te}_{10}$ представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Изменение углов фазового синхронизма при ГВГ CO₂ лазера по длине кристаллов PbIn₆Te₁₀, Pb_{0,9}Ca_{0,1}In₆Te₁₀, Pb_{0,7}Ca_{0,3}In₆Te₁₀, Pb_{0,6}Ca_{0,4}In₆Te₁₀

Расстояние от нижней части кристалла, мм	PbIn ₆ Te ₁₀ , θ синх., град.	Pb _{0,9} Ca _{0,1} In ₆ Te ₁₀ , θ синх., град.	Pb _{0,7} Ca _{0,3} In ₆ Te ₁₀ , θ синх., град.	Pb _{0,6} Ca _{0,4} In ₆ Te ₁₀ , θ синх., град.
0	32,7	31,7	26,8	24,7
10	34,0	32,8	27,9	24,9
20	36,0	34,3	29,0	25,1
30	37,6	35,4	29,8	25,3
40	39,4	36,7	30,4	25,5
50	42,0	38	31,5	25,6

Из таблицы видно, что для состава PbIn₆Te₁₀ угол фазового синхронизма при ГВГ CO₂ - лазера в нижней части кристалла составляет 32,7°, а в верхней 42°. Разница в значениях углов фазового синхронизма по высоте кристалла Δθ=9,3°. Для состава Pb_{0,9}Ca_{0,1}In₆Te₁₀ углы синхронизма 31,7° и 38°, а Δθ=6,3°; Pb_{0,7}Ca_{0,3}In₆Te₁₀ углы синхронизма 26,8° и 31,5° Δθ= 4,7°; Pb_{0,6}Ca_{0,4}In₆Te₁₀ углы синхронизма 24,7° и 25,6°, а Δθ=0,7°. Таким образом, изоморфное замещение свинца на кальций приводит к увеличению двулучепреломления в кристаллах, уменьшению угла фазового синхронизма, увеличению эффективности преобразования излучения и уменьшению разброса значений углов фазового синхронизма по высоте кристаллов.

Работа выполнена при поддержке гранта № 13-02-96500_р-юг Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Краснодарского края.

Литература

1. Benoît Boulanger, Steven T. Cundiff, Daniel J. Gauthier, Magnus Karlsson, Yan-qing Lu, Robert A. Norwood, Dmitry Skryabin and Takunori Taira. Focus issue introduction: nonlinear optics. Optics Express, Vol. 19, Issue 23, pp. 23561-23566 (2011) <http://dx.doi.org/10.1364/OE.19.023561>.
2. Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В., Панютин В.Л., Шевырдяева Г.С., Финтисова А.А., Шеина С.Г., Чижигов В.И., Петров В.. Исследование фазовых равновесий в системах: PbTe-In₂Te₃, PbTe-Ga₂Te₃, PbGa₆Te₁₀-PbIn₆Te₁₀, PbGa₆Te₁₀-CaGa₆Te₁₀,

PbIn₆Te₁₀-CaIn₆Te₁₀ для поиска новых нелинейных кристаллов дальнего ИК диапазона, Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XIX Всерос. конф. Краснодар, 2013. С. 214-218.

3. Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В., Панютин В.Л., Шевырдяева Г.С. Новые нелинейные кристаллы для трехчастотных взаимодействий в диапазоне от 2 до 25 мкм. Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XIV Всерос. конф. Краснодар, 5-11 окт. 2008 г. С. 74-78.

4. Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В., Петров В., Панютин В.Л., Финтисова А.А., Шевырдяева Г.С. Оптические свойства теллуругаллата свинца. Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVII Всерос. конф. Краснодар, 18-24 сент. 2011 г. С. 251-254.

5. Badikov V., Badikov D., Shevyrdyaeva G., Tyazhev A., Marchev G., Panyutin V., Noack F., Petrov V., Kwasniewski A. New nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1,7 to 25 μm . Optical Society of America. 2011. OSA Technical Digest, paper NMA2.

6. Avanesov S., Badikov V., Tyazhev A., Badikov D., Panyutin V., Marchev G., Shevyrdyaeva G., Mitin K., Noack F., Vinogradova P., Schebetova N., Petrov V., Kwasniewski A. PbIn₆Te₁₀: new nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1,7 to 25 μm . Opt. Mater. Express 2011. No 1. P. 1286-1291. URL: <http://dx.doi.org/10.1364/OME.1.001286>.

7. Avanesov S.A., Badikov D.V., Badikov V.V., V.L. Panyutin V.L., Petrov V., Shevyrdyaeva G.S., Martynov A.A., Mitin K.V. Phase equilibrium studies in the PbTe–Ga₂Te₃ and PbTe–In₂Te₃ systems for growing new nonlinear optical crystals of PbGa₆Te₁₀ and PbIn₆Te₁₀ with transparency extending into the far-IR Journal of Alloys and Compounds. 2014. No 612. P. 386–391.

8. Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В., Панютин В.Л., Петров В., Шевырдяева Г.С., Финтисова А.А., Шеина С.Г., Чижигов В.И. Исследование фазовых равновесий в системах PbTe–Ga₂Te₃, PbTe–In₂Te₃, выращивание новых нелинейных кристаллов PbGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀ дальнего ИК диапазона и анализ их свойств. Научный журнал «Вестник АГУ». Выпуск 4 (125) с.154-162, 2013.

ПОРОШКОВЫЙ ДИФРАКЦИОННЫЙ АНАЛИЗ ПРОФИЛИРОВАННОГО КРЕМНИЯ

Онищук С.А.

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

Профилированный кремний является перспективным материалом для производства наземных солнечных батарей [1-2]. И не только наземных. Как выяснилось, дефекты структуры являются хорошими стоками для радиационных дефектов, что делает возможность использования таких солнечных элементов (СЭ) в космосе в жестких радиационных условиях [17]. По сравнению с монокристаллическим кремнием эффективность описываемых СЭ несколько меньше, что связано с особенностями структуры профилированного кремния. В профилированных кристаллах наряду с зернами с сильно развитой субструктурой были обнаружены зерна с достаточно совершенной структурой. Это явление можно объяснить развитием пластической деформации в кристалле и реализацией процесса полигонизации, заключающемся в таком перераспределении дислокаций, которое приводит к образованию в кристалле областей, свободных от дислокаций. Эти области называются полигонами. Согласно [9] один из механизмов полигонизации, а именно полигонизация скольжением, реализуется в кристаллах благодаря наличию поля упругих напряжений.

В процессе роста кристаллов профилированного кремния возникает неоднородная деформация, которая, как известно [10,11], приводит к образованию полос сброса, двойников, дефектов упаковки и т.д., и которая обусловлена условиями кристаллизации [12].

Ранее рентгеновскими методами изучалась структура зерен и межзеренных границ [12]. Новый взгляд на структуру профилированного кремния можно получить с помощью порошкового дифракционного анализа [13,14] профилированного кремния. Целью данной работы является использование порошкового метода для изучения структуры исследуемого материала.

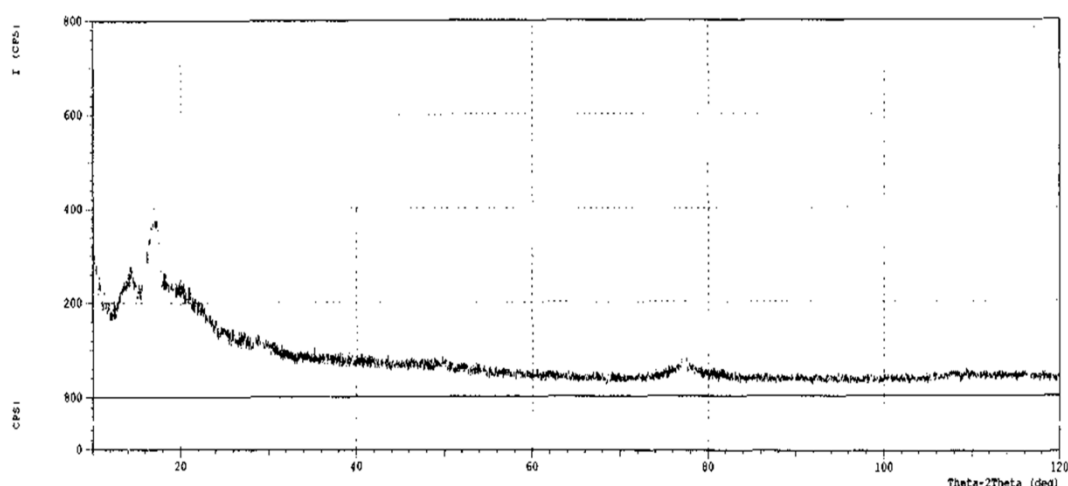


Рис. 1 - Порошковый дифракционный анализ профилированного кремния

Такие исследуемые материалы, как профилированный кремний - либо поликристаллические, либо аморфные, либо аморфно-кристаллические – тяжело изучаются рентгеновскими методами. Изучение атомного строения таких объектов - задача далеко неординарная, поскольку вследствие изотропии структуры трехмерная картина распределения интенсивности рассеяния, характерная для монокристаллов, вырождается в одномерную. Именно поэтому до недавнего времени порошковый дифракционный анализ использовался только для уточнения структурных характеристик материалов с известным атомным строением, а информация, получаемая для некристаллических материалов, ограничивалась определением координационных чисел для нескольких координационных сфер.

Анализ дифрактограммы (рис. 1) указывает на то, что мы имеем дело с двухфазной системой, состоящей из некристаллической и кристаллической фаз. На наличие некристаллической фазы указывает начало дифракционного спектра, т.е. широкий максимум в интервале от 5 до 25 градусов. Острые максимумы говорят о присутствии кристаллической фазы.

Таким образом, внутри аморфной фазы находятся блоки кристаллов, которые разориентированы друг относительно друга.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что профилированный кремний состоит из некристаллической и кристаллической фаз.

Литература

1. Hirst L.C., Lumb M.P. Hoheisel R., Bailey C.G., Philipps S.P., Bett A.W., Walters R.J. Spectral sensitivity of hot carrier solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014. V. 120. Part B. P. 610–615.
2. Schmidt W., Woesten B., Kalejs J.P. Manufacturing technology for ribbon silicon (EFG) wafers and solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2002. V.10, Issue 2. P. 129–140.
3. Онищук С.А. Тропникова Г.С. Протонное облучение СЭ. Материалы первой межвузовской научно-методической конференции "Электромеханические преобразователи энергии". Краснодар: КВАИ, 2002. С.156-158.
4. Онищук С.А. Влияние структуры подложек СЭ на их деградацию при протонном излучении. Материалы второй межвузовской научной конференции "Электромеханические преобразователи энергии". Краснодар: КВАИ, 2003. С.96-99.
5. Онищук С.А. Деградация солнечных элементов при облучении протонами. Материалы четвертой южнороссийской научной конференции «Энерго- и ресурсосберегающие технологии и установки». Краснодар: КВВАУЛ, 2005. С.153-156.
6. Онищук С.А., Климова Г.И., Шкаранда В.А. Облучение радиационностойких солнечных элементов потоком протонов. Материалы Международной дистанционной научно-практической конференции «Процессы и явления в конденсированных средах». Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2005. С.45-57.
7. Онищук С.А. Деградация солнечных элементов при нейтронном и протонном облучении. Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки, 2007. №2. С.40-48.
8. Онищук С.А. Дефектообразование в монокристаллическом кремнии при нейтронном и протонном облучении. Экологический вестник научных центров ЧЭС, 2008. №2. С.70-76.
9. Basinski Z.S. *Phil. Mag.* 1959. V.4. P.393.
10. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. М.: Мир, 1972. 408 с.
11. Классен-Неклюдова М.В. Механическое двойникование кристаллов. М.: Изд-во АН СССР, 1960.

12. Василенко Н.Д., Евтушенко Н.Г., Набиль М., Онищук С.А. Структурные особенности профилированного кремния на разных стадиях роста. Материалы Всесоюзного совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применению в народном хозяйстве. Ленинград, 1989. С.202-204.

13. Чернышев В. В. Определение кристаллических структур по порошковым данным // Изв. АН. Сер. хим. 2001. С. 2171-2190.

14. Алешина Л. А., Фофанов А. Д. Рентгеноструктурный анализ аморфных материалов. Петрозаводск: Изд-во ПГУ, 1987. 85 с.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

<i>Аветисов И.Х.</i>	45	<i>Иванов А.Ю.</i>	172
<i>Аветисов Р.И.</i>	45	<i>Игнатъев Б.В.</i>	185
<i>Аветисян Ю.А.</i>	15,27	<i>Исаев В.А.</i>	204
<i>Акуузина А.А.</i>	45	<i>Казарян М.А.</i>	113
<i>Алещенко Ю.А.</i>	32	<i>Карчевски Г.</i>	32
<i>Анурова М.О.</i>	54	<i>Кащенко М.А.</i>	192
<i>Ануфрик С.С.</i>	159,172	<i>Клименко В.А.</i>	204
<i>Аранчий С.М.</i>	108	<i>Климин С.А.</i>	192,196
<i>Артёмов М.Ю.</i>	10,36	<i>Коваленко А.И.</i>	140
<i>Асатрян Г.Р.</i>	41	<i>Коваленко М.С.</i>	140
<i>Бадиков В.В.</i>	41,214	<i>Колеров А.Н.</i>	90
<i>Бадиков Д.В.</i>	214	<i>Константинова Е.И.</i>	119
<i>Балбашов А.М.</i>	192	<i>Копылов Ю.Л.</i>	77
<i>Баранчиков А.Е.</i>	66	<i>Котелянский И.М.</i>	77
<i>Батыгов С.Х.</i>	66	<i>Кравченко В.Б.</i>	77
<i>Безматерных Л.Н.</i>	19	<i>Кравченко С.В.</i>	45
<i>Богатов Н.М.</i>	140	<i>Кришталь Г.В.</i>	188
<i>Болдырев К.Н.</i>	19	<i>Крымский К.М.</i>	108
<i>Большухин В.А.</i>	72	<i>Крымский М.И.</i>	108
<i>Борик М.А.</i>	123	<i>Кулебякин А.В.</i>	123
<i>Боркунов Р.Ю.</i>	119	<i>Куликова Н.Н.</i>	210
<i>Брюханов В.В.</i>	68,85, 119,126	<i>Кулинкин А.Б.</i>	41
<i>Важенин В.А.</i>	10,36	<i>Кучеренко И.В.</i>	32
<i>Васильев С.В.</i>	172	<i>Леоненя М.С.</i>	23
<i>Веневцев И.Д.</i>	50	<i>Личманова В.Н.</i>	72
<i>Володенков А.П.</i>	172	<i>Ломонова Е.Е.</i>	123
<i>Воронов В.В.</i>	66	<i>Лопухин К.В.</i>	77
<i>Горшунов Б.П.</i>	59	<i>Лузанов В.А.</i>	77
<i>Григорьян Л.Р.</i>	140	<i>Луценко Е.В.</i>	23,175
<i>Гук А.С.</i>	113	<i>Ляпин А.А.</i>	123
<i>Дерябин М.И.</i>	150	<i>Малкин Б.З.</i>	62
<i>Евстигнеев В.Л.</i>	113	<i>Маякова М.Н.</i>	66
<i>Жданова Н.В.</i>	150	<i>Митин К.В.</i>	214
<i>Жукова Е.С.</i>	59	<i>Мкртычев О.В.</i>	154
<i>Иванов А.М.</i>	68	<i>Муратов А.В.</i>	32
		<i>Мыслицкая Н.А.</i>	68

<i>Нагиев Т.Г.</i>	23	<i>Тихомирова Н.С.</i>	85
<i>Назарчук С.В.</i>	210	<i>Ткачук А.М.</i>	62
<i>Никитин В.А.</i>	188	<i>Томас В.Г.</i>	59
<i>Новикова Н.Н.</i>	32	<i>Трифонов Е.Д.</i>	15
<i>Оздоева М.М-А</i>	140	<i>Тумаев Е.Н.</i>	166,199
<i>Онищук С.А.</i>	219	<i>Тучин В.В.</i>	27
<i>Панютин В.Л.</i>	214	<i>Ушаков С.Н.</i>	123
<i>Петров В.</i>	214	<i>Федоров П.П.</i>	66
<i>Петрова О.Б.</i>	45,54	<i>Феофилов С.П.</i>	41
<i>Петрухин Г.Д.</i>	130	<i>Финтисова А.А.</i>	214
<i>Писарев Р.В.</i>	19	<i>Фурсенко Д.А.</i>	59
<i>Половодов Ю.А.</i>	210	<i>Ханин В.М.</i>	50
<i>Польских С.Д.</i>	116	<i>Хомяков А.В.</i>	45,54
<i>Попова М.Н.</i>	19	<i>Царьков М.В.</i>	119
<i>Попова М.Н.</i>	62	<i>Цацкина А.Ю.</i>	210
<i>Потапов А.П.</i>	10,36	<i>Цибульников А.В.</i>	85,126
<i>Пухов К.К.</i>	180	<i>Чабушкин А.Н.</i>	123
<i>Рогалин В.Е.</i>	108	<i>Чижигов В.И.</i>	214
<i>Роганина Е.В.</i>	188	<i>Чукалина Е.П.</i>	5,62
<i>Родный П.А.</i>	50	<i>Шакуров Г.С.</i>	59,62
<i>Рудоман А.Н.</i>	199	<i>Шевырдяева Г.С.</i>	214
<i>Рудоман Н.Р.</i>	199	<i>Шеманин В.Г.</i>	154
<i>Румянцев Е.Л.</i>	36	<i>Шемет В.В.</i>	77
<i>Рябочкина П.А.</i>	123	<i>Юсипова Ю.А.</i>	90
<i>Сазонко Г.Г.</i>	159	<i>Яблонский Г.П.</i>	23
<i>Сайфутяров Р.Р.</i>	45	<i>Яковенко Н.А.</i>	188
<i>Севостьянова Т.С.</i>	54	<i>Яковлев В.А.</i>	32
<i>Семёнов П.А.</i>	116	<i>Якунин А.Н.</i>	27
<i>Симунин М.М.</i>	90		
<i>Скачедуб А.В.</i>	204		
<i>Скачков А.Ф.</i>	166		
<i>Слежкин В.А.</i>	85		
<i>Социн Н.П.</i>	72		
<i>Тагиев Б.Г.</i>	23		
<i>Тагиев О.Б.</i>	23		
<i>Талалаев М.А.</i>	113		
<i>Тарковский В.В.</i>	159		

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XX Всероссийской конференции

Научный редактор – доктор физ.-мат. наук В.А. Исаев

Материалы издаются в авторской редакции
