

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

XXII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**ОПТИКА
И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы конференции

Краснодар 2016

УДК 538.9
ББК 22.34
О-627

Организационный комитет:

Исаев В.А. (*председатель*), Ануфрик С.С., Яблонский Г.П., Richter D., Brik Mikhail G., Loiseau P., Orlovskii Yu.V., Жариков Е.В., Кравченко В.Б., Богатов Н.М., Яковенко Н.А., Шестаков А.В., Чукалина Е.П., Тумаев Е.Н., Игнатьев Б.В., Аванесов С.А., Лебедев А.В.

Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXI Международной научной конференции (18-24 сентября 2016 г., Краснодар): Кубанский гос. ун-т. - Краснодар, 2016. - 336 с.

Настоящее издание содержит материалы XXII Международной 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, создания приборов и устройств на их основе, а также свойства полупроводниковых материалов. Описывается применение изделий в научных исследованиях, медицине и технике.

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

В статьях сохранен авторский стиль изложения.

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

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

УДК 538.9
ББК 22.34

ISBN 978-5-9908713-2-8

©Физико-технический факультет
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный
университет», 2016

ОПТОЭЛЕКТРОНИКА НА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУРАХ

Л.С. Лунин¹, Д.Л. Алфимова¹, Д.А. Арустамян²

¹ Южный научный центр РАН, Россия, 344006, Ростов-на-Дону,
ул. Чехова, 41

² Южно-Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428,
г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132

Lunin_LS@mail.ru

Внедрение волоконной оптики в системы связи позволило повысить емкость информационных каналов. Волоконно-оптические линии связи на длину волны 800÷1650 нм применяются в различных системах связи: от локальных волоконно-оптических систем передачи данных и широкополосных систем беспроводной связи до систем дальней связи с использованием оптических кабелей. Прогресс в увеличении диапазона рабочих частот фотодетекторов привел к появлению новых конструкций фотодиодов, которые используются в различных СВЧ оптоэлектронных системах для детектирования и преобразования частоты модулированных по интенсивности оптических сигналов, генерации СВЧ сигналов, а также для оптического управления СВЧ приборами и цепями [1].

Гетероструктура InGaAs/InP для *p-i-n* фотодиода, работающего в спектральном диапазоне 1300÷1550 нм, представляет собой эпитаксиальный слой InGaAs с шириной запрещенной зоны 0,75 эВ, выращенный на подложке фосфида индия методом жидкофазной эпитаксии [2]. На эпитаксиальный слой InGaAs наращивается второй эпитаксиальный слой с большей шириной запрещенной зоны. Для этого используются либо слой фосфида индия ($E_g = 1,35$ эВ), либо слой четверного твердого раствора InGaAsP ($E_g = 1,2$ эВ).

На рисунке 1 представлены результаты исследований распределения концентрации акцепторной примеси и распределение атомов цинка для диффузионного процесса при различной длительности предварительного отжига фосфида

индия в атмосфере азота. Как видно из приведенных зависимостей, длительность предварительного термического отжига перед процессом диффузии существенно влияет на профиль распределения акцепторной примеси. Глубина $p-n$ перехода увеличивается при увеличении длительности предварительного термического отжига, а профиль распределения атомов цинка для всех исследуемых образцов не изменяется.

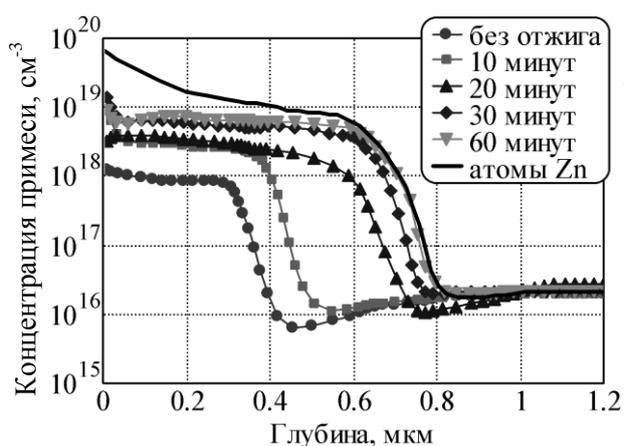


Рис. 1. Измеренные распределения концентрации ионизированной примеси в фосфиде индия после диффузии цинка при температуре 470°C в течение 30 минут при различной длительности предварительного термического отжига в атмосфере азота

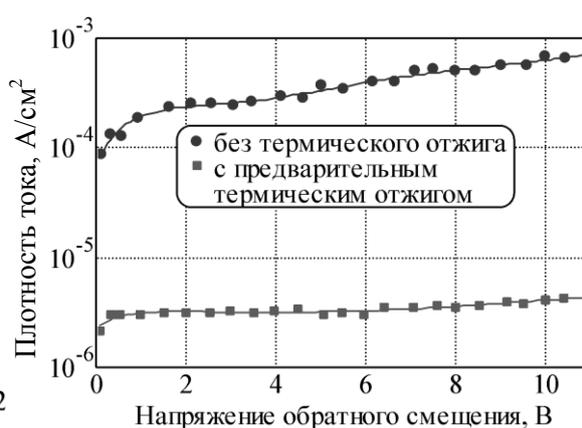


Рис. 2. Измеренные зависимости плотности темнового тока от напряжения обратного смещения InGaAs/InP $p-i-n$ фотодиода, $p-n$ переход которого сформирован диффузией цинка при температуре 470°C в течение 60 минут

Измерения вольтамперных характеристик изготовленных InGaAs/InP $p-i-n$ фотодиодов показывают, что использование предварительной термической обработки в азоте перед процессом диффузии позволяют получить значение плотности темнового тока $p-i-n$ фотодиодов $3 \cdot 10^{-6}$ А/см² при напряжении смещения 5 В, что на два порядка меньше по сравнению с его значением для фотодиодов без проведения предварительной термической обработки в атмосфере азота (см. рис. 2). Предварительный термический отжиг фосфида индия в атмосфере азота, вероятно, приводит к образованию насыщенного азотом приповерхностного слоя, который во время

диффузии цинка в фосфид индия в открытой системе препятствует процессу генерации вакансий фосфора в фосфиде индия, способствует увеличению степени активации легирующей примеси в p -области и уменьшению концентрации рекомбинационных центров в n -области p - n перехода, что в результате приводит к улучшению фотоэлектрических характеристик фотодиода.

При освещении p - i - n фотодиода происходит накопление фотоносителей, создающих избыточный электрический заряд в поглощающем i -слое, который увеличивает диффузионную составляющую емкости p - n перехода из-за инерционности процесса переноса носителей заряда, а также экранирует внутреннее электрическое поле p - n перехода, что приводит к уменьшению области пространственного заряда и, следовательно, к увеличению барьерной составляющей емкости p - n перехода. Для увеличения добротности и уменьшения мощности управляющего оптического сигнала предложено использовать конструкцию p - i - n фотоварактора с двойным обедненным слоем, в которой вводится дополнительный широкозонный i -InP слой между поглощающим i -InGaAs слоем и верхним p^+ -InP слоем.

Нелинейность вольтовой характеристики p - i - n фотодиода удобно характеризовать параметром нелинейности, который равен произведению токовой чувствительности фотодиода от напряжения смещения на свою производную. Параметр нелинейности может быть использован как параметр качества p - i - n фотодиода при применении его для преобразования частоты оптически-передаваемых СВЧ сигналов (см. рис. 3). Мощность преобразованных с повышением частоты сигналов зависит от нелинейности вольтовой характеристики фотодиода и чем больше значение коэффициента нелинейности, тем выше амплитуда сигнала на преобразованной частоте (см. рис. 4).

Проведено экспериментальное исследование процесса преобразования частоты двух амплитудно-модулированных оптических сигналов в p - i - n фотодиоде и показано, что при напряжении смещения близком к нулю это преобразование происходит вследствие зависимости чувствительности фотодиода от напряжения на фотодиоде. При напряжении смещения

близком к нулю сопротивление нагрузки для фототока во внешней цепи фотодиода составляет величину в несколько десятков Ом, поэтому при попадании на фотодиод оптического сигнала в результате фотогальванического эффекта на нем происходят колебания напряжения смещения. Эти колебания приводят к периодическому изменению чувствительности фотодиода.

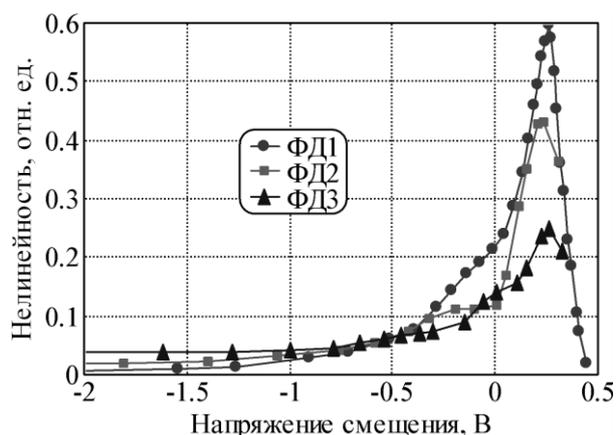


Рис. 3. Экспериментальные зависимости параметра нелинейности волоконно-оптических InGaAs/InP $p-i-n$ фотодиодных модулей от напряжения смещения для частоты модуляции 0.2 ГГц

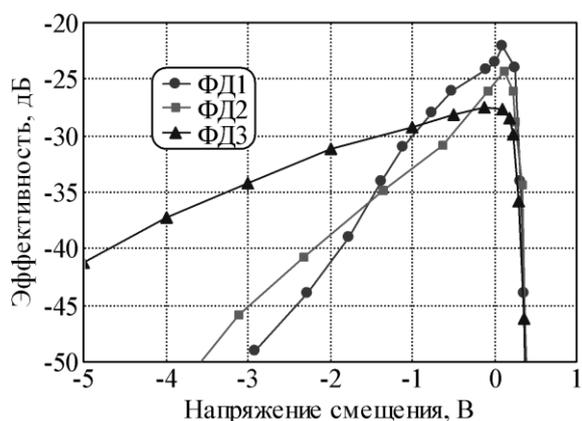


Рис. 4. Экспериментальные зависимости эффективности преобразования с повышением частоты волоконно-оптических InGaAs/InP $p-i-n$ фотодиодов от напряжения смещения при информационном и опорном оптических сигналах с частотами модуляции 0.2 ГГц и 2.0 ГГц, соответственно

В заключение укажем, что оптоэлектронное преобразование частоты модулированных по интенсивности оптических сигналов в $p-i-n$ фотодиоде происходит вследствие нелинейности вольтовой характеристики чувствительности фотодиода и фотогальванического эффекта, а эффективность оптоэлектронного преобразования частоты пропорциональна параметру нелинейности, который равен произведению чувствительности фотодиода на свою частную производную по напряжению и может быть использован как параметр качества оптоэлектронного смесителя.

Литература

1. Кузнецов В.В., Лунин Л.С., Ратушный В.И. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений АШВУ. Ростов-н/Д.: изд-во СКНЦ ВШ, 2003. 376 с.
2. Лунин Л.С., Благин А.В., Алфимова Д.Л., Попов А.И., Разумовский П.И. Физика градиентной эпитаксии многокомпонентных полупроводниковых гетероструктур Ростов н/Д: СКНЦ ВШ, 2008. 212 с.

Abstract. It has been shown that the surface layer saturated with nitrogen is formed as a result of thermal annealing of indium phosphide in nitrogen atmosphere before the zinc diffusion. This layer retards the phosphorus evaporation, reduces the generation of recombination centers in the n-region of the p-n junction, and improves photoelectrical parameters of a photodiode based on indium phosphide.

ИОННО-ЛУЧЕВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ УПРОГОНАПРЯЖЕННЫХ НАНОСТРУКТУР InAs- QD/GaAs

С.Н. Чеботарев^{1,2}, Г.А. Еримеев¹, Л.М. Гончарова¹

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132

² Южный научный центр РАН, Россия, 344006, Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41
chebotarev.sergei@gmail.com

Наноструктурированные материалы являются объектами пристального научного интереса [1]. Это обусловлено их значительным прикладным потенциалом при создании лазеров, оптических сенсоров, устройств фотоники, фотоэлектрических преобразователей на основе гетероструктур с промежуточной подзоной. В недавних наших работах представлены первоначальные результаты получения методом ионно-лучевой кристаллизации квантово-размерных гетероструктур InAs/GaAs [2-4]. Цель настоящей работы заключается в представлении новых экспериментальных данных, обобщении закономерностей кристаллизации наногетероструктур с квантовыми точками InAs-QD/GaAs(001).

Получение образцов проводилось в лабораторной установке ионно-лучевой кристаллизации при различных температурах подложки, токах ионного пучка и энергии ионов. Варьирование температуры подложки отражается на распределении размеров квантовых точек InAs в соответствии с данными рисунка 1. Наблюдается эффект укрупнения квантовых точек с ростом температуры. Средние размеры островков InAs при температурах ниже 500 °С не превышали 20 нм. Укажем, что для гетеросистемы InAs/GaAs(001) структурный переход hut→dome при температуре 650 °С становится размытым. Одновременно образуются nanoостровки всех размеров от 10 до 50 нм. Видно, что квантовые точки hut-типа в гетеросистеме InAs/GaAs оптимально выращивать описываемым методом в диапазоне температур 450 – 500 °С.

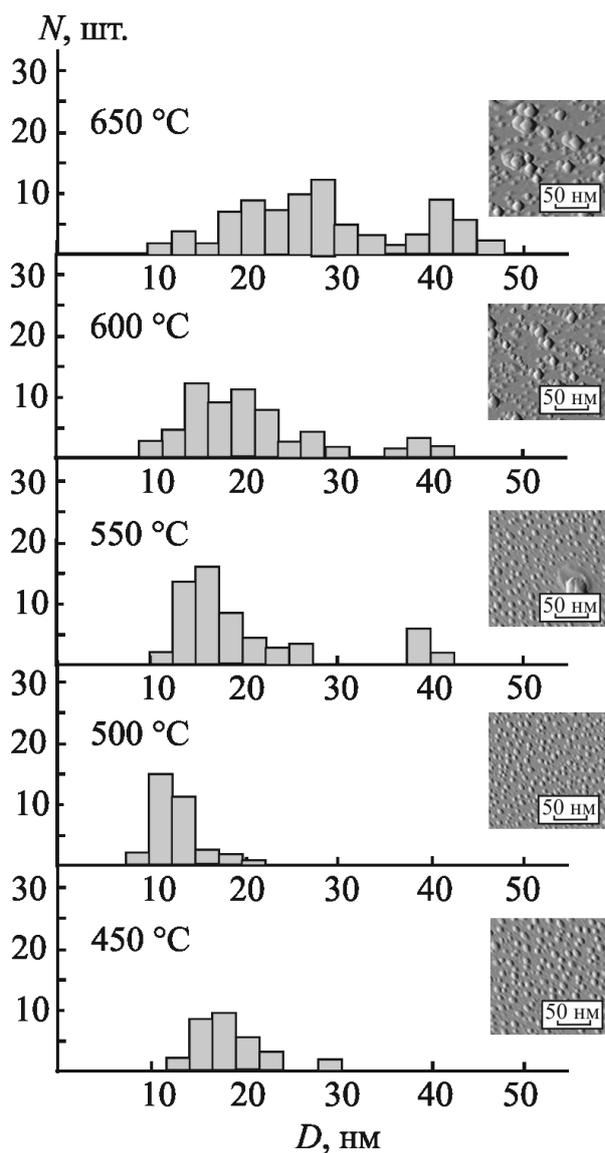


Рис. 1. Температурная зависимость размеров nanoостровков InAs

Отдельно укажем на факт увеличения размеров dome-структур при температурах подложки выше 550 °C. Увеличение температуры с 450 до 500 °C практически не сказывается на поверхностной плотности. При температуре выше 500 °C наступает существенное снижение поверхностной плотности с $1,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ до $0,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Наличие температурных полос устойчивости для арсенида индия ($T = 450 - 500 \text{ °C}$) указывает на возможность получения методом ионно-лучевой кристаллизации массива квантовых точек с приемлемо высокой поверхностной плотностью и

малыми размерами. Дисперсия размеров уменьшается, а размеры составляют порядка 15 нм.

Повышение ионного тока, как это видно из *рисунка 2*, незначительно отражается на величине средних латеральных размеров квантовых точек InAs/GaAs. Однако, при больших токах 150-180 мкА арсенид галлиевые nanoостровки достигают средних размеров порядка 30 нм. Созданные ростовые условия благоприятны для формирования более однородных островков. Достигая значений 110–120 мкА, наблюдается наименьший разброс размеров. Далее при повышении величины тока падающие атомы не успевают одновременно встраиваться в растущие квантовые точки. Появляется возможность для поверхностной диффузии адатомов, что проявляется в неоднородном разрастании квантовых точек. Описанный эффект наглядно реализуется при токах выше 150 мкА.

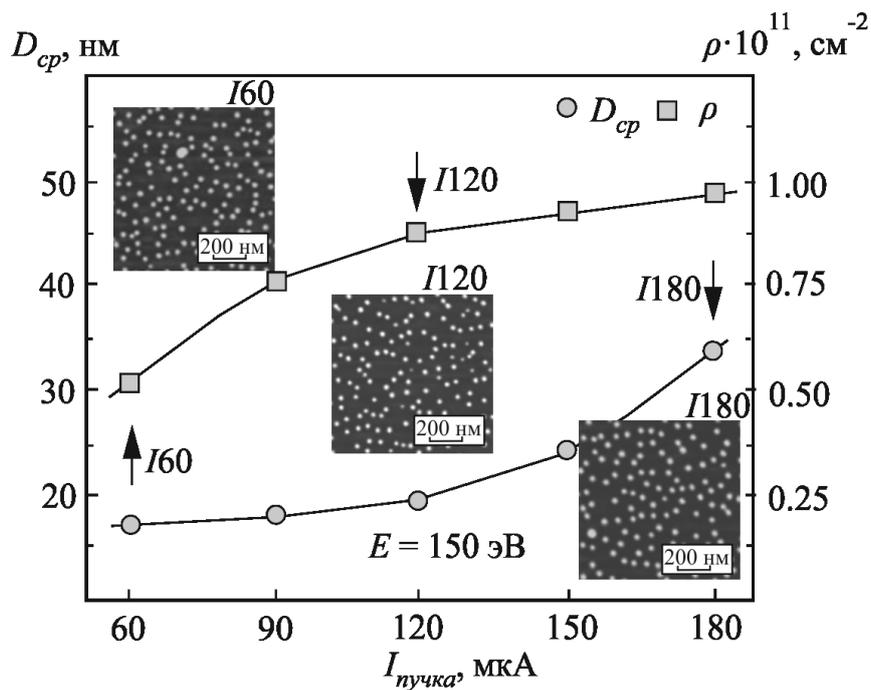


Рис. 2. Зависимость средних размеров и поверхностной плотности nanoостровок InAs от тока ионного пучка

Средний латеральный размер формируемых nanoостровок арсенида индия, как это следует из *рисунка 3*, зависит от энергии ионов аргона нелинейным образом.

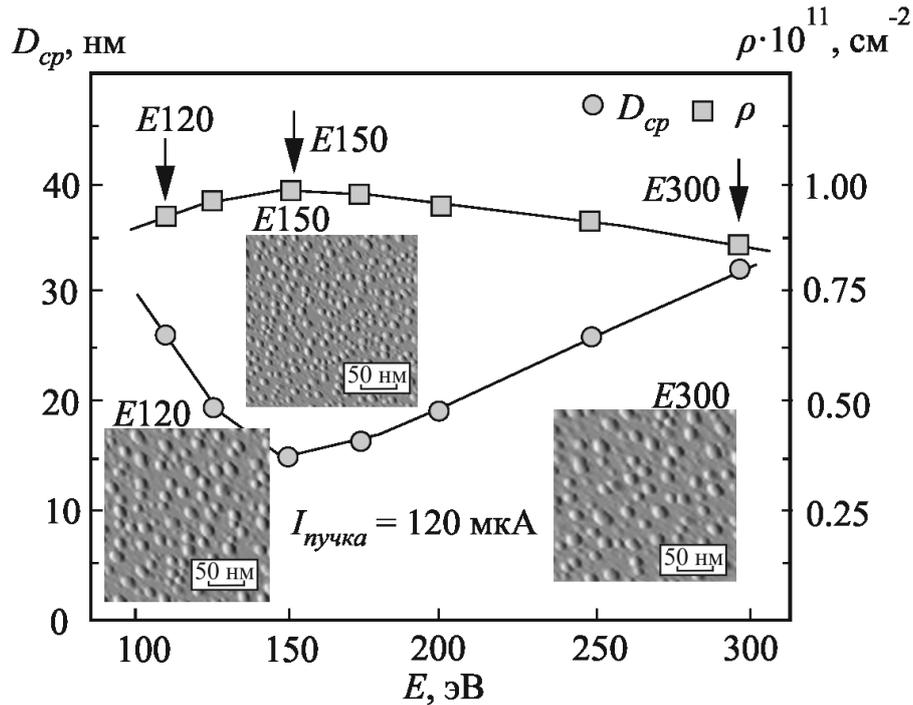


Рис. 3. Зависимость средних размеров и поверхностной плотности наностроек InAs от энергии ионов

Наименьшие размеры наблюдается в диапазоне энергий 150–200 эВ, когда образуются квантовые точки с размерами менее 20 нм. Дальнейшее повышение энергии приводит к разрастанию их размеров. Интересно отметить, что при энергии 120 эВ размеры островков составляют 25 нм. По-видимому, это обусловлено значительным разбросом энергий первичных бомбардирующих ионов, так как при энергиях вблизи 100 эВ ионная пушка Кауфмана создает нестабильный по моноэнергетическим условиям пучок. При энергии 150 эВ этот параметр резко снижается и составляет для арсенида индия – 38%. Затем наблюдается медленный и практически линейный рост разброса квантовых точек по размерам. При максимальных в наших экспериментах энергиях пучка в 300 эВ величина дисперсии не превышала 50%. Поверхностная плотность наностроек незначительно увеличивается с ростом энергии ионов и достигает 10^{11} см⁻². Это объясняется тем, что плотность квантовых точек, прежде всего, зависит от плотности ростового потока, который определяется величиной ионного тока, а не энергией.

Таким образом, предложен метод получения полупроводниковых квантово-размерных гетероструктур, представлены и проанализированы результаты экспериментальных исследований закономерностей ионно-лучевой кристаллизации наногетероструктур с квантовыми точками InAs-QD/GaAs(001).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-08263-а) и гранта Президента РФ (МК-5115.2016.8).

Литература

1. Kitamura S., Senshu M., Katsuyama T. et al, Hino Y., Ozaki N., Ohkouchi S., Sugimoto Y., Hogg R.A. // *Nanoscale Research Letters*. 10, 231 (2015).
2. Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Williamson A., Lunin L.S., Irkha V.A., Gamidov V.A. // *Technical Physics Letters*. 41, 661 (2015).
3. Chebotarev, S.N., Pashchenko, A.S., Irkha, V.A., Lunina, M.L. // *Journal of Nanotechnology*. 3, 5340218 (2016).
4. Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Lunin L.S., Irkha V.A. // *Nanotechnologies in Russia*. 11, 435 (2016).

Abstract. A novel method of ion-beam crystallization of quantum-dimensional semiconductor heterostructures was proposed. It was shown that the optimal substrate temperature for obtaining InAs hut-structures must be within the range from 500 to 550 °C. Within the energy range from 150 to 200 eV at constant temperature of 500 °C and ion beam of 120 μA the growth method under study has equability regions for size (~15 нм) and surface density (~10¹¹ cm⁻²).

ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ InAs/GaAs ДЛЯ ИК ДИАПАЗОНА

А.С. Пашченко¹, Э.Е. Блохин²

¹*Южный научный центр Российской академии наук,
Россия, 344006, г. Ростов-на-Дону, ул. Чехова 41
as.pashchenko@gmail.com*

²*Южно-Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова,
Россия, 346400, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132*

Создание наногетероструктур АШВВ с квантовыми точками (КТ) открывает возможность развития фотоприемных устройств нового поколения, работающих в инфракрасном диапазоне [1]. Значительной проблемой существующих детекторов ИК излучения (HgCdTe, II-type superlattices, GaSb) является необходимость их охлаждения для увеличения обнаружительной способности. Одним из способов решения этой проблемы ИК детекторов является выращивание полупроводниковых гетероструктур InAs/GaAs [2], Ge/Si [3], в объем которых внедрены квантовые точки. Локализация фотогенерированных носителей заряда в КТ по трем направлениям способствует уменьшению термоэлектронной эмиссии и приводит к снижению темнового тока [4]. Технологической проблемой создания эффективных устройств ИК диапазона на основе наногетероструктур InAs/GaAs с КТ являются механические напряжения, возникающие в процессе вертикального роста. В зависимости от механизма и знака напряжений могут изменяться плотность и размер квантовых точек InAs, а следовательно, будут изменяться люминесцентные свойства и транспорт носителей заряда.

Традиционными методами выращивания гетероструктур АШВВ являются газофазная эпитаксия металлорганических соединений (МОСГФЭ) [5] и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [6]. В данной работе для выращивания гетероструктур InAs/GaAs используется один из способов физического распыления материалов - ионно-лучевое осаждение (ИЛО).

Цель данной работы заключалась в изучении влияния условий ионно-лучевого осаждения КТ InAs и количества их

рядов на фотолюминесцентные свойства гетероструктур InAs/GaAs.

Выращивание гетероструктур с квантовыми точками проводилось на экспериментальной установке ИЛО [7-11]. Эксперименты по осаждению выполнялись на полуизолирующие подложки арсенида галлия (GaAs) с кристаллографической ориентацией (100). Калибровочные зависимости коэффициента распыления InAs и GaAs от энергии пучка, угла наклона и плотности тока приведены в работах [8, 10, 11]. Экспериментальные образцы (#QD-L1, #QD-L2, #QD-L3) содержали от одного до трех слоев вертикально-связанных КТ InAs. Другая часть образцов (#QD-B1, #QD-B2, #QD-B3) содержала 3 слоя КТ InAs с толщиной верхних разделяющих слоев i-GaAs 5, 10 и 20 nm соответственно. Схематическое изображение конструкции выращенных гетероструктур InAs/GaAs с квантовыми точками приведено на рис. 1.

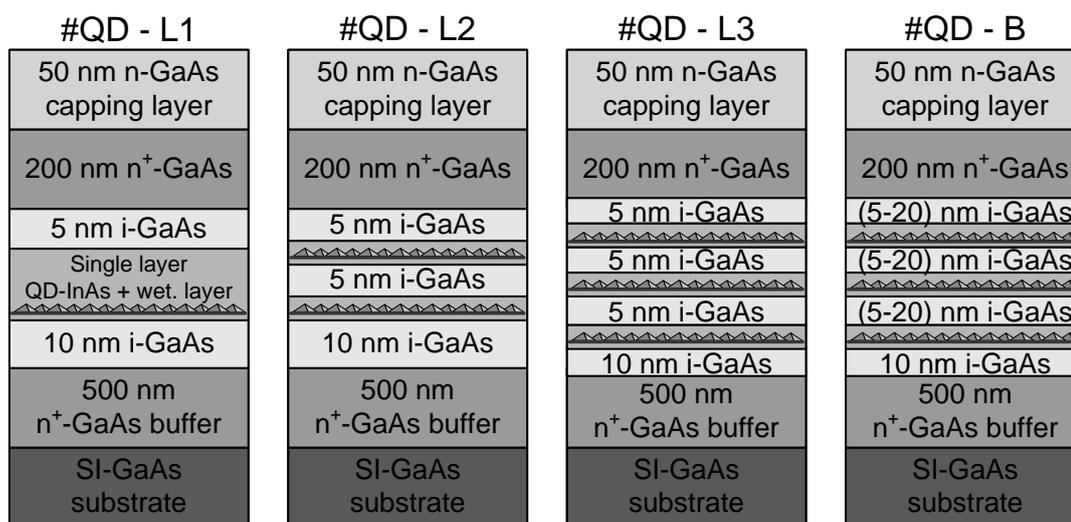


Рис. 1. Конструкции гетероструктур InAs/GaAs

Сканы электронной микроскопии выращенных квантовых точек получены на электронном микроскопе Quanta 200 при увеличении 50000×. Фотолюминесценцию (ФЛ) гетероструктур InAs/GaAs исследовали при температурах 90 и 300 К в спектральном диапазоне 0.9 – 1.4 eV.

На рис. 2 показаны измеренные спектры ФЛ экспериментальных образцов #QD-L1, #QD-L2, #QD-L3. Источником ФЛ в выращенных образцах могут быть основные

(GS) и возбужденные (ES) состояния в квантовых точках, а также смачивающие слои (WL). Наличие пиков WL в спектрах ФЛ свидетельствует о росте квантовых точек InAs в режиме Странского-Крастанова. Спектр ФЛ #QD-L1 характеризуется отсутствием пика возбужденных состояний в КТ, а пик GS имеет большую ширину (FWHM = 121 meV) с максимумом энергии 1.18 eV. При этом пики GS в образцах #QD-L2 и #QD-L3 смещены в область низких энергий (красное смещение). Величина смещения между пиками WL и GS в образцах #QD-L1 – #QD-L3 изменяется от 100 до 170 meV соответственно.

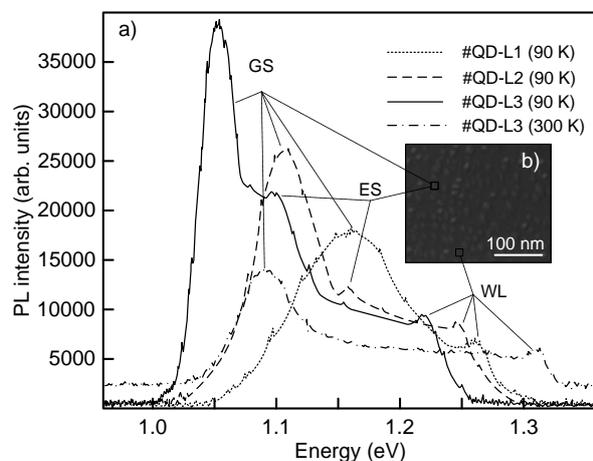


Рис. 2. а) Спектры фотолюминесценции образцов #QD-L; б) СЭМ изображение выращенных КТ InAs

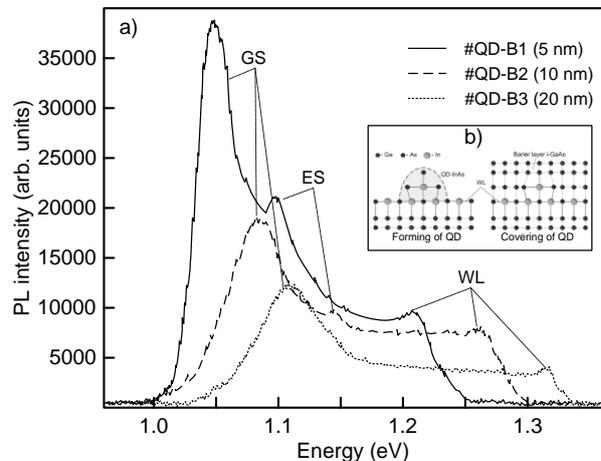


Рис. 3. а) Спектры фотолюминесценции образцов #QD-B; б) механизм релаксации напряжений в гетероструктуре InAs/GaAs

На ширину пика PL квантовых точек могут оказывать влияние их размер, геометрическая форма и, как показывают данные рис. 2 – количество вертикально-связанных рядов КТ. Чем меньше разброс размеров КТ и влияние упругих механических напряжений, тем будет меньше ширина энергетической подзоны и, соответственно, спектра ФЛ. Можно заключить, что в вертикально стыкованных массивах КТ, разделенных тонкими слоями i-GaAs (5 nm) электронные волновые функции между соседними точками накладываются друг на друга. В результате чего спектр ФЛ гетероструктур #QD-L2 и #QD-L3 сужается и становится подобным спектру одиночной КТ большого размера. Спектр ФЛ образца #QD-L3

при 300 К характеризуется отсутствием пика возбужденных состояний ES. Наблюдается смещение спектра область высоких энергий, вызванное температурной зависимостью ширины запрещенной зоны материалов гетероструктуры InAs/GaAs.

Исследовано влияние толщины разделяющего барьерного слоя *i*-GaAs на ФЛ свойства гетероструктуры InAs/GaAs (рис. 3). Видно, что увеличение толщины верхнего разделяющего слоя *i*-GaAs с 5 до 20 nm сопровождается смещением спектров PL образцов. Пик излучения GS основного состояния КТ в #QD-B1 смещен на 62 meV в синюю область спектра от пика GS образца #QD-B3. При этом наблюдается снижение интенсивности пиков GS наряду с увеличением их FWHM. Этот эффект обусловлен влиянием толщины разделяющего слоя *i*-GaAs на структурное совершенство КТ InAs. Одно из назначений слоя *i*-GaAs носит технологический характер (рис. 3, б). Введение этого слоя должно снимать возникшие упругие деформации и механические напряжения на поверхности. Очевидно, что чем больше будет толщина слоя *i*-GaAs, тем выше степень релаксации гетероструктуры. Покрывая квантовые точки тонким разделяющим слоем *i*-GaAs мы создаем условия для наследования новым слоем КТ InAs свойств от предыдущего, так как осуществляется эпитаксиальный рост. Если толщина слоя *i*-GaAs превышает высоту КТ в массиве и полностью покрывает их, то новый слой КТ в монолитно стыкованной гетероструктуре будет расти, не имея связи с предыдущим. В таком случае размер и плотность КТ будут определяться условиями самоорганизации в режиме Странского-Крастанова на новой поверхности роста. Это приводит к флуктуации размеров КТ в вертикально-связанных массивах и влияет на ширину энергетической подзоны, а в конечном итоге и на ФЛ выращенных гетероструктур InAs/GaAs.

Таким образом установлено, что уменьшение толщины разделяющего барьера *i*-GaAs с одной стороны позволяет регулировать размеры КТ InAs, с другой увеличивает степень перекрытия электронных волновых функций между вертикальными слоями КТ InAs и повышает интенсивность ФЛ. Показано, что вертикальная стыковка слоев КТ InAs через тонкий барьерный слой GaAs способствует релаксации механических

напряжений, работающих в качестве центров безызлучательной рекомбинации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60127 мол_а_дк.

Литература

1. P Martyniuk, A. Rogalski // Progress in Quantum electronics. 2008. V. 32. PP. 89-120.
2. S. Chakrabarti, A.D. stiff-Roberts, X. H. Su, P. Bhattacharya, G. Ariyawansa, A.G.U. Perera // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. PP. 2135-2141.
3. A.I. Yakimov, A.V. Dvurechenskii, Yu.Yu. Proskuryakov, A. I. Nikiforov, O.P. Pchelyakov, S.A. Teys, A.K. Gutakovskii // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. №10. PP.1413 -1415.
4. V. Ryzhii, V. Pipa, I. Khmyrova, V. Mitin, M. Willander // Jpn. J. Appl. Phys. 2000. V.39. №12B. PP.1283-1289.
5. Л.Д. Молдавская, Н.В. Востоков, Д.М. Гапонова, В.М. Данильцев, М.Н. Дроздов, Ю.Н. Дроздов, В.И. Шашкин // ФТП. 2008. Т. 42, №1. С.101-105.
6. О.П. Пчеляков, Ю.Б. Болховитянов, А.В. Двуреченский, Л.В. Соколов, А.И. Никифоров, А.И. Якимов, Б. Фойхтлендер // ФТП. 2000. Т.34. В.11. С.1281-1299.
7. Л.С. Лунин, С.Н. Чеботарев, А.С. Пащенко // Неорганические материалы. 2013. Т. 49. № 5. С. 457.
8. С.Н.Чеботарев, А.С. Пащенко, Л.С. Лунин, В.А. Ирха // Письма в Журнал технической физики. 2013. Т. 39. № 16. С. 30-37.
9. А. С. Пащенко, С. Н. Чеботарев, Л. С. Лунин // Неорганические материалы, 2015, Т.51, № 3, с. 243–247.
10. С.Н.Чеботарев, А.С.Пащенко, А.Williamson, Л.С.Лунин, В.А.Ирха, В.А.Гамидов // Письма в ЖТФ, 2015, Т. 41, Вып. 13, С. 102-110.
11. А.С. Пащенко, С.Н. Чеботарев, Л.С. Лунин, В.А. Ирха // ФТП. 2016. Т. 50. Вып. 4. С. 553-556.

Abstract. The InAs/GaAs heterostructures was grown by ion-beam deposition and studied their photoluminescence properties. It is shown that an increase the number of layers of InAs quantum dots leads to a shift the photoluminescence peak to lower energies region (1,05 eV). An increase the

thickness of the layer i-GaAs separating vertically-stacked arrays of InAs quantum dots is accompanied by red shift of the PL peak (1,12 eV). It is shown that the vertically-stacked InAs quantum dots through a thin barrier i-GaAs promotes the relaxation of mechanical stresses in the heterostructures InAs/GaAs.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaInSbAsPBi/GaSb ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ И ИХ СВОЙСТВА

М.Л. Лунина¹, А.Е. Казакова²

¹ Южный научный центр РАН, Россия, 344006, Ростов-на-Дону,
ул. Чехова, 41

² Южно-Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428,
г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132

Lunin_LS@mail.ru

Интерес к гетероструктурам на основе многокомпонентных твердых растворов антимонида галлия объясняется их перспективностью с точки зрения создания оптоэлектронных приборов для спектрального диапазона 2-5 мкм. Получения таких гетероструктур сопряжено с рядом трудностей: наличие обширных областей несмешиваемости, высокая химическая активность поверхности таких эпитаксиальных слоев приводит к их деградации, наличие областей нестехиометрических составов, повышенная дефектность. В связи с этим актуальной проблемой является разработка новых методов выращивания эпитаксиальных слоев и приборов на их основе. Одним из таких методов получения полупроводниковых гетероструктур является зонная перекристаллизация в поле температурного градиента [1]. Целью настоящей работы является выращивание гетероструктур GaInSbAsPBi/ GaSb и исследование их свойств.

Гетероструктуры $Ga_xIn_{1-x}P_yAs_zSb_{1-y-z}Bi/GaSb$ были получены в области составов $0,03 \leq x \leq 0,051$, $0,035 < y < 0,1$, $0,74 < z < 0,82$ при температурах около 873 К и переохлаждениях 8-17 К [2,3]. Процессу роста эпитаксиальных слоев предшествовало экспериментальное исследование поверхности ликвидуса системы Ga-In-P-As-Bi-Sb методом визуального термического анализа «in situ». Исследование топографии поверхности и состава гетероструктур GaInSbPAsBi/GaSb проводили сканирующем растровом электронном микроскопе Quanta 200. Методом масс-спектрометрии вторичных нейтральных частиц были получены концентрационные профили GaInSbPAsBi выращенные на подложках GaSb. Измерения

фотолюминесценции проводили в спектральном диапазоне от 950 до 1500 нм при комнатной температуре 300 К и в жидком азоте при 77 К в криостате с кварцевыми окнами. Определение несоответствия параметров решеток подложки и слоя и оценка кристаллического совершенства гетероструктур осуществлялись методом регистрации рентгеновской дифракции. Оже-электронные спектры получены на спектрометре ЭСО-3.

Результаты оже-анализа эпитаксиальных нанослоев GaInSbAsPBi по толщине показали, что на поверхности гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb, полученной из висмутовой зоны кроме углеродных и кислородных загрязнений присутствуют все компоненты. До глубины 1 мкм наблюдается достаточно быстрое возрастание концентрации галлия и висмута по всему объему. Интенсивность индия практически не изменилась. Концентрации мышьяка, сурьмы и фосфора в объеме гетероструктуры убывает и на глубине 1 мкм находится ниже предела чувствительности метода. Отметим также отсутствие пиков, относящихся к кислороду и углероду, что говорит об отсутствии оксидных и карбидных соединений элементов.

На поверхности гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb, полученной из галлиевой-висмутовой (50:50) зоны идентифицированы висмут, галлий и фосфор. С глубиной концентрация первого растет, второго и третьего примерно остается постоянной. Соотношение атомных концентраций Bi:Ga:P – 6,25:2,25:1. В оже-спектре присутствуют пики Sb и In, и их концентрация практически однородной, а концентрация As в объеме оказалась за пределами чувствительности метода.

Морфология поверхности и качество гетероструктур весьма чувствительна к величине рассогласования периодов решетки и КТР подложки и эпитаксиального слоя на гетерогранице. На рис. 1 показаны сколы гетероструктур с различным содержанием висмута. На рис. 1,а видны трещины и дефекты на гетерогранице. При уменьшении висмута структура гетерограницы улучшается, трещины исчезают (рис. 1,б), что соответствует теоретическому анализу изопериодному замещению в гетероструктурах GaInSbAsPBi/GaSb.

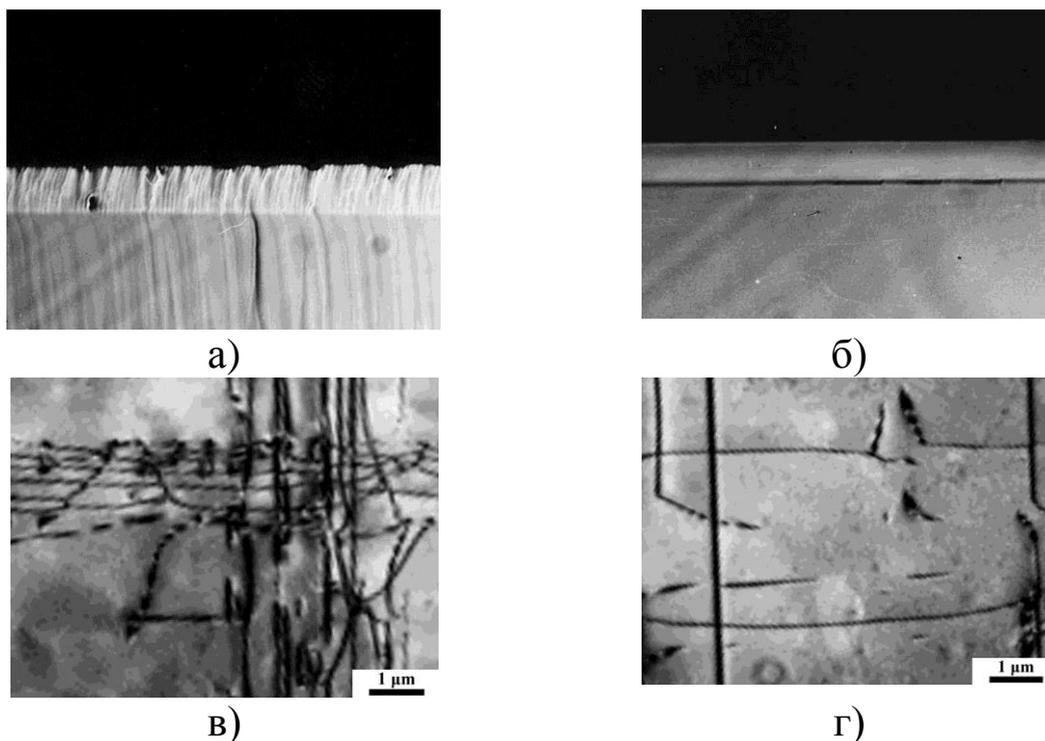


Рис. 1. Микрофотографии сколов (а, б) и поверхностей с регулярной сеткой дислокаций несоответствия гетероструктур (в, г)

GaInSbAsPBi/GaSb:

$x_{\text{Bi}} = 0,35$ мол. доли (а, в); $x_{\text{Bi}} = 0,02$ мол. доли (б, г)

Исследования показали, что при гетероэпитаксии за счет рассогласования периодов решеток и КТР слоя и подложки возникают дислокации. Причем значительная для дислокаций несоответствия протекает в объем пленки и проявляется на поверхности гетероструктур (рис. 1,в и 1,г). Следовательно, увеличение висмута в твердом растворе приводит к росту дислокации несоответствия из-за увеличения относительного решеточного рассогласования слоя и подложки. Экспериментальные исследования показали, что зеркальность поверхности, планарность гетерограницы и высоко структурное совершенство эпитаксиального слоя получаются при оптимальных параметрах состава раствора-расплава.

Результаты исследований $B''_{H/2}$ от толщины жидкой зоны показали, что для тонких галлиево-висмутовых зон с толщиной менее 40 мкм наблюдается значительное ухудшение качества эпитаксиальных слоев GaInSbAsPBi, особенно это проявляется для нанослоев (~30-100 нм). При достаточно тонких зонах не происходит полного растворения зерен при перекристаллизации

источника-поликристалла GaPAs с блоками до 30 мкм, в результате в эпитаксиальных нанослоях наблюдаются нановключения и соответственно, нарушение планарности гетерограницы и однородности по составу. Для толщин зон между 60 и 100 мкм наблюдается наименьшее значение $B''_{H/2}$. Дальнейшее увеличение толщины зоны приводит к увеличению градиента температуры, вследствие чего нарушается стабильность фронта кристаллизации и возникают отклонения от стехиометрического состава из-за несоответствия скоростей кристаллизации растворения на границах жидкой зоны. Этим и объясняется ухудшение качества гетероструктур выраженное в уширении $B''_{H/2}$.

Гетероструктуры GaInSbAsPBi/GaSb, контролируемые по толщине, составу и структурному совершенству, могут быть выращены в поле температурного градиента из висмутсодержащих растворов-расплавов. Теоретический анализ фазовых равновесий показал удовлетворительное согласие с экспериментальными данными, что позволяет говорить об адекватности модели расчета гетерофазных равновесий в системе GaInSbAsPBi. Экспериментальные исследования структурного совершенства гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb выявили оптимальные параметры процесса ЗПТ, при которых эпитаксиальные слои имели зеркальную поверхность и высокое кристаллическое совершенство: градиент температуры $10 \leq G \leq 30$ К/см, толщина жидкой зоны $60 < l < 100$ мкм, температуры $773 \leq T \leq 873$ К концентрации висмута не более 0,3 ат.%. Полуширина КДО и полос спектров фотолюминесценции гетероструктур GaInSbAsPBi/GaSb увеличилась с ростом содержания висмута.

Литература

1. Кузнецов В.В., Когновицкая Е.А., Лунина М.Л., Рубцов Э.Р. // Журнал физической химии. 2011. Т.85. №12. С.1-6.
2. Синельников Б.М., Лунина М.Л. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №9. С. 995-1001.

3. Алфимова Д.Л., Лунин Л.С., Лунина М.Л. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. №6. С. 103-112.

Abstract. The results of GaInSbAsPBi/GaSb heterostructures growing by the liquid zone crystallization method in temperature gradient were discussed. It was analyzed their composition, structure and luminescence properties.

ЭЛЕКТРОННО-СТИМУЛИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР ИЗ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА

В.А. Ирха

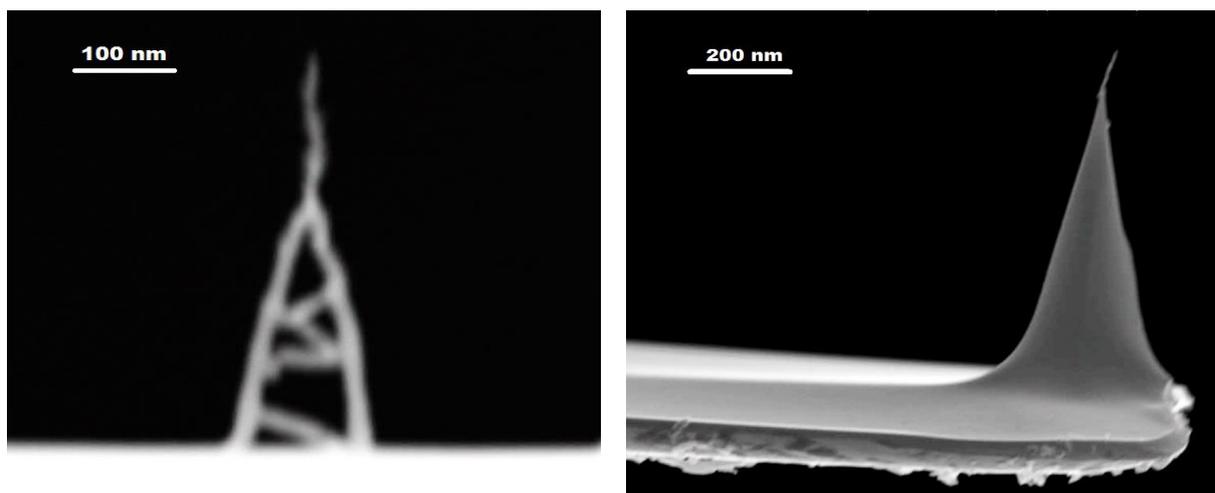
*Южно-Российский политехнический университет (НПИ) имени
М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения,
132*

irkha.vladimir@gmail.com

Электронно-стимулированная кристаллизация является прямым, хорошо контролируемым методом получения индивидуальных наноструктур различных материалов и их массивов. Сущность процесса заключается в разложении молекул ростового вещества под действием пучка электронов, сопровождающегося формированием наноструктуры в твердой фазе в области локализации пучка и газообразного побочного продукта. Минимальные латеральные размеры наноструктуры лимитируются прежде всего диаметром пучка и временем экспонирования [1], длина объекта – определяется скоростью процессов разложения молекул ростового газа [2]. В большинстве случаев ростовое вещество находится в газообразном состоянии, но возможно использование жидкофазных и твердофазных прекурсоров [3]. Основной проблемой электронно-стимулированной кристаллизации является правильный выбор вещества-прекурсора, которое при разложении под действием электронного пучка позволяет осаждать наноструктуру требуемого химического состава. Исходно, прекурсорами выступают остаточные пары масла вакуумных насосов, что позволяет выращивать углеродные структуры в аморфном состоянии, но возможно использование прекурсоров с различным составом.

Проведены опыты по выращиванию наноразмерных структур в вакууме остросфокусированным электронным пучком при помощи растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200. Обнаружено, что рост нанообъектов обусловлен локализацией пучка электронов в течение времени $t > 150$ ms на одном из

участков резкой границы макрообъекта или подложки, на которой проводится осаждение аморфного углерода. Показано, что смещение пучка электронов на расстояние, при котором сохраняется контакт остросфокусированного пучка и поверхности, приводит к росту нанообразования в направлении его перемещения. Установлена возможность, контролируемо управлять формой и геометрическими параметрами нанобъекта (см. рис. 1 а,б).



а)

б)

Рис. 1. Наноструктуры из аморфного углерода
а) сложной формы; б) на острие АСМ-зонда

Серия опытов по управляемому росту указанных выше нанобъектов позволила установить оптимальные значения основных технологических параметров РЭМ для выращивания наноструктур из аморфного углерода методом электронно-стимулированной кристаллизации:

- ускоряющее напряжение первичного пучка $U_{PE} = 30 \text{ kV}$;
- ток электронного зонда $I_{PE} = 100 \text{ }\mu\text{A}$;
- диаметр электронного пучка $d_{PE} = 3,5 \text{ nm}$;
- среднее время локализации пучка $t_{PE} \geq 150 \text{ ms}$;
- давление в ростовой камере $P_W = 4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$.

Определение элементного состава наноструктур проводилось с помощью приставки энергодисперсионного рентгеновского микроанализа EDAX Genesis. Установлено, что наноструктуры состоят преимущественно из углерода (91% At) и

незначительного количества кислорода (9% At) (см. рис. 2). Определение качественного и количественного состава содержания атомов водорода, который всегда присутствует в наноструктурах из аморфного углерода, требует более точной, сложной аппаратуры и более детального анализа. В рамках данной статьи этот вопрос не рассматривается и будет являться предметом отдельной работы.

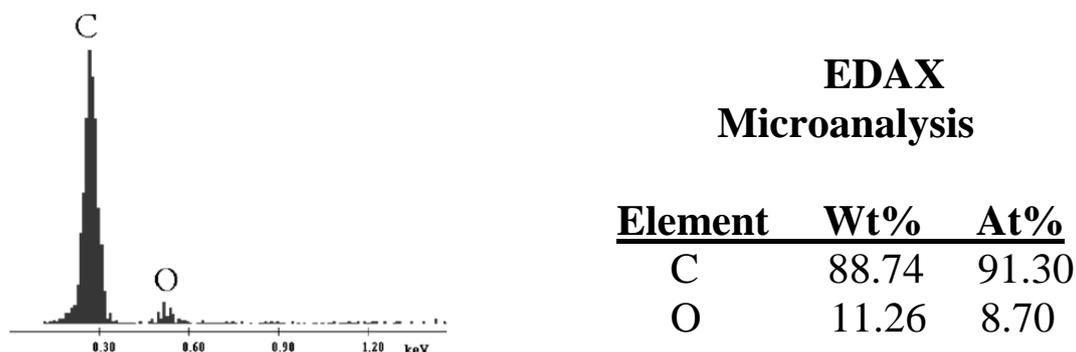


Рис. 2. Элементный состав наноструктур
Wt – весовые проценты; At – атомарные проценты

Проанализировав полученные экспериментальные данные по осаждению углеродных аморфных наноструктур можно вывести следующие общие закономерности процесса электронно-стимулированной кристаллизации, относящихся к данному материалу. Концентрация осаждаемого вещества в наноструктуре возрастает с увеличением плотности тока электронного пучка. Это объясняется, по меньшей мере, влиянием двух факторов. Во-первых, увеличение плотности тока пучка повышает число соударений электронов с молекулами прекурсора, что отражается на росте количества атомов углерода, осаждающегося на подложке [4]. Во-вторых, пучок большой плотности вызывает весьма сильный разогрев подложки, что вызывает в дополнении к электронно-стимулированной диссоциации молекул прекурсора также и термическое разложение [5]. Однако, для каждого ростового вещества эти закономерности могут варьироваться в зависимости от величины тока пучка и состава прекурсора. Повышение плотности тока приводит к росту степени кристалличности, однако при значительных плотностях тока наблюдается обратный процесс – снова доминирует аморфность

структуры. Описанная закономерность выявлена в экспериментах по выращиванию наноструктур из аморфного углерода методом электронно-стимулированной кристаллизации в камере растрового электронного микроскопа.

Полученные наноструктуры из аморфного углерода и метод электронно-стимулированной кристаллизации могут быть в дальнейшем использованы в качестве инструмента для получения нанометок и суперзондов для атомно-силовой микроскопии, полевых эмиттеров, контактных площадок и изоляторов в интегральных микросхемах, а также в качестве наносварки и нанолитографии с разрешением менее 10 нм.

Литература

1. Van Bruggen M.J. et al., Journal of Vacuum Science and Technology B, 2005, 23, 2833.
2. Randolph S.J. et al, Journal of Applied Physics, 2005, 98, 034902.
3. Dorp W.F. et al., Journal of Applied Physics, 2008, 104, 031301.
4. Liu Z.Q. et al., Microelectronic Engineering, 2001, 57-58, 953.
5. Egerton R.F. et al., Microscopy Microanalysis, 2006, 12, 65.

Abstract. Electron-beam-induced crystallization is a direct-write chemical vapor deposition technique in which an electron beam is used for precursor dissociation. Scanning electron microscopy was utilized for deposition of amorphous carbonaceous nanostructures. Conic- and wire-shaped structures were fabricated with various scanning modes. A narrow carbonaceous amorphous nanostructures was obtained at an electron-beam current of 100 μA . The conic-structure was successfully applied to a cantilever of an atomic force microscope.

ПОЛУЧЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СЛОЕВ Ge-Si МЕТОДОМ ЗОННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ДИСКРЕТНЫХ ИСТОЧНИКОВ

А.Н. Яценко, В.Н. Лозовский

*Южно-Российский государственный политехнический
университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428,
г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132*

AlexYats-npi@yandex.ru

В настоящее время универсальным методом получения многокомпонентных полупроводниковых структур и слоев можно считать молекулярно-лучевую эпитаксию (МЛЭ). Обеспечивая высокое качество подобных структур, МЛЭ обладает рядом недостатков, сдерживающих использование этого метода в производстве массовой продукции. К недостаткам МЛЭ относятся низкие коэффициенты переноса ростового вещества и активных примесей с малыми коэффициентами прилипания, очень высокие требования к вакууму в рабочей камере, трудности создания однородных слоев на подложках большой площади. Эти недостатки преодолеваются на пути дальнейшего усложнения и удорожания оборудования МЛЭ. Поэтому актуальны разработки таких модификаций МЛЭ, которые в применении к тем или иным частным задачам полупроводниковой технологии, не обладали бы описанными выше недостатками классического варианта МЛЭ. Одной из таких модификаций МЛЭ является метод зонной термической перекристаллизации из дискретных источников ZTRDS. В настоящей работе на примере системы германий-кремний обсуждается возможность применения указанного метода для получения двухкомпонентных тонких слоев.

В методе ZTRDS [1] подложка расположена на достаточно малом (0,5–5 мм) расстоянии l от источника ростового вещества. Источник паров изготавливается составным, состоящим из несущей пластины и локальных элементарных испарителей вещества, располагаемых на рабочей поверхности пластины в определенном порядке. Этот порядок задается специальным

рельефом на поверхности, который создается при изготовлении пластины (рис. 1). Сэндвич «источник – подложка» находится в поле температурного градиента в вакууме. Для реализации этого метода необходимо выполнение условий:

$$D \gg l \text{ и } \lambda \gg l, \quad (1)$$

где λ – средняя длина свободного пробега атомов в вакуумном зазоре между источником и подложкой. Чем больше диаметр D пластин источника и подложки (при заданном l), тем лучше проявляются достоинства метода ZTRDS [2]: возможность получения однородных совершенных слоёв и структур на площадках большой площади, полный перенос ростового вещества и примесей от источника к подложке, существенное снижение требований к уровню вакуума в рабочей камере [3].

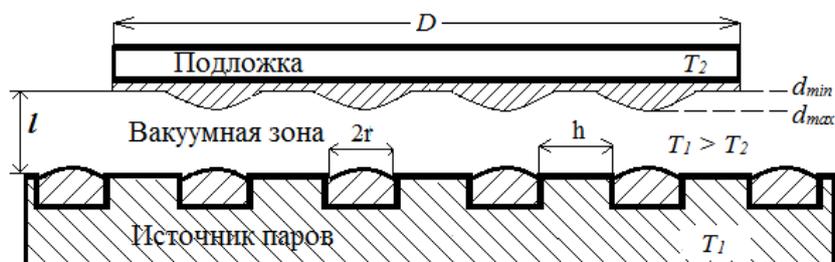


Рис. 1. Геометрия сэндвич-композиции, используемой в методе ZTRDS; $2r$ – диаметр локального испарителя, h – минимальное расстояние между соседними испарителями, T_1 и T_2 – температура источника и подложки соответственно,

d – толщина напыленного слоя

Для получения двухкомпонентных слоев методом ZTRDS возможны два варианта расположения локальных испарителей на поверхности дискретного источника – в виде квадратной и треугольной сеток (рис. 2). В первом случае (рис. 2, а) количество испарителей обоих веществ двухкомпонентной системы одинаково. Во втором (рис. 2, б) – на каждые два испарителя одного вещества приходится один другого. Расположение локальных испарителей в виде треугольной сетки позволяет, как показано далее, в более широких пределах управлять составом слоев с сильно различающимися давлениями паров компонентов, таких, например, как германий и кремний.

Управляемое получение слоев с заданным составом достигается заданием размеров локальных испарителей r_1 и r_2 .

Пусть при некоторой температуре дискретного источника T поток испаряющихся частиц с поверхности кремниевых и германиевых локальных испарителей составляет соответственно j_{Si} и j_{Ge} . Тогда количество оседающих на подложку атомов кремния и германия из одного локального испарителя составляет $\pi \cdot r_1^2 \cdot j_{Si}$ и $\pi \cdot r_2^2 \cdot j_{Ge}$. Состав твердого раствора Si_xGe_{1-x} определяется выражением:

$$x = \left(1 + k \cdot \frac{j_{Ge}(T)}{j_{Si}(T)} \cdot \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^2 \right)^{-1}$$

где k – коэффициент, показывающий отношение количеств локальных испарителей напыляемых веществ. Для треугольной сетки $k = 0,5$, для квадратной $k = 1$.

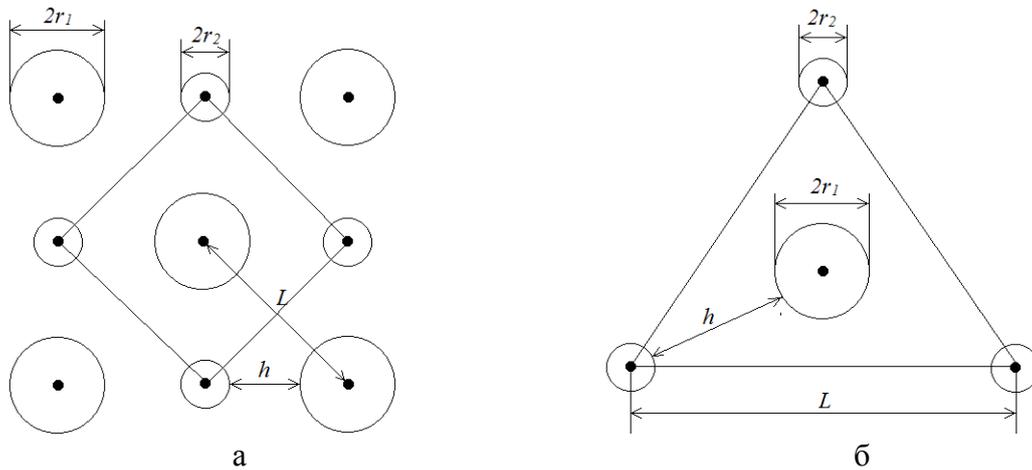


Рис. 2. Варианты расположения элементарных испарителей на пластине-источнике ростового вещества. Большой размер имеют локальные испарители кремния, меньший – германия

При температурах $T \div 1300-1600K$, обеспечивающих технологически приемлемы скорости напыления для системы Ge-Si множитель в уравнении (1) $j_{Ge}(T)/j_{Si}(T) \approx 300$. На рисунке 3 представлена зависимость состав твердого раствора Si_xGe_{1-x} от соотношения размеров локальных испарителей кремния и германия.

В общем случае испарение из дискретного источника приводит к неоднородному напылению слоев, как по толщине, так и по составу (см. рис. 1). Указанные неоднородности практически устраняются, если обе группы локальных

испарителей одного и другого компонентов формируют в отдельности равномерное по толщине распределение напыляемого ими материала. В работе [1] показано, что при увеличении размеров локальных испарителей r и расстояния между ними h или L необходимо также увеличивать толщину вакуумной зоны l для получения равномерных по толщине слоев. При этом условие (1) должно выполняться. Это обстоятельство ограничивает возможность увеличения параметра r_2 (пунктирная линия на рис. 3).

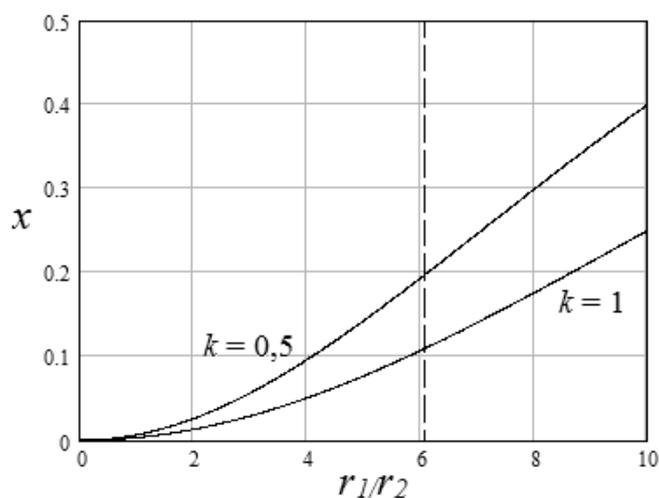


Рис. 3. Зависимость состав твердого раствора $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ от соотношения размеров локальных испарителей кремния r_1 и германия r_2 . Пунктирная линия ограничивает область допустимых значений r_1/r_2

Изложенное показывает, что метод зонной термической перекристаллизации из дискретного источника (ZTRDS) позволяет формировать двухкомпонентные тонкие на подложках большой площади. Состав напыляемого слоя определяется давлением паров входящих в него компонентов и регулируется в некоторых пределах геометрическими параметрами дискретного источника. Например, формирование слоев твердого раствора $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ возможно с содержанием кремния до 20% ($x \leq 0.2$).

Литература

1. Лозовский С.В., Лозовский В.Н., Яценко А.Н. Получение слоев $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ на кремнии методом вакуумных ростовых микроразмерных ячеек// Изв. Вузов Сев.-Кавк. регион. Техн. науки. – 2012. – №3. С. 93 – 99.

2. Aleksandrov L.N., Lozovskii S.V., Knyazev S.Y. Silicon Zone Sublimation Regrowth // Phys. Stat. Sol.(a), 1988. – V.107, P.213-223.
3. Лозовский В.Н., Лозовский С.В., Валов Г.В. Сорбционное вакуумирование ростовой ячейки при зонной сублимационной перекристаллизации // Письма в «Журнал технической физики». 2013. Т. 39. № 3. С. 72–79.

Abstract. On the example of germany-silicon system the possibility of receiving two-component layers by method of zone thermal recrystallization from discrete sources is shown. Two options of distribution of local evaporators germany and silicon on a plate surface were offered. Conditions of receiving uniform in thickness and structure of layers of solid $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ solution are discussed.

ЭПР И РОМБИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ ИЗОТОПА $^{151}\text{Eu}^{2+}$ В ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОМ ГРАНАТЕ

**А.П. Потапов¹, В.А. Важенин¹, Г.Р. Асатрян², А.Г. Петросян³,
К.Л. Ованесян³, А.В. Фокин¹**

¹ *Институт естественных наук Уральского федерального
университета,*

Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

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

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

e-mail: alexander.potapov@urfu.ru тел.(343)2616153

Авторами [1] в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ был исследован ЭПР центров ионов Eu^{2+} с естественным содержанием изотопов и получено, что описание их спектра спиновым гамильтонианом (СГ) ромбической симметрии возможно только при примерном равенстве параметров тонкой структуры b_{20} и b_{22} [2]. При этом многие ЭПР-линии, отнесенные к центрам Eu^{2+} и использованные при определении параметров демонстрировали неразрешенную сверхтонкую структуру (СТС). С целью более качественного определения параметров СГ ромбических центров Eu^{2+} настоящая работа выполнена на кристаллах иттрий-алюминиевого граната, легированных европием, обогащенным изотопом ^{151}Eu до 97.5%.

Монокристаллы $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава [3]. Для стабилизации достаточно высоких концентраций Eu^{2+} в расплав вводились дополнительные четырехвалентные примеси в виде оксидов SiO_2 или HfO_2 . Спектры ЭПР кристаллов, легированных кремнием и гафнием, характеризуются переходами Eu^{2+} с идентичными положениями, но отличаются интенсивностью сигналов. Измерения проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker в диапазоне температур 120-300К.

На рис. 1 для сравнения приведен фрагмент спектра при $V \parallel C_2$ в кристаллах с естественным содержанием изотопов (ядерные спины ^{151}Eu , ^{153}Eu равны $5/2$, распространенность 48% и 52% соответственно) и обогащенных ^{151}Eu . Кроме очевидного увеличения разрешения в последнем случае в глаза бросается отличие степени разрешения компонент СТС переходов, отнесенных в [1] к двум одиночным центрам с $V \parallel z$ и $V \perp z$.

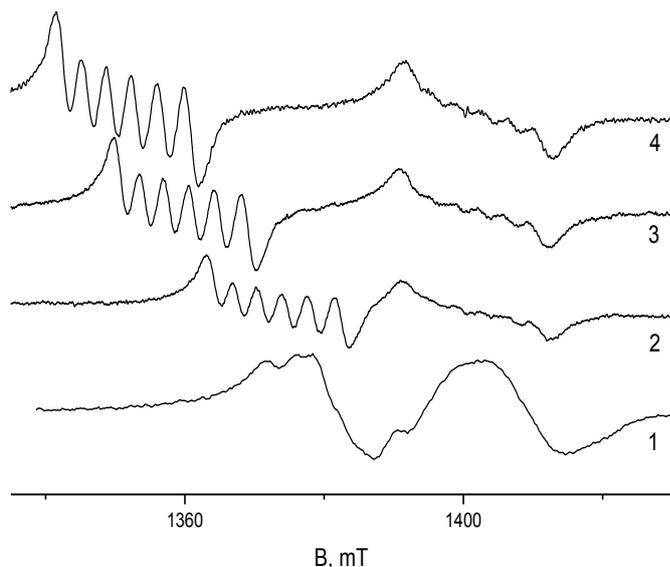


Рис. 1. Фрагмент спектра ЭПР при $V \parallel C_2$ кристалла: переход с $V \perp z$ (нижний по полю) и $V \parallel z$ (верхний по полю):

1 - европий с естественным содержанием изотопов на частоте 9870MHz при 300К,

2, 3, 4 - европий, обогащенный ^{151}Eu , на частоте 9457MHz при 300К, 200К, 120К соответственно.

Положения остальных переходов одиночных центров при $V \parallel C_2$ также попарно близки, а соотношение разрешения и ширины компонент СТС аналогично представленному на рис. 1.

Спектр центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$ был описан СГ симметрии D_2 [2]:

$$H_{sp} = g\beta(\mathbf{BS}) + 1/3(b_{20}O_{20} + b_{22}O_{22}) + 1/60(b_{40}O_{40} + b_{42}O_{42} + b_{44}O_{44}) + 1/1260 \sum_m b_{6m}O_{6m} + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y + A_z I_z S_z \quad (1)$$

где g – g -фактор, β - магнетон Бора, \mathbf{B} – индукция магнитного поля, O_{nm} – спиновые операторы Стивенса, b_{nm} – параметры тонкой структуры, I_i – и S_i – операторы проекций ядерного и электронного спинов, A_i – параметры сверхтонкого взаимодействия. Влияния ядерного квадрупольного взаимодействия на спектр ЭПР замечено не было. В результате учета более 70 электронно-ядерных переходов при каждой температуре (120К, 200К, 300К) в пяти ориентациях магнитного поля методом наименьших квадратов получены параметры СГ,

приведенные в таблице. О знаках параметров будет сказано ниже. Там же приведены параметры тонкой структуры из [1]. Остальные параметры шестого ранга не приводятся ввиду их слабого влияния на положения сигналов.

Таблица. Параметры СГ и среднеквадратичные отклонения $F(N)$ расчетных частот от экспериментальных (N – число использованных экспериментальных положений электронно-ядерных переходов) центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$ в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (все кроме g -фактора в МГц).

параметры	120К	200К	300К	120К [1]
g	1.9905(7)	1.9905(7)	1.9905(7)	1.991
b_{20}	-8927(3)	-8928(4)	-8940(4)	8930
b_{22}	-8763(6)	-8868(8)	-9029(7)	8762
b_{40}	20(2)	30(3)	29(2)	-22
b_{42}	-929(9)	-952(10)	-953(9)	912
b_{44}	915(15)	-838(18)	-842(16)	898
b_{60}	-11(3)	-9(3)	-8(3)	-
$A_x = A_y = A_z$	-102(2)	-102(2)	-102(2)	100
$F(N)$	14(74)	15(78)	13(74)	62(44)

Параметры таблицы позволяют обосновать соотнесение сигналов одиночных центров при $V \parallel C_2$, сделанное в [1], со степенью разрешения компонент СТС соответствующих переходов (рис. 1). Логично предполагать, что уширение компонент спектра обусловлено статическим разбросом (флуктуациями) параметров СГ. Если отклонения от среднего значения разных параметров независимы, ввиду малости параметров четвертого ранга в оценке второго момента линий ЭПР можно ограничиться только параметрами второго ранга. Расчеты показывают, что второй момент линии параллельного центра более чем в два раза превышает второй момент линий перпендикулярного центра.

В работе [1] не проводились измерения при гелиевых температурах, поэтому абсолютные знаки параметров тонкой структуры не были определены (предполагалось, что $b_{20} > 0$). В кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$, обогащенных изотопом ^{151}Eu , удалось определить абсолютные знаки параметров тонкой структуры относительно знака константы сверхтонкого взаимодействия, который отрицателен.

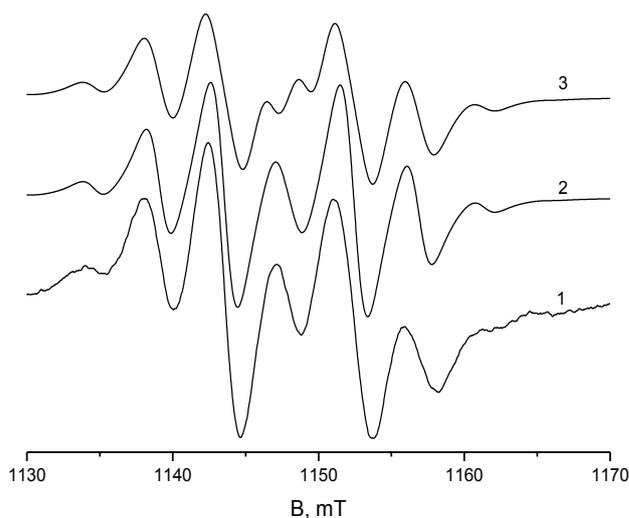


Рис. 2. Сверхтонкая структура перехода, использованного для определения абсолютных знаков параметров тонкой структуры:
 1 – эксперимент;
 2 – расчет с $b_{20} < 0$, $A < 0$;
 3 – расчет с $b_{20} > 0$, $A < 0$.

На рис. 2 представлена СТС электронного перехода, наблюдаемого при $B \parallel C_4$ и 300К в поле $\approx 1150\text{mT}$, характер СТС в исследованном диапазоне температур (120÷300К) не изменяется. Структура этого перехода формируется четырьмя эквивалентными центрами Eu^{2+} , для которых реализуется ориентация магнитного поля $\theta=45^\circ$, $\varphi=90^\circ$. Также на рис.2 приведены результаты симуляции СТС с одинаковыми и противоположными знаками параметров b_{20} и A . Очевидно, что адекватное описание спектра дает только расчет с $b_{20} < 0$, $A < 0$.

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (2457 и 3.571.2014/К) для Уральского федерального университета, гранта РФФИ 15-52-05040 Арм_а и гранта № 15RF-003 Госкомитета по науке Армении. ЭПР измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Литература

1. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, Ю.А. Успенская, А.Г. Петросян, А.В. Фокин. ФТТ **58**, 1573 (2016).
2. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, М., Наука, 1972, С. 121.
3. A.G. Petrosyan, J. Crystal Growth **139**, 372 (1994).

Abstract. The paramagnetic resonance of the single crystals $Y_3Al_5O_{12} : ^{151}Eu^{2+}$ is investigated. The sign of constants of fine structure is defined.

FROM NEAR IR TO TERAHERTZ STIMULATED PHOTON EMISSION IN THE RARE-EARTH DOPED MICROCRYSTALS

V.V. Hizhnyakov¹, Yu.V. Orlovskii^{1,2}

¹*Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, 50411,
W. Ostwald st. 1, Tartu, Phone: +3727422432,
E-mail: vladimir.hiznjakov@ut.ee*

²*A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russia 119991, 38
Vavilov st., Moscow, Phone: +74955038376, Fax: +74991350270,
E-mail: orlovski@lst.gpi.ru*

Терагерцовое излучение может быть использовано в различных биомедицинских применениях. Наряду с традиционными приложениями, такими как визуализация раковой опухоли кожи [1], в работе [2], например, показано, что излучение с частотой 2,52 ТГц запускает в человеческой клетке процесс, регулирующий экспрессию генов, которые кодируют белки, участвующие в клеточном ответе на стресс и воспаление. В связи с этим, разработка новых источников терагерцового излучения субмикронного размера имеет практическое значение, поскольку такой источник может быть избирательно введен в биоткань. Кристаллические матрицы, легированные редкоземельными ионами, являются хорошими кандидатами, так как они имеют подходящие электронные переходы, как в ИК, так и в терагерцовом спектральных диапазонах, позволяя легко возбуждать последние на значительной глубине в биологическом окне прозрачности. Кроме того, они обладают уникальной фотостабильностью. Тем не менее, создание излучателя фотонов в терагерцовом частотном диапазоне в кристаллических матрицах, легированных редкоземельными ионами, затруднено из-за малой скорости спонтанного излучательного перехода: она уменьшается с частотой ω , как ω^3 . В связи с этим оптические центры, возбуждаемые в ближнем ИК диапазоне спектра, излучают в том же спектральном диапазоне, а излучение в терагерцовом диапазоне гораздо менее вероятно, и, следовательно, не может конкурировать с дезактивацией возбужденного состояния, вызванного спонтанными

радиационными переходами с большей энергией и/или многофононной релаксацией. Тем не менее, существует способ преодолеть эти обстоятельства. В этой работе мы обсуждаем новую идею стимуляции терагерцового импульса излучения одновременно с помощью эффектов Purcell [3] и Dicke [4]. В качестве примера выбрана сильно легированная ионами Nd^{3+} кристаллическая матрица LaF_3 с непротяженным фононным спектром. Она позволяет проводить как 100% замещение ионов La^{3+} ионами Nd^{3+} , так и значительно уменьшить скорость многофононных переходов по сравнению с фосфатами и оксидами. Терагерцовый переход может происходить между штарковскими уровнями иона Nd^{3+} с энергией E в диапазоне в пределах примерно 1000 cm^{-1} , или с частотой до 30 ТГц, в результате фемтосекундного импульса возбуждения с высокой плотностью мощности в ближнем ИК диапазоне. Таким образом, варьируя длительность и энергию лазерного импульса можно попеременно получать как излучение в ближнем ИК диапазоне для люминесцентной визуализации раковой опухоли и ее гипертермии, приводящей к апоптозу, так и стимулировать окружающие ее здоровые клетки терагерцовым излучением.

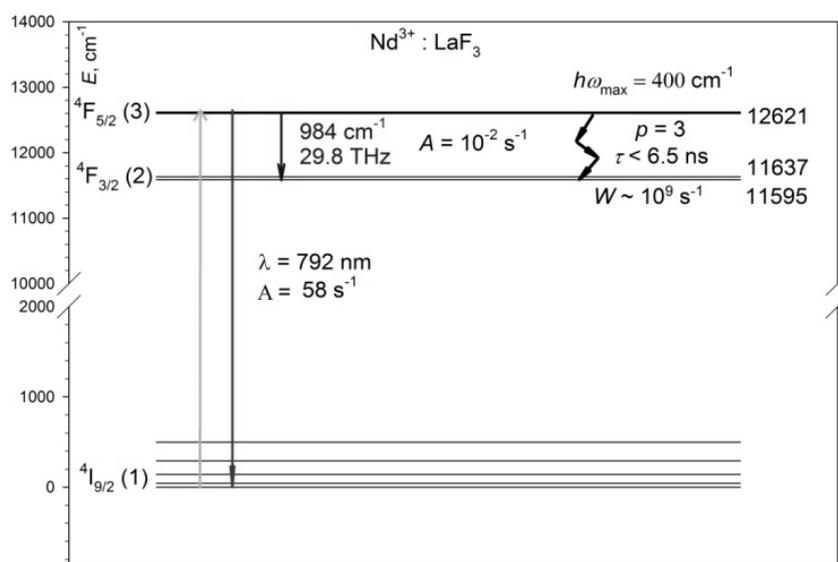


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней иона Nd^{3+} в кристалле LaF_3 . Зеленой стрелкой обозначено лазерное возбуждение, красной – один из спонтанных излучательных переходов в оптическом спектральном диапазоне, синей стрелкой показан переход в терагерцовом диапазоне, а черными стрелками - многофононный переход

В докладе в качестве примера проведен расчет скоростей спонтанных и стимулированных в результате одновременного воздействия эффектов Purcell и Dicke оптических переходов с мультиплета ${}^4F_{5/2}$ и терагерцового перехода ${}^4F_{5/2} (3) \rightarrow {}^4F_{3/2} (2)$ иона Nd^{3+} в сильно легированной матрице LaF_3 (Рис. 1). Показано, что при определенной пиковой мощности фемтосекундного лазерного импульса скорость терагерцового перехода может на порядок превышать скорость всех оптических переходов с указанного уровня и почти на пять порядков скорость многофононного перехода.

Работа поддержана проектом РНФ №16-12-10077.

Литература

1. R. M. Woodward, B. E. Cole, V. P. Wallace, R. J. Pye, D. D. Arnone, E. H. Linfield, and M. Pepper, Terahertz pulse imaging in reflection geometry of human skin cancer and skin tissue, *Phys. Med. Biol.* 47 (2002) 3853–3863.
2. J.E. Grundt, C. Cerna, C.C. Roth, B.L. Ibey, D. Lipscomba, I. Echchgadda, and G.J. Wilmink, Terahertz Radiation Triggers A Signature Gene Expression Profile in Human Cells, 978-1-4577-0509-0/11, 2011 IEEE.
3. E. M. Purcell, *Phys. Rev.* 69 (1946) 674.
4. R.H. Dicke, Coherence in Spontaneous Radiation Processes, *Phys. Rev.*, 93 (1954) 99-110.

Abstract. We discuss the novel idea for direct terahertz pulse emission as a result of impact of Purcell and Dicke effects simultaneously in the heavily doped $Nd^{3+}: LaF_3$ crystals after femtosecond near IR laser excitation with high power density at transitions between crystal-field (Stark) levels of the Nd^{3+} manifolds of the appropriate energy.

СИНТЕЗ ВЫСОКОПРОЗРАЧНЫХ ОКСИДНЫХ КЕРАМИК

**В.В. Балашов, Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, К.В. Лопухин,
В.В. Шемет**

*ФАНО РОССИИ, 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*

Оксидная оптическая керамика, в первую очередь, на основе важнейшего материала твердотельных лазеров - иттрий-алюминиевого граната ИАГ $Y_3Al_5O_{12}$ и оксидов редкоземельных элементов, может иметь ряд применений, например, в качестве колб газоразрядных ламп с различным спектром свечения, оптических окон с широким интервалом прозрачности, оптических и люминесцирующих элементов, чувствительных элементов детекторов рентгеновского излучения, магнитооптических элементов и т.д. Особенно значительные успехи достигнуты за последние несколько лет в создании таких керамик для изготовления активных элементов твердотельных лазеров, в том числе, с гигантской средней мощностью (ссылки в обзорах [1-6]).

При этом наибольшее внимание в исследованиях уделялось керамикам на основе ИАГ, как важнейшего лазерного материала. Известны два основных подхода к получению таких керамик: обычный твердофазный керамический синтез (ТФС) (пионерская работа [7], обзор [8], ссылки в обзорах [1-6])) и нанотехнология химического соосаждения с последующей прокалкой осадков-прекурсоров ИАГ до получения нанопорошков ИАГ необходимого качества и последующим шликерным литьем заготовок для высокотемпературного отжига (например, [9] и ссылки в обзорах [1-6]). Эта технология была разработана в японской фирме Konoshima Chemical Co., детали ее не раскрываются, и до настоящего времени воспроизвести полученные этой фирмой прекрасные результаты по высокопрозрачным керамикам ИАГ в других организациях не удалось. В то же время методом ТФС в

разных организациях были получены керамические образцы ИАГ с высоким качеством и достаточно большими размерами.

В данной работе изложены наши результаты по синтезу высокопрозрачных керамик ИАГ методом ТФС и керамик на основе Y_2O_3 . Процесс ТФС включает смешение нанопорошков оксидов, холодное изостатическое прессование с органическим связующим и спекание компактов в вакууме. Оптимальный размер основной фракции нанопорошков составляет обычно 50-300 нм. Были использованы высокочистые коммерческие порошки оксида алюминия фирм Sumitomo Chemical и Baikowski, коммерческие порошки оксида иттрия разных производителей, нанопорошки оксида иттрия, полученные методом гомогенного осаждения из водных растворов мочевины и методом химического осаждения из водных растворов хлоридов и нитратов иттрия, порошки оксидов неодима, и иттербия, полученные химическим осаждением. Смеси порошков в соответствии со стехиометрией ИАГ и дополнительно при условиях замещения иттрия на 1 ат.% Nd или 5 ат.% Yb готовились смешением – помолом в специально разработанной и изготовленной нами планетарной мельнице, являющейся по параметрам аналогом мельницы Netzsch PM 400. Использовался также помол смеси в лабораторном атриторе. После помола, сушки и отжига для изготовления заготовок небольших размеров смесь предварительно прессовалась при 50-100 МПа методом одноосного прессования в диски 10- 27 мм диаметром и 3-4 мм толщиной, которые затем окончательно прессовались изостатически при давлении 200 МПа. Изостатический пресс был изготовлен в лабораторных условиях и позволял выполнять изостатическое сжатие-прессование небольших групп (3-5 штук) образцов диаметром до 70 мм при давлениях до 300 МПа.

Полученные таким образом компакты отжигались и спекались в вакууме при температурах 1500-1730 °С при давлении $2 \cdot 10^{-6}$ Торр в течение 15-30 часов. Полученные образцы керамики отжигались на воздухе.

Следует отметить, что для достижения наиболее капризного и в то же время практически важного параметра керамики ИАГ – высокого оптического пропускания – важен выбор исходных порошков и тщательное выполнение всех операций ТФС, а также

использование спекающих добавок, выбор которых для ИАГ был рассмотрен нами в работе [10]. Необходимо также тщательное соблюдение состава, поскольку отклонение от стехиометрии ИАГ даже на десятые доли мол.% резко снижает оптическое пропускание керамики (например, [11]).

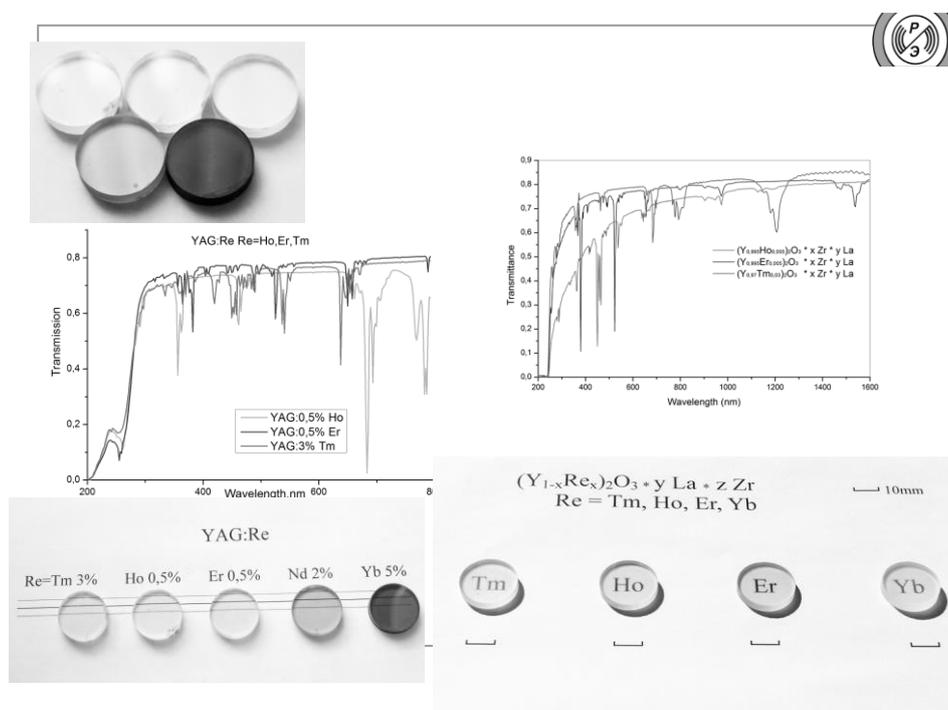


Рис. 1. Керамика ИАГ и оксида иттрия с разными активаторами. Спектры пропускания и вид образцов после полировки. Образец ИАГ с Yb (темный) до необходимого для перевода Yb^{2+} в Yb^{3+} окислительного отжига

Оптическое пропускание лучших образцов ИАГ: Nd на длине волны генерации 1,06 мкм превышает 84% при толщине образца 1 мм. Генерационные характеристики этих образцов ИАГ: Nd исследованы в ряде работ сотрудников Института лазерной физики СО РАН (например, [12]) и Физического института РАН (например, [13]) и лишь немного уступают характеристиками образцов фирмы Konoshima Chemical Co. Получены также образцы керамики ИАГ с другими редкоземельными активаторами (рис. 1). Максимальный диаметр керамических дисков 72 мм (рис. 2). Для получения образцов большего размера целесообразно использовать пресс-порошки. Проблема в том, что

нано-порошки, полученные каким-либо путем (химическим, помолом, лазерным распылением и т.д.), неизбежно агломерируют. Это полностью препятствует течению порошка и, следовательно, затрудняет заполнение пресс-форм. и, как следствие, снижает однородность компактов, особенно, при увеличении их размеров. В керамическом производстве эта проблема давно и хорошо известна. Известно и решение проблемы – использование пресс-порошка, приготовленного в специальных распылительных сушилках – грануляторах. Мы воспроизвели самостоятельно дизайн корейской сушилки DONG JIN, серия F, которая, в свою очередь, является ремейком лучших японских марок. Сушилка (рис. 3) имеет дисковый распылитель со скоростью вращения от 11 до 35 тыс. оборотов в минуту. Вращающийся диск распыляет спиртовой шликер (с порошком, который соответствует по составу желаемой керамике, при весовой доле в шликере порядка 50%) в потоке горячего воздуха. Распыленный шликер под действием поверхностного натяжения преобразуется в сферические капли.

Капли, высыхая, образуют сферические гранулы из частиц порошка (рис. 4). Кажущаяся плотностью гранул 50 – 60 %, диаметр в наших условиях примерно от 30 до 80 микрон. Высохшие гранулы отделяются от паров спирта, собираются в бункеры и являются тем самым желаемым пресс-порошком, который может быть использован при получении крупных керамических образцов.

В качестве исходных материалов для синтеза керамики на основе оксида иттрия были использованы оксиды фирмы Ланхит. Спекующими добавками служили оксиды лантана или циркония. Смеси порошков сначала мололись в шаровой мельнице, а затем после сушки дополнительно в планетарной мельнице. Из порошковой смеси делали заготовки при одноосном давлении 20-50 МПа, которые затем отжигали при 850-1100 °С и прессовали изостатически при 200-230 МПа. Спекание заготовок проводили в вакуумной печи при 1830 °С обычно в течение 15 часов. После спекания образцы отжигали при 1100°С в течение 32 часов. Таким путем были получены образцы керамики с различными активаторами с пропусканием до 81% вблизи 1 мкм (рис. 1). На керамике $Y_2O_3:Tm$ при накачке полупроводниковым

лазером была получена генерация на 1,95 мкм с выходной мощностью 2,4 Вт [14].

Следует отметить, что все разработанные методики являются хорошо воспроизводимыми и пригодны для масштабирования.



Рис.2. Образец керамики ИАГ:Nd диаметром 72 мм.

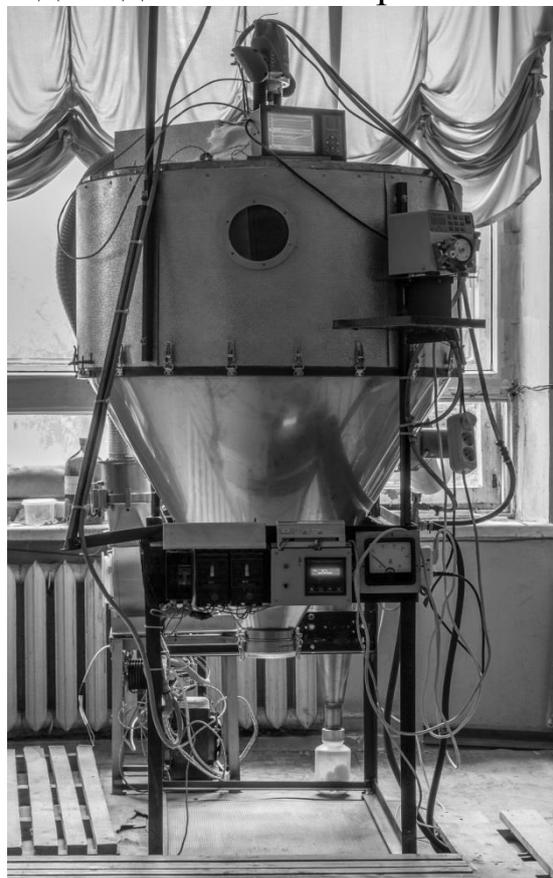


Рис.3 Распылительная сушилка

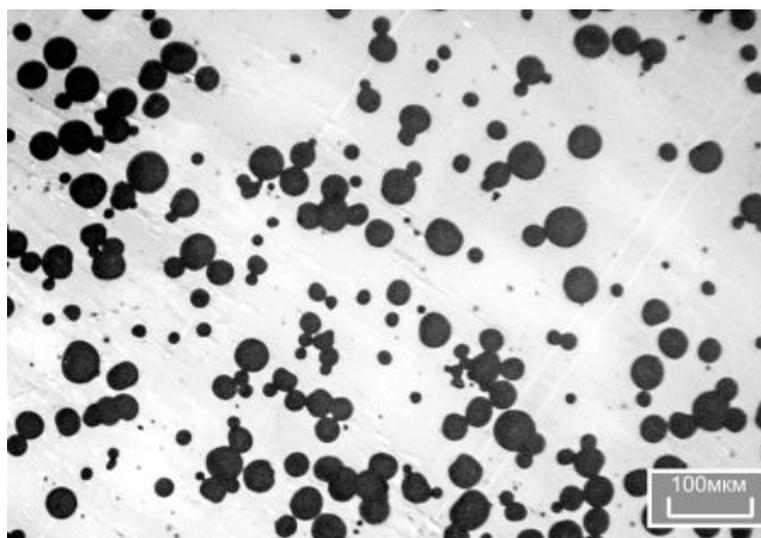


Рис. 4. Пресс-порошок ИАГ, полученный в распылительной сушилке

Литература

1. С.Г.Гаранин, А.В.Дмитрюк, А.А.Жилин, и др. Оптический журнал, т. 77 [9] (2010), с. 52–68.
2. J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos, et al. Opt. Mater., v. 35 (2013), p. 693-699.
3. V.B. Kravchenko, Yu.L. Kopylov. Oxide laser ceramics. Handbook of solid-state lasers, edit. Denker and Shklovsky. Chapter 3. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 2013. P. 54-81.
4. J. Guo, J. Li, H. Kou. Inorganic Synthetic Chemistry. 2011. Amsterdam. Elsevier. Chapter 19. P. 429-453.
5. S.F.Wang, J. Zhang, D.W. Luo, et al.. Progress in Solid State Chemistry, v. 41 (2013), p. 20-54.
6. G. Boulon. Opt. Mater., v. 34 (2012), p. 499-512.
7. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida. J. Am. Ceram. Soc., v. 78 (1995), p. 1033–1040.
8. A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Kamimura, K. Yoshida, G.L. Messing, Ann. Rev. in Materials, v. 36 (2006), p. 397–429.
9. J. Lu, M. Prabhu, J. Song, C. Li, J. Xu, K. Ueda, et al. J. Appl. Phys. B, v. 71 (2000), p. 469–473.
10. М.Г. Иванов, Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, К.В. Лопухин, В.Л. Хрустов, К.И. Шабанова, В.В. Шемет. Материалы XXI Всеросс. Конф. «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 13 - 19 сентября 2015 г. КубГУ, Краснодар, с. 170-174.
11. J. Liu, X. Cheng, J. Li, et al. J. Europ. Ceram. Soc., v.35 (2015), p. 3127-3136.
12. С. М. Ватник, В. В. Осипов, К. Е. Лукьяшин, и др. Квант. электрон., т. 44 [6] (2014), с. 585–587.
13. А.А. Каминский, V.V. Balashov, E.A. Cheshev, et al. Optical Materials (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.015>.
14. П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин, Ю.Л. Копылов, В. В. Балашов, К.В. Лопухин. Квант. Электрон., т. 46 [7] (2016), с. 597–600.

PREPARATION OF HIGHLY TRANSPARENT OXIDE CERAMICS

V.V. Balashov, Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko, K.V. Lopukhin, V.V. Shemet

Abstract. Samples of $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) ceramics with optical transmission above 84% around 1 micron wavelength region for 1 mm thick samples were

prepared using solid state reaction procedure of different alumina and yttria nanopowders with some rare earth dopants, mainly, Nd and Yb. Oxide mixing, cold isostatic pressing using laboratory made equipment and vacuum sintering were used to prepare samples with diameters up to 72 mm. Special dryer was developed to produce YAG press-powder as spheres with approximately 30- 80 microns in diameter. Yttrium oxide ceramics with different rare earth dopants and transparency above 81% around 1 micron wavelength were fabricated. Optical and laser properties of highly transparent oxide ceramics were investigated.

ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СВЕРХИЗЛУЧАТЕЛЬНОМ РАССЕЙЯНИИ СВЕТА НА БЭК

Ю.А. Аветисян^{1,2}, Е.Д. Трифонов³

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

телефон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru

²*Саратовский государственный исследовательский
университет, Россия,*

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, телефон (8452)210722

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

Сверхизлучательное рассеяние лазерного света бозе-эйнштейновским конденсатом (БЭК) атомарного газа, впервые наблюдавшееся в эксперименте [1], получило теоретическую трактовку, в частности, в наших работах [2-11]. В работах [9-11] акцентировалось внимание на фундаментальной роли импульсной отдачи атомов в таком рассеянии. Говоря об импульсах, переданных светом частицам газа, нельзя не вспомнить классические исследования П.Н. Лебедева, которые, в частности, спустя значительное время, инициировали идею лазерного охлаждения. Лазерное охлаждение до сверхнизких температур позволило осуществить предсказание А. Эйнштейна - получить Бозе-Эйнштейновский конденсат разреженного газа.

Рассеяние света на БЭК было использовано для измерения фотонных импульсов отдачи, получаемых атомами [12]. Целью этого эксперимента было измерение интерференционным методом поправки импульса отдачи, обусловленной показателем преломления среды (БЭК). Мы предлагаем теоретический анализ этого явления, основанный на решении системы уравнений Максвелла-Шрёдингера, описывающей сверхизлучательное рассеяние света на БЭК разреженного газа [2-11]. При этом мы учитываем, что в результате рассеяния света, наряду с основным неподвижным облаком конденсата, образуются подвижные когерентные облака, на которых также происходит рассеяние света. Пространственная ограниченность и неоднородность

амплитуд волновых функций неподвижного и движущихся когерентных атомных облаков как раз и определяет поправку импульса отдачи фотона. Очевидно, что рассеяние света изменяет состояние атомной подсистемы, и поэтому импульс отдачи оказывается нестационарным. Кроме того, мы исследовали зависимость импульса отдачи от интенсивности поля накачки. Полученная информация о сдвиге импульса фотонной отдачи представляется полезной при проведении высокоточных измерений на ультрахолодных атомах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-02-08369-а).

Литература

1. S. Inouye, A.P. Chikkatur, D.M. Stamper-Kurt et al., "Superradiant Rayleigh scattering from a Bose-Einstein condensate," *Science* 285, 571-574 (1999.).
2. Е.Д. Трифонов, "К теории сверхизлучательного рэлеевского рассеяния света на бозе-эйнштейнновском конденсате," *ЖЭТФ* 120, 1117-1125 (2001).
3. E.D. Trifonov, "Semiclassical theory of super-radiant scattering and amplification in a Bose-Einstein condensate of atomic vapours," *Laser Phys.* 12, 211-216 (2002).
4. Yu.A. Avetisyan, E.D. Trifonov, "Multimode model of superradiant scattering from BEC of dilute gas," *Laser Phys. Lett.* 1, 373-376 (2004).
5. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, "К теории рассеяния света и атомов в бозе-эйнштейнновском конденсате разреженного газа," *ЖЭТФ* 130, 771-783 (2006).
6. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, "Система уравнений Максвелла-Шредингера для задачи о взаимодействии бозе-эйнштейнновского конденсата разреженного газа. с электромагнитным полем," *ЖЭТФ* 133, 495 -504 (2008).
7. Аветисян Ю.А., Трифонов Е.Д. "Сверхизлучательное отражение и рассеяния света бозе-эйнштейнновским конденсатом разреженного газа," *Оптика и спектр.* 105, 613-621 (2008).

8. Yu. A. Avetisyan, E.D. Trifonov, "The volume superradiant reflection from Bose-Einstein condensate of dilute gas," *Laser Phys.* 19, 545-546 (2009).
9. Yu. A. Avetisyan, E.D. Trifonov, "Superradiant scattering of light off a dilute Bose-Einstein condensate," *Phys. Rev. A* 88, 025601-1-3 (2013).
10. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, "К теории рассеяния света бозе-эйнштейновским конденсатом разреженного газа," *УФН* 185, 307-315 (2015).
11. Ю.А. Аветисян, Н.А. Васильев, Е.Д. Трифонов, "Влияние фотонной импульсной отдачи на сверхизлучательное рассеяние света от конденсата Бозе-Эйнштейна разреженного газа," *Оптический журнал* 83, 3-6 (2016).
12. G. K. Campbell et al., "Photon recoil momentum in dispersive media," *Phys. Rev. Lett.* 94, 170403-1-4 (2005).

Abstract. Superradiant scattering of laser light from a Bose-Einstein condensate of dilute atomic gas with account of interference effects is discussed

К ПРОЯВЛЕНИЮ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ТЕРМИЧЕСКОЙ НАНОПЛАЗМОНИКЕ

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

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

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

³*Национальный исследовательский томский государственный
университет, Россия, 634050, Томск, ул. Ленина, 36,
телефон (8452)210722, tuchinvv@mail.ru*

В настоящее время теоретический анализ фототермического воздействия плазмонно-резонансных наноразмерных частиц на окружающую среду продолжает оставаться важной составной частью задач современной наноплазмоники. В частности, сохраняет актуальность разработки методов расчета температурных полей, возникающих при облучении лазерным светом биоткани [1], допированной плазмонно-резонансными наноразмерными частицами различной структуры и формы [2-5]. Обсуждение результатов, полученных на основании соответствующих численных и аналитических подходов с акцентом на специфику проявления эффектов, обусловленных поляризацией зондирующего излучения, и составляет цель настоящей работы.

Среди численных подходов приоритет был отдан методу конечных элементов с применением программного комплекса COMSOL [6] - эффективного инструмента решения как стационарного, так и нестационарного уравнения теплопроводности в различных режимах лазерного облучения среды с плазмонно-резонансными наночастицами [7-9]. Аналитические методы, разработанные нами в рамках двухмасштабного подхода [7], использовались в работах [7, 10].

В настоящей работе обсуждается обнаруженное тепловое проявление поляризационного эффекта в золотых наноболочках,

наблюдающегося при воздействии на них лазерного света как в непрерывном [11], так и в импульсном [8, 9] режимах освещения. Названный эффект состоит в формировании на поверхности наноболочек горячей зоны обрубевидной формы в плоскости, ортогональной вектору поляризации облучающего света.

Подробно анализируется влияние поляризации облучающего света на интенсивность его поглощения в наностержнях; моделируемых вытянутыми наносфероидами, см. рис.

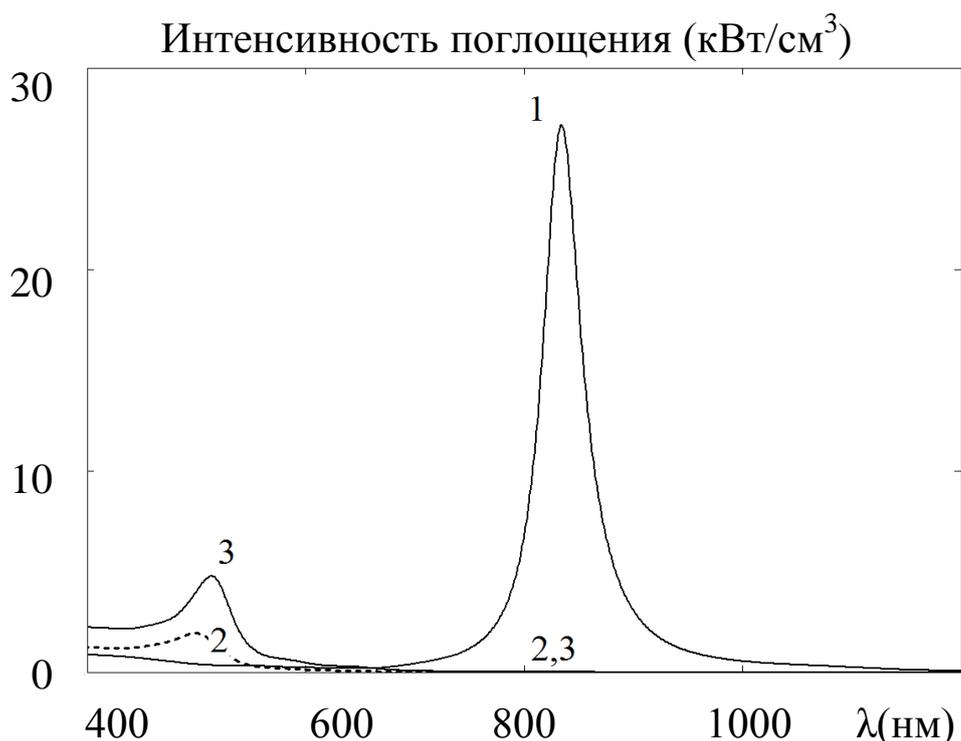


Рис. Спектральная зависимость поглощения облучающего света интенсивности 1 мВт/см^2 в золотых наностержнях, моделируемых вытянутыми наносфероидами с отношением осей 5/1 (кривые 1, 2) и в золотом нанополлимере (3) в рамках квазиэлектростатического приближения.

Кривая 1(2) получена при ориентации вектора поляризации поля параллельно (перпендикулярно) большей оси наносфероида. Для кривых 2 и 3 использован масштабный коэффициент $\times 5$.

Рис. демонстрирует ярко выраженную поляризационную зависимость интенсивности поглощения излучения в наносфероиде, что можно считать одной из возможных причин, объясняющих влияние ориентации наностержней на результаты экспериментов работы [4].

Далее, максимум поглощения наносфероида (кривая 1, $\lambda=835\text{nm}$) равен 27.2 кВт/см^3 , тогда как в этой области поглощение наносфера составляет всего $4.8 \times 10^{-3} \text{ кВт/см}^3$, т.е. оказывается пренебрежимо малым. В частности, отметим, что по завершении короткого облучающего импульса (пикосекундного масштаба) таким же по порядку величины окажется и соотношение температур, фотоиндуцированных в рассматриваемых наночастицах. Вышесказанное позволяет объяснить экспериментально наблюдавшуюся трансформацию формы облучаемых наночастиц от звездно-подобной [2] к шаровидной как результат преимущественного оплавления лучей «нанозвезд».

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

Литература

1. V. V. Tuchin, *Tissue Optics: Light Scattering Methods and Instruments for Medical Diagnosis*, 3rd ed., PM 254, SPIE Press, Bellingham, WA (2015).
2. O. Bibikova et al, “Optical properties of plasmon-resonant bare and silica-coated nanostars used for cell imaging,” *Journal of Biomedical Optics*, 20, 076017-1-11 (2015).
3. L.M. Maestro et al, “Quantum Dot Thermometry Evaluation of Geometry Dependent Heating Efficiency in Gold Nanoparticles,” *Langmuir*, 30, 1650–1658 (2014).
4. R. Palankar et al, “Nanoplasmonically-Induced Defects in Lipid Membrane Monitored by Ion Current: Transient Nanopores versus Membrane Rupture,” *Nano Letters*, 14, 4273–4279 (2014).
5. A.M. Kern and O.J.F. Martin “Excitation and reemission of molecules near realistic plasmonic nanostructures,” *Nano Letters*, 11, 482–487 (2011).
6. William B.J. Zimmerman, *Multiphysics Modeling with Finite Element Methods* (World Scientific Publishing Company, 2006).
7. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, “К проблеме управления локальной гипертермией биоткани: многомасштабное моделирование воздействия импульсного лазерного излучения на

среду с внедренными наноразмерными частицами,” Квант. электроника, 40, 1081-1088 (2011).

8. Yu.A. Avetisyan, A. N. Yakunin, and V. V. Tuchin, “Novel thermal effect at nanoshell heating by pulsed laser irradiation: hoop-shaped hot zone,” Journal of Biophotonics, 5, 734–744 (2012).

9. Y. A. Avetisyan, A. N. Yakunin, and V. V. Tuchin, “Thermal energy transfer by plasmon-resonant composite nanoparticles at pulse laser irradiation,” Appl. Opt. 51 (10), C88–C94 (2012).

10. A.N. Yakunin, Yu.A. Avetisyan, V.V. Tuchin, “Quantification of laser local hyperthermia induced by gold plasmonic nanoparticles,” Journal of Biomedical Optics 20, 051030-1-9 (2015).

11. J. Zhu, Z. Sun, J.-J. Li, and J.-W. Zhao “Local temperature pattern in plasmonic gold nanoshell: tuning the heat generation,” European Physical Journal B, 78, 311–314 (2010).

Abstract. The effect of polarization state of light on the light-induced temperature fields of plasmon resonant nanoparticles of various structures and forms is considered

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДОПИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ МЕТАБОРАТА МЕДИ $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{O}_4$

К.Н. Болдырев^{1*}, А.Д. Молчанова¹, Е.М. Мошкина²

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

²*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Россия,
Красноярск, Академгородок, д.50*

³*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Россия,
194021, С. Петербург, ул. Политехническая, д.26*

**kn.boldyrev@gmail.com*

В последние годы большое внимание уделяется изучению магнитных материалов со сложной кристаллической и магнитной структурой. Одним из наиболее ярких представителей таких соединений является метаборат меди CuV_2O_4 . Кристаллическая ячейка этого соединения имеет две разные позиции ($4b$ и $8d$ с симметриями S_4 и C_2 , соответственно) для магнитного иона Cu^{2+} (спин $1/2$). В обеих позициях атомы меди имеют квадратную координацию, такую же, как и в высокотемпературных сверхпроводниках. Магнитная подсистема меди $4b$ магнитноупорядочивается при температуре $T_N = 21$ К, а затем претерпевает изменения при температурах 8.5 К и 7.9 К [1], в то время как квазиодномерная подсистема меди $8d$ остается частично неупорядоченной даже при самых низких температурах. Конкуренция различных обменных взаимодействий внутри и между магнитными подсистемами, а также геометрические фрустрации обменов приводят к сложной фазовой диаграмме CuV_2O_4 , с различными магнитными структурами и многочисленными спонтанными и индуцированными полем фазовыми переходами. Метаборат меди обладает необычными оптическими свойствами. Недавние исследования электронных спектров поглощения CuV_2O_4 выявили узкие бесфононные линии (БФЛ) для всех переходов расщепленных в кристаллическом поле $3d$ -состояний ионов Cu^{2+} [2]. Недавно было сообщено о наблюдении кругового дихроизма в CuV_2O_4 , который меняет знак с изменением направления приложенного магнитного поля [3].

Таким образом, казалось возможным изменить хиральность кристалла внешним магнитным полем. Это исследование привело к ожесточенным спорам в научном сообществе и вызвало ряд комментариев и ответов на них (например, см. [4]). Тем не менее, все участники этой дискуссии остались при своих мнениях. Нам удалось показать, что сигнал дихроизма, наблюдаемый в работе [3], был связан не с круговым, а с линейным антиферромагнитным дихроизмом, микроскопическое происхождение которого заключалось в Давыдовском магнитном расщеплении [1].

Настоящая работа посвящена изучению магнитных фазовых переходов в метаборате меди, легированного марганцем $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2\text{O}_4$. Предполагалось, что легирование марганцем может привести к новым интересным магнитным эффектам. Измерения проводились как без приложения магнитного поля, так и в поле. В данном соединении, как и в случае CuB_2O_4 , наблюдался линейный антиферромагнитный дихроизм, связанный с магнитным Давыдовским расщеплением, но характер магнитных переходов отличался от таковых для нелегированного метабората меди. Данное исследование позволило пролить свет на магнитную фазовую диаграмму метабората меди, легированного марганцем $\text{Cu}_{1-x}\text{Mn}_x\text{B}_2\text{O}_4$.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-32-20613 и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-3521-2015.2).

Литература

1. K.N. Boldyrev, R.V. Pisarev et al., Phys. Rev. Lett. **114**, 247210(5) (2015).
2. R. Pisarev, A. Kalashnikova et al., Phys. Rev. B, **84**, 075160(11) (2011).
3. M. Saito, K. Ishikawa, K. Taniguchi, T. Arima, Phys. Rev. Lett., **101**, 117402(4) (2008).
4. S.W. Lovesey, U. Staub, J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 142201(5) (2009).

СПЕКТРОСКОПИЯ НОВОГО ГЕРМАНИЕВОГО ОПТИЧЕСКОГО ЦЕНТРА В МИКРО- И НАНОАЛМАЗАХ

К.Н. Болдырев^{1*}, Е.А. Екимов², С.Г. Ляпин²

¹*Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия,
108840, Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5*

²*Институт физики высоких давлений Российской академии наук,
Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, Калужское ш.,
д.14*kn.boldyrev@gmail.com*

В течение последнего десятилетия, центры окраски в алмазе стали объектом очень пристального изучения в контексте их возможного использования в качестве люминесцентных маркеров в биологии, для измерения слабых магнитных полей с высоким пространственным разрешением и, самое главное, как трехуровневых λ -систем и эмиттеров одиночных фотонов для квантовой обработки информации и связи. В частности, была показана возможность использования центров типа азот-вакансия (NV), кремний-вакансия (SiV), центров, связанных с Cr и Ni (NE8) как эмиттеров одиночных фотонов. Поиск и изучение новых люминесцентных центров окраски в алмазе имеет большое значение не только для расширения спектрального диапазона излучателей одиночных фотонов, но также для понимания взаимосвязи между структурой, схемой уровней энергии и люминесцентными свойствами центров окраски в алмазе.

Ранее, в работе [1] впервые проведены исследования алмазов, в которых были созданы центры германия методами ионной имплантации и CVD, и где была показана возможность использования этих центров как эмиттеров одиночных фотонов. Однако авторами не была доказана природа центра окраски. В настоящей работе мы создали такие центры другим методом, с применением технологии синтеза алмазов с применением высоких давлений и температур (НРНТ). Были получены микро- и наноалмазы очень высокого качества, что позволило наблюдать линии, существенно более узкие, чем в работе [1]. Это также позволило обнаружить тонкую структуру линии при низких температурах, и определить расщепления основного и

возбужденного состояний [2], что чрезвычайно важно для понимания природы центра и для применений в квантовых системах. Нами были проведены исследования с различным изотопическим замещением германия, а именно, с изотопами ^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge и ^{76}Ge . По изотопическому смещению линий мы показали, что линия люминесценции 602 нм однозначно относится к центру GeV, а линия 615 нм относится к локальной колебательной моде этого центра [2]. Была проведена оценка концентрации центров GeV в алмазе, которая показала их высокую квантовую эффективность. Кроме того, было установлено, что ширина линии люминесценции не зависела от размера полученных кристаллов. Таким образом, еще одним важным применением центров GeV является возможность использования их как биомаркеров в медицине.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Гранты № 15-02-05603 и 13-02-01091), программ ОФН РАН и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-3521-2015.2).

Литература

1. T. Iwasaki, F. Ishibashi, Y. Miyamoto, Y. Doi, S. Kobayashi, T. Miyazaki, K. Tahara, K. D. Jahnke, L. J. Rogers, B. Naydenov, F. Jelezko, S. Yamasaki, S. Nagamachi, T. Inubushi, N. Mizuochi, M. Hatano, *Scientific Report* **5**, 12882 (2015).
2. E. A. Ekimov, S. G. Lyapin, K. N. Boldyrev, M. V. Kondrin, R. Khmel'nitskiy, V. A. Gavva, T. V. Kotereva, M. N. Popova, *Письма в ЖЭТФ*, **102** (11), 811 (2015).

СПИНОВАЯ ДИНАМИКА $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ В СИЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ THz-СПЕКТРОСКОПИИ

К.Н. Болдырев^{1*}, А.Д. Молчанова¹, Д. Kamenskiy²,
Р.В. Писарев³

¹*Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия,
108840, Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5*

²*High Field Magnet Laboratory, Radboud University, The
Netherlands, 6525, Nijmegen, Comeniuslaan 4*³*Физико-технический
институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Россия, 194021, С. Петербург,
ул. Политехническая, д.26*

**kn.boldyrev@gmail.com*

Ортоборат никеля $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ кристаллизуется в орторомбической системе (пр. гр. $R\bar{3}m$ (#58), точечная группа симметрии mmm ($D2h$)) и обладает структурой природного минерала котоита. Ионы Ni^{2+} локализуются внутри кислородных октаэдров $[\text{NiO}_6]$ и занимают две различные позиции ($2a$ и $4f$), формируя две магнитные подсистемы. Обе подсистемы никеля испытывают магнитное упорядочение при температуре $T_N = 46\text{K}$ [1]. Вычисление обменных интегралов [1] в рамках простой косвенной модели взаимодействия показало конкуренцию между ферромагнитными и антиферромагнитными обменными взаимодействиями. Наличие этой конкуренции, а также фрустрированных магнитных взаимодействий приводит к появлению интересных магнитных особенностей и фазовых переходов. Ранее [2, 3], по исследованию нейтронного рассеяния в $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ и изоструктурном соединении $\text{Co}_3(\text{VO}_3)_2$, были обнаружено удвоение периода магнитной решётки вдоль двух кристаллографических направлений. Однако в последней работе [4], посвященной исследованию динамики решетки $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$, было показано, что кроме антиферромагнитного упорядочения, при той же температуре T_N наблюдается структурный фазовый переход, связанный с удвоением уже кристаллической ячейки данного соединения, что проявлялось в «складывании» зоны

Бриллюэна и появлению в спектре фононных линий, соответствующих краю зоны.

В данной работе представлено исследование спектров пропускания поляризованного терагерцового излучения ($10 - 60 \text{ см}^{-1}$) через монокристалл $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ в широком диапазоне температур ($1.5 - 300 \text{ К}$) с приложением сильных постоянных магнитных полей (напряженностью до 32 Т). В нулевом магнитном поле ниже температуры T_N наблюдался ряд особенностей с энергиями $17, 26$ и 41 см^{-1} , которые были интерпретированы как одномагнотные возбуждения. Эти возбуждения имели яркие поляризационные и температурные зависимости, что подтверждает сильно анизотропную природу спиновых возбуждений.

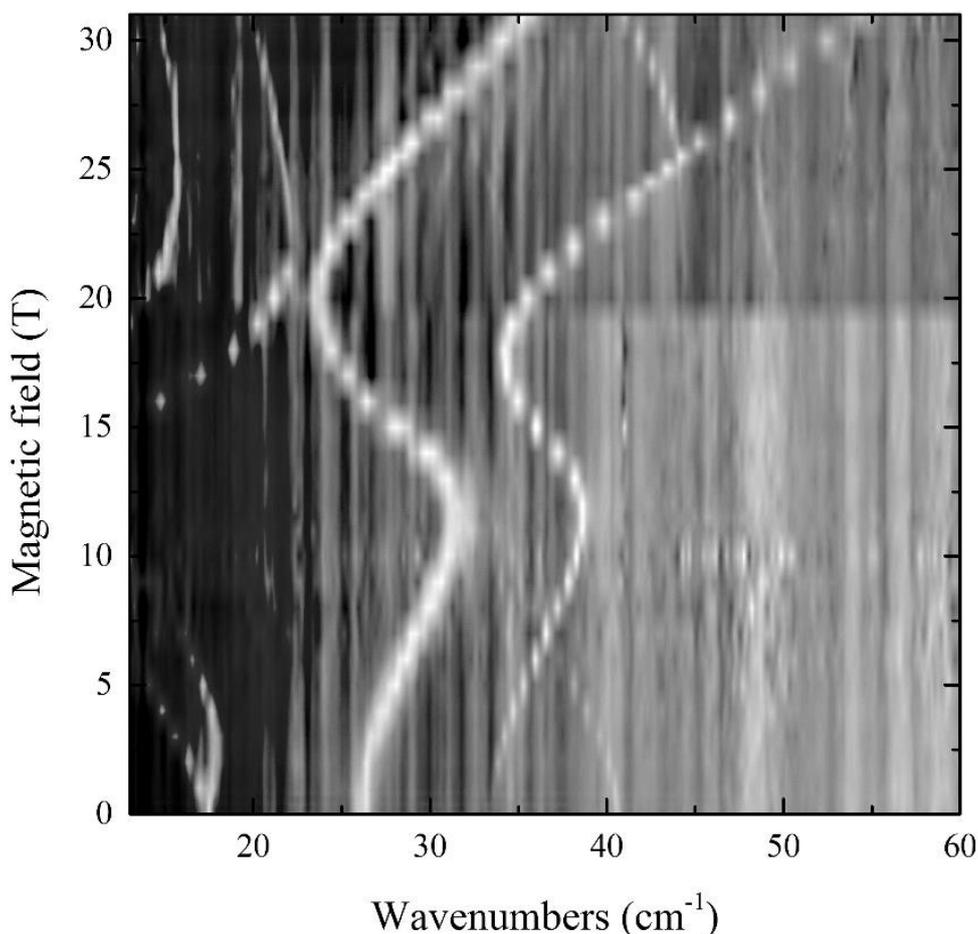


Рис. 1. Зависимость терагерцового спектра пропускания монокристалла $\text{Ni}_3(\text{VO}_3)_2$ от приложенного внешнего магнитного поля при температуре 1.5 К (глубиной цвета показана интенсивность поглощения)

Приложение внешнего магнитного поля (см. рис. 1) показало, что также наблюдается слабое магнитное возбуждение с энергией 38 см^{-1} , а магнитное возбуждение с энергией 17 см^{-1} является двукратно вырожденным по магнитному полю. Кроме того, частоты наблюдаемых магнитных возбуждений сильно меняются в поле, и их поведение имеет нелинейный характер в зависимости от величины поля. Данное наблюдение указывает на взаимодействие магнитных мод друг с другом (спин-спиновое взаимодействие). Кроме того, в сильных магнитных полях ($>10 \text{ Т}$) наблюдается характерное поведение магнитных мод, возможно указывающее на фазовый переход типа «спин-флоп».

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-12-10456 (Р.В.М.), РФФИ №15-32-20613 (К.Н.Б., А.Д.М.) и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-3521-2015.2).

Литература

1. L.N. Bezmaternykh, S.N. Sofronova, N.V. Volkov, et al. Phys. Stat. Solidi B. **249**, 1628 (2012).
2. R. E. Newnham M. J. Redman, P. Santoro. Z. Kristallogr., **121**, 418 (1965).
3. R. E. Newnham, R. P. Santoro, P. F. Seal, G. R. Sallings. Phys. Status Solidi, **16**, K17 (1966).
4. R. V. Pisarev, M. A. Prosnikov, V. Yu. Davydov, A. N. Smirnov, E. M. Roginskii, K. N. Boldyrev, A. D. Molchanova, M. N. Popova, M. B. Smirnov, V. Yu. Kazimirov, Phys. Rev. B, **93**, 134306 (2016).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$

Д.А. Ерофеев^{1,2}, Е.П. Чукалина²

¹ *Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 142190*

г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5

² *Московский Физико-Технический Институт,*

141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский

пер., д.9

kinson@mail.ru

Соединение $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ является представителем семейства боратов $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$) со структурой хантита (пространственная группа симметрии $R32$), отнесенных к новому классу мультиферроиков. Изучение магнитных, магнитоэлектрических, магнитоупругих и оптических свойств мультиферроиков интересно с точки зрения возможных применений в спинтронике и оптоэлектронике. Кроме того, не до конца ясны механизмы возникновения магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в ферроборатах $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Спектроскопическое исследование этих соединений и последующий расчет по теории кристаллического поля будут способствовать построению более полной теории МЭ эффекта, что впоследствии может облегчить поиск и производство подходящих для практического применения соединений.

Методами дифференциального термического анализа порошковых образцов $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ был обнаружен структурный фазовый переход при температуре 420 К [1]. Исследование спектров комбинационного рассеяния света в монокристаллах $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [2, 3] показало наличие структурного фазового перехода $R32 \rightarrow P3_121$ при температуре $T_c \approx 366$ К. Исследования монокристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4\text{-Er}$ (1 ат. %) по спектрам крамерсовского иона Er^{3+} позволили зарегистрировать магнитное упорядочение при $T < T_N = 38$ К в легкоплоскостную магнитную структуру (спины ионов железа ориентированы параллельно плоскости ab кристалла) [4]. Эксперименты по рассеянию

нейтронов [5] подтвердили данные работы [4] и, кроме того, зафиксировали скачок интенсивностей брэгговских пиков при $T_R = 5$ К, соответствующий спин-переориентационному фазовому переходу. При этом магнитные моменты ионов железа M_{Fe} переориентируются вдоль кристаллографической оси c в легкоосную магнитную структуру [5]. Магнитные, магнитоэлектрические и магнитоупругие свойства монокристаллов $HoFe_3(VO_3)_4$ были исследованы по полевым зависимостям намагниченности и электрической поляризации, что позволило обнаружить существенный МЭ эффект: индуцированная электрическая поляризация достигает величин 200 (Н//а) – 300 (Н//b) мкКл/м² в магнитных полях более 100 кЭ [6]. Авторы [6] предположили, что магнитные и магнитоэлектрические свойства РЗ ферроборатов существенно образом зависят от электронной структуры РЗ ионов. Изучение энергетической схемы уровней иона Ho^{3+} в $HoFe_3(VO_3)_4$ до настоящего времени не проводилось.

Цель настоящей работы, являющейся продолжением начатого нами спектроскопического исследования фазовых переходов в $HoFe_3(VO_3)_4$ [7], состоит в построении прецизионной схемы штарковских уровней иона Ho^{3+} из анализа широкодиапазонных спектров поглощения в области $f-f$ переходов в парамагнитном и двух магнитоупорядоченных состояниях кристалла $HoFe_3(VO_3)_4$.

Прозрачные зеленые монокристаллы хорошего оптического качества были выращены из раствора в расплаве на основе $Bi_2Mo_3O_{12}$ в Институте Физики им. Л.В.Киренского, г. Красноярск. Спектры пропускания ориентированных образцов $HoFe_3(VO_3)_4$ были зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR в спектральной области 15 – 22000 см⁻¹, в диапазонах температур 1.7 - 300 К с использованием криостата замкнутого цикла Cryomech ST403 и заливного гелиевого криостата производства Киевского СКТБ, а в области 300 – 423 К при помощи специальной нагревательной приставки. Измерения проводились в неполяризованном свете на пластинках с нормалью, параллельной оси c ($k||c$, $E, H \perp c$ — σ -поляризация) и в линейно поляризованном свете на образцах, плоскость которых содержит ось c ($k \perp c$) в двух возможных конфигурациях: $E||c$ — π -

поляризация, и $E \perp c$ — σ -поляризация. Для повышения отношения сигнал/шум при регистрации спектров в области $16000\text{--}23000\text{ см}^{-1}$ использовался сине-зеленый светофильтр СЗС-21.

На температурных зависимостях характеристик спектральных линий наблюдаются скачкообразные изменения при $T_c = 360\text{ К}$, характерные для фазового перехода первого рода. Разница со значением температуры $T_c = 420\text{ К}$, полученным в работе [1], может быть объяснена наличием примесей молибдена и висмута, вошедших в кристалл в процессе роста из флюса $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [8]. Температурные зависимости положений спектральных линий демонстрируют характерную для фазового перехода второго рода точку перегиба при $T_N = 39\text{ К}$, соответствующую температуре магнитного упорядочения. Характер этих зависимостей хорошо согласуется с характером температурной зависимости величины магнитного момента ионов железа [5] в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$, что говорит о доминирующем вкладе Ho-Fe взаимодействий в эффективное поле. Спин-переориентационный переход хорошо виден по скачкообразному изменению спектральных характеристик линий, соответствующих переходам в ионах Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ при $T_R = 4.7\text{ К}$.

Нами была проведена идентификация чрезвычайно сложных спектров поглощения ионов Ho^{3+} в $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Ион Ho^{3+} является некрамерсовским, поэтому в тригональном кристаллическом поле симметрии $R32$ мультиплеты $^{2S+1}L_J$ иона Ho^{3+} расщепляются, в общем случае, на $2J+1$ штарковских уровней. Каждый из штарковских уровней преобразуется по неприводимым представлениям Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 точечной группы симметрии D_3 . Представления Γ_1 и Γ_2 соответствуют синглетным уровням, Γ_3 — дублетным. При понижении температуры до $T_c = 360\text{ К}$ пространственная симметрия кристалла понижается до $R3_121$, точечная группа симметрии положения иона Ho^{3+} становится C_2 . При этом дублетные Γ_3 -уровни расщепляются на два синглетных: один Γ_1 и один Γ_2 , что приводит к усложнению спектра. Вследствие близкого расположения штарковских уровней и богатой структуры мультиплетов, особенно основного мультиплета 5I_8 (17 штарковских уровней), построение

энергетической схемы уровней иона Ho^{3+} в парамагнитном состоянии проводилось на основании анализа всей совокупности полученных температурно-поляризационных зависимостей спектров поглощения $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Значения энергий 13 штарковских уровней основного мультиплета были определены из анализа температурных зависимостей интенсивностей соответствующих спектральных линий в области температур 5-150 К. При $T > 150$ К уширение спектральных линий становится существенным. Оставшиеся 4 штарковских уровня мультиплета $^5\text{I}_8$ были выявлены по кооперативным спутникам, наблюдаемым в спектре поглощения толстого образца $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$. По температурным зависимостям спектров поглощения иона Ho^{3+} были изучены три известных фазовых перехода в мультиферроике $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Интересной особенностью является то, что спин-переориентационный переход первого рода при $T_R = 4.7$ К сопровождается резким «расщеплением» близко расположенных спектральных линий. Так, величина «расщепления» компонент линии $\sim 8650 \text{ см}^{-1}$ при $T < T_R$ достигает 9 см^{-1} , в то время как при $T < T_N$ они «расщеплены» незначительно $\sim 2 \text{ см}^{-1}$. Вероятно, мы наблюдаем резкое изменение «расщепления» двух близких штарковских уровней Γ_1 и Γ_2 , произошедших из Γ_3 дублета при структурном фазовом переходе. В результате анализа полученных спектроскопических данных нами построена схема штарковских уровней основного и 12 возбужденных мультиплетов иона Ho^{3+} в парамагнитном ($T > T_N$) и двух магнитоупорядоченных состояниях ($T < T_N$ и $T < T_R$) монокристалла $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Полученные данные важны для расчёта по теории кристаллического поля и дальнейшего объяснения магнитных и МЭ свойств $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$.

Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда №14-12-01033.

Литература.

1. Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, et al., J. Solid State Chem., 172, p. 438, 2003
2. Зиненко В.И., Павловский М.С., Крылов А.С., и др., ЖЭТФ, т. 144. № 6(12), с. 1174, 2013

3. Krylov A.S., Sofronova S.N., Gudim I.A., Vtyurin A.N., Solid State Comm.. v. 174, p. 26, 2013
4. T.N. Stanislavchuk, E.P. Chukalina, M.N. Popova, et al., Phys. Lett. A, 368, p. 408, 2007
5. C. Ritter, A. Vorotynov, A. Pankrats, et al., J. Phys.: Condens. Matter, 20, p. 365209, 2008
6. А.М. Кадомцева, Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф.. ЖЭТФ, т. 141, вып. 5, с. 930, 2012
7. Д.А. Ерофеев, Е.П. Чукалина, Л.Н. Безматерных, и др., Оптика и спектроскопия, т. 120, № 4, с. 59-66, 2016
8. M.N. Popova, K.N. Boldyrev, P.O. Petit, et al., J.Phys.: Condens. Matter, 20, p. 455210, 2008

Abstract. We present the results of spectroscopic study of $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic in the region of the f-f transitions in Ho^{3+} ions by means of high-resolution Fourier-spectroscopy. The study of temperature-dependent absorption spectra allowed us to identify three phase transitions: a first-order structural phase transition at $T_c = 360$ K, a second-order magnetic ordering at $T_N = 39$ K, and a first-order spin-reorientation transition at $T_R = 4.7$ K. Moreover, we identified the crystal-field levels of Ho^{3+} ion in $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ and built a table of the levels energies in paramagnetic and both magnetic-ordered states of the crystal. The acquired data is essential for crystal field theory calculations and further explanation of the nature of magnetic and magnetoelectric phenomena.

STRONG PLASMONIC EFFECTS IN NONLINEAR QUANTUM OPTICS: GENERATION OF ENTANGLED PHOTONS

V. Hizhnyakov, A. Loot

*Institute of Physics, University of Tartu, Ostwald str. 1, 50411 Tartu,
Estonia*

E-mail: hizh@ut.ee

Abstract: Non-perturbative theory of a nonlinear quantum effect - spontaneous down-conversion of surface plasmon polaritons is presented. We have found that for excitation power \sim kW the process is resonantly enhanced. At the stronger excitation the yield of the process rapidly decreases. Obtained results may help one to construct miniature devices serving as an efficient sources of entangled photons, which may be used for quantum communication.

1. Introduction

Usually in nonlinear optics the perturbation theory is used for the description of the interaction of the laser light with matter. This theory is applicable as far as the excitation field E remains weaker than the atomic field $E_a \sim 10^{10}$ V/m. For more forceful excitation the optical breakdown can easily take place which essentially complicates the study of the strong-field effect in nonlinear optics. However, surface plasmon polaritons (SPPs) at metal dielectric interfaces bring here a new situation: due to the field enhancement of SPPs the characteristic limiting field for the perturbation theory may be in this case many orders of magnitude less than E_a . As a result, the perturbation theory may not work for SPPs already for a rather moderate excitation, much weaker than the excitations that may cause the optical breakdown. Therefore, one can readily meet the experimental conditions when the non-perturbative theory is required.

In this communication we present such a non-perturbative theory for the spontaneous down conversion (SDC) at a metal-dielectric interface. This process can take place due to existence of the zero-point fluctuations of the electromagnetic excitations in crystals which have a nonzero second-order susceptibility tensor $\chi^{(2)}$. It is of a remarkable interest from the practical point of view because the

generated photon pairs are in the entangled state and they may be used in quantum communication. At usual conditions the quantum yield of SDC is in the order of 10^{-12} or less, i.e. the process has extremely low probability. However, at a metal-dielectric interface due to the field enhancement of SPPs one may expect to get larger yield [1].

2. Theory

We consider the SDC of SPPs at a metal-dielectric interface; the scheme of the setup of the corresponding experiment is presented in Fig. 1. We use the nonlinear polarization operator $\hat{P}^{NL}(t) \cong 2\varepsilon_0\chi^{(2)}E_0(\vec{r},t)\hat{E}_1(\vec{r},t)$, where $E_0(\vec{r},t) = E_0(\vec{r})e^{i\omega_0 t}$ is the classical monochromatic laser field with the frequency ω_0 , $\hat{E}_1(\vec{r},t)$ is the operator of the electric field of the second created quanta of the SPP, $\chi^{(2)} \equiv \chi_0^{(2)}\eta\eta'$ is the working component of the second-order nonlinear susceptibility of the dielectric, η and η' are the field enhancement factors for the created SPP quanta. Expanding the field operator into the series $\hat{E}(\vec{r},t) = \sum_{\vec{k}} \omega_k \hat{A}_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k}\vec{r}}$, we get the equation

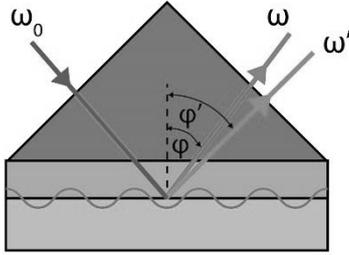


Fig. 1. The schematic of the setup for the SDC of SPPs

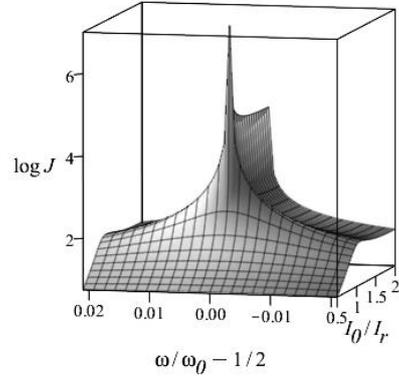


Fig 2. The dependence of the SPPs emission rate on the normalized frequency ω/ω_0 and excitation intensity I_0/I_r

$$\hat{A}_{\vec{k}}(t) \approx \hat{A}_{\vec{k}}^{(0)}(t) + \nu \int_{-\infty}^t \sin(\omega_k(t-t')) \cos(\omega_0 t') \sum_{\vec{k}'} \omega_{k'} \Phi_{\vec{k},\vec{k}'} \hat{A}_{\vec{k}'}(t') dt', \quad (1)$$

where $\hat{A}_{\vec{k}}^{(0)}(t)$ is the operator without excitation, ω_k is the frequency of SPP with the wave vector \vec{k} , $\Phi_{\vec{k},\vec{k}'} = (1/S) \int dS e^{-i(\vec{k}+\vec{k}')\vec{r}} E_0(\vec{r})$,

$\nu = 2\omega_k n^{-2} \chi^{(2)}$. We suppose that the excitation is done by a Gaussian-like beam giving $E_0(\vec{r}) = E_0 e^{i\vec{k}_0 \vec{r} - r^2/2r_0^2}$, where r_0 is the size of the excited area. The rate of the creation SPP quanta is given by

$$\dot{N}_{\vec{k}} = \left(2\omega_k n^2 / \hbar\right) e^{-i\omega_k \tau} d \langle 0 | \hat{A}_{\vec{k}}(t + \tau) \hat{A}_{\vec{k}}(t) | 0 \rangle / dt, t \rightarrow \infty \quad (2)$$

For $\vec{k}_0 = 2\vec{k}_{\omega_0/2}$ the rate of emission in φ direction the relation equals

$$\dot{N}_{\varphi}(\omega) = \dot{N}_{\varphi}^{(0)}(\omega) / \left| 1 - |\nu_{\varphi}|^2 G(\omega) G^*(\omega_0 - \omega) \right|^2, \quad (3)$$

where $G(\omega) = 2^{-1} \left(1 + \Omega^{-2} (\ln(\Omega - 1) + i\pi) \right)$, $\Omega = \omega_0 / \omega$, $N_{\varphi}^{(0)}(\omega)$ is the rate in the weak excitation limit, $\nu_{1\varphi} = \pi\nu_1 = 4\pi\nu\Lambda e^{-\Lambda^2 \varphi^4}$, $\Lambda = \pi r_0 / \lambda_0$. For small ν_{φ} the rate linearly increases with $\nu_{\varphi}^2 \propto I_0$ giving constant yield. However, for $\nu_{\varphi} = \nu_r = 1.3$ the rate is resonantly enhanced, see Fig. 2. The excitation power corresponding to ν_r is given by

$$W_r = \pi r_0^2 I_r = \nu_r^2 n^4 \lambda_0^2 / 64\pi^3 Z_0 \eta_0^2 \eta^4 \left| \chi^{(2)} \right|^2. \quad (4)$$

For $\chi^{(2)} \sim 1$ pm/V and $\eta = \eta' = 25$ (the characteristic value of the field enhancement in the case of 60 nm silver film for $\lambda = 2\lambda_0 = 800$ nm) one gets the resonant excitation power $W_r \sim 1$ kW. For very strong excitation $W \sim W_r$ the yield of emission decreases as I_0^{-2} . This means that for the large intensity of the excitation the SDC of SPPs practically disappears. Such unexpected dependence of SDC on the excitation power has a clear physical explanation: in this case the laser field perturbs SPPs so rapidly that the zero-point fluctuations of SPPs cannot follow the change of the field. Note that analogous effect was predicted earlier [2] and observed [3] for two-phonon decay of a local vibration; analogous resonant enhancement was also predicted for dynamical Casimir effect – two-photon emission in a resonator caused by the variation of the optical length in time [4,5].

3. Conclusions

We have shown that spontaneous SDC may be strongly enhanced if to use a properly prepared metal dielectric interface. Two factors lead to the enhancement: 1) amplification of the electric field at the

interface (discussed in [2,3]), 2) resonant enhancement of the SDC process when the change of the energy of the SPP quantum due its interaction with the laser light becomes comparable with its energy. For usual parameters this enhancement should take place for the excitation power \sim kW. Using both these enhancement effects together one may allow to enlarge the yield of SDC many orders of magnitude. As a result, it may be possible to construct miniature devices serving as an efficient sources of entangled photons, which may be used for quantum communication. One also may expect that the non-perturbative theory of SDC presented here may be extended also for the non-perturbative description of other nonlinear optical processes, e.g. such as four-wave mixing, two-photon super-radiance, surface enhanced Raman scattering.

Acknowledgements. The research was supported by the Estonian research project IUT2-27.

References

1. A. Loot and V. Hizhnyakov, “Enhanced spontaneous parametric down-conversion in a metal dielectric interface,” IEEE, vol. 7342484, pp. 451–453, 2015.
2. V. Hizhnyakov, “Relaxation jumps of strong vibration”, *Phys. Rev. B* 53, 13981 (1996).
3. M. Selg, V. Hizhnyakov, R. Kink, and J. Maksimov, “Stationary and time-resolved Hot Luminescence of Self-Trapped Excitons in Rare Gas Crystals”, *J. Low Temp. Physics*, 122, 241-248 (2001).
4. V. Hizhnyakov, H. Kaasik, “Dynamical Casimir effect: quantum emission of a medium with time-dependent refractive index”, IEEE Conference Proceedings: Northern Optics 2006.
5. V. Hizhnyakov, A. Loot, S. Azizabadi, “Dynamical Casimir effect for surface plasmon polaritons”, *Phys. Lett. A* 379, 501–505 (2015).

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ 2D ФРУСТРИРОВАННЫХ МАГНЕТИКОВ $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ ($R = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$): РОЛЬ ОДНОИОННОЙ АНИЗОТРОПИИ РЗ ИОНА В УСТАНОВЛЕНИИ МАГНИТНОГО ПОРЯДКА

С.А. Климин

*Институт спектроскопии РАН, Россия,
108840 Москва, Троицк, ул. Физическая, 5
klinin@isan.troitsk.ru

Соединения $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ (R – редкая земля) являются синтезированными в лаборатории изоструктурными аналогами [1] природного минерала францисита $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$, который был впервые обнаружен в породе лишь в 1987 г. [2] и в настоящее время привлекает внимание как модельный двумерный фрустрированный магнетик [3]. Медь, в качестве единственного в натуральном францисите магнитного иона, образует искаженные плоскости с гофрированной решеткой кагоме [1], см. рис. 1.

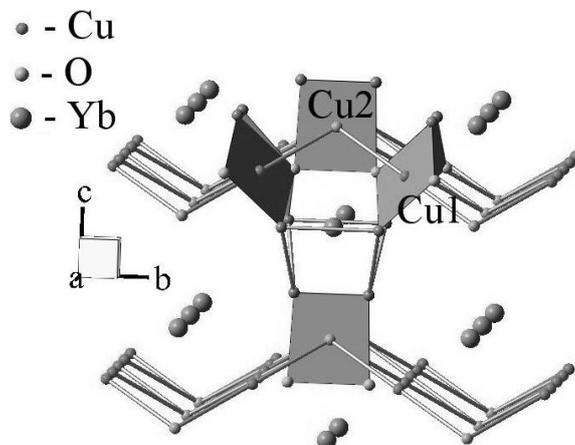


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры $\text{Cu}_3R(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$. Гофрированные слои меди, параллельные плоскости ab , и расположенные между плоскостями ионы иттербия. Рисунок сделан в программе «Balls and sticks» [4] с использованием структурных данных [1]

Магнитная система францисита, так же как и его изоструктурных аналогов (с заменой хлора на бром и иод), несмотря на низкую размерность и фрустрации, упорядочивается

в АФМ-фазу при низких температурах ($T_N = 27$ К для $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$). Причиной упорядочения, согласно выводам работы [3], является межплоскостное взаимодействие типа XY. Замена висмута на так же немагнитный иттрий приводит к небольшому повышению температуры Нееля ($T_N = 35$ К для $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$) [5], по-видимому, за счет изменения межплоскостного взаимодействия. Представляет интерес исследования магнитных свойств франциситов при замене висмута на магнитный редкоземельный (РЗ) ион, поскольку в таком кристалле появляется вторая магнитная подсистема. Исследования магнитных свойств $\text{Cu}_3\text{Sm}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [6] обнаружило, что, кроме АФМ упорядочения при температуре $T_N = 35$ К, кристалл испытывает спин-переориентационный переход при температуре $T_R = 9$ К. В данной работе представлено сравнительное исследование магнитных свойств трех РЗ франциситов при помощи оптической спектроскопии в ИК-области спектра. Были выбраны соединения с крамерсовскими ионами: $R = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$. Расщепления крамерсовских дублетов были использованы для исследования магнитных фазовых переходов.

Поликристаллические образцы РЗ франциситов, предварительно размельченные и смешанные с оптическим (optical grade) бромидом калия, были спрессованы в таблетки. Толщина эффективного слоя францисита в таблетках составляла порядка 10 мкм. Измерения спектров пропускания были произведены на фурье-спектрометре BRUKER IFS125HR. Охлаждение образца до низких температур осуществлялось в криостате замкнутого цикла CRYOMECH PT403.

В работе были исследованы f-f переходы РЗ ионов. На рис. 2 показаны изменения, происходящие в одном, выбранном для каждого соединения, переходе. Во всех соединениях наблюдаются расщепления спектральных линий при близких температурах ($T_N = 35$ К, 35.6 К и 37.5 К для $R = \text{Yb}, \text{Sm}$ и Er , соответственно). Расщепления спектральных линий обусловлены расщеплениями крамерсовских дублетов, что однозначно подтверждает установление магнитного порядка в кристаллах. Однако в кристаллах с самарием и иттербием наблюдаются

дополнительные особенности, связанные с изменением характера расщеплений при более низкой температуре вблизи 9 К.

В случае симметричного обмена Гейзенберговского типа расщепления крамерсовских дублетов описываются в рамках теории молекулярного поля следующими формулами:

$$\Delta = \sqrt{\sum_i (g_i B_{\text{eff}, i})^2}, \quad (1)$$

$$B_{\text{eff}} = \lambda m_{\text{Cu}}, \quad (2)$$

где g_i – компоненты магнитного g -фактора РЗ иона, $i = x, y, z$, $B_{\text{eff},i}$ – компоненты эффективного поля, λ – константа молекулярного поля, m_{Cu} – эффективный магнитный момент медной подсистемы. Формула (1) показывает, что расщепляться будут только те дублеты, у которых есть ненулевые компоненты g -фактора по направлению эффективного поля. Отметим, что магнитная структура медной подсистемы изучена для соединений $\text{Cu}_3\text{Bi}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Br}$ [3] и $\text{Cu}_3\text{Y}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ [5]. Анализ этих результатов предполагает, что эффективное магнитное поле, действующее на РЗ ион, имеет только ненулевую z -компоненту и, следовательно, $\Delta = g_z B_{\text{eff},z}$. Предполагая, что в изучаемых соединениях реализуется такая же магнитная структура, заключаем, что при упорядочении медной подсистемы вблизи температуры 35 К расщепляются только дублеты, имеющие ненулевую z -компоненту g -фактора.

С другой стороны, анализ температурного поведения расщеплений спектральных линий показывает, что основной дублет при упорядочении медной подсистемы расщепляется только у одного эрбия. Отсюда сразу следует, что z -компонента g -фактора основного состояния эрбия велика, в то время как у самария и иттербия $g_z = 0$. Именно g -фактор основного состояния является показателем одноионной магнитной анизотропии РЗ иона, которую задает кристаллическое поле. Таким образом, из анализа полученных спектров пропускания можно заключить, что одноионная магнитная анизотропия эрбия совпадает с анизотропией меди, которая создает эффективное поле, действующее на РЗ ион.

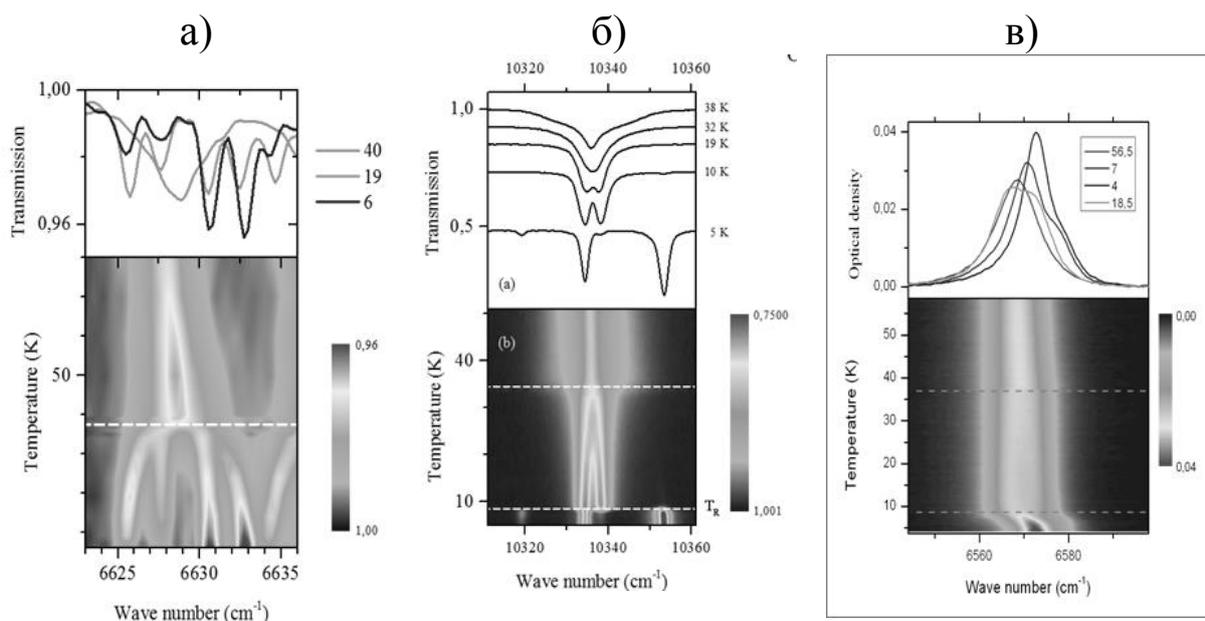


Рис. 2. Спектры пропускания $\text{Cu}_3\text{R}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ при различных температурах и карты интенсивностей для $R =$ а) Er, б) Yb, в) Sm. Для каждого соединения выбрана одна линия обусловленная электронным переходом РЗ иона.

При температуре 9 К как у самария, так и у иттербия расщепляется основной крамерсовский дублет, что возможно, согласно формуле (1) лишь в случае изменения эффективного поля за счет разворота магнитных моментов меди (спин-переориентационный магнитный переход). При этом, при температурах ниже 9 К, выигрыш по энергии за счет понижения энергии основного состояния редкой земли превышает проигрыш по энергии за счет переориентации меди.

Отметим, что расчет по теории кристаллического поля мог бы подтвердить сделанные в работе выводы об анизотропных свойствах обсуждаемых РЗ ионов в кристаллической структуре франциситов. Как результат данного исследования, получена схема штарковских уровней эрбия, самария и иттербия в исследованных соединениях, что является необходимой базой для проведения обсуждаемых расчетов.

Автор благодарит П.С. Бердоносова и В.А. Долгих за предоставленные поликристаллические образцы.

Литература

1. P.S. Berdonosov, V.A. Dolgikh, *Rus. J. Inorg. Chem.* 53, 1353 (2008).
2. A. Pring, B.M. Gatehouse and W.D. Birch, *Amer. Mineral.*, 75, 1421 (1990).
3. M. Pregelj, O. Zaharko, A. Günther, A. Loidl, V. Tsurkan, and S. Guerrero, *Phys. Rev. B* 86, 144409 (2012).
4. T. C. Ozawa; Sung J. Kang; *J. Appl. Cryst.* 37 (2004) 679. <http://toycrate.web.fc2.com/bs/>
5. K. V. Zakharov, E. A. Zvereva, P. S. Berdonosov, E. S. Kuznetsova, V. A. Dolgikh, L. Clark, C. Black, P. Lightfoot, W. Kockelmann, Z. V. Pchelkina, S. V. Streltsov, O. S. Volkova, and A. N. Vasiliev, *Phys. Rev. B* 90, 214417 (2014).
6. K.V. Zakharov, E.A. Zvereva, M.M. Markina, M.I. Stratan, E.S. Kuznetsova, S.F. Dunaev, P.S. Berdonosov, V. A. Dolgikh, A.V. Olenev, S.A. Klimin, L.S. Mazaev, M.A. Kashchenko, Md.A. Ahmed, A. Banerjee, S. Bandyopadhyay, A. Iqbal, B. Rahaman, T.Saha-Dasgupta, A. N. Vasiliev, *Phys. Rev. B* 94, 054401 (2016)

Abstract. Optical spectroscopic study of the RE crystals $\text{Cu}_3\text{R}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ ($R = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$) with a francisite-type structure is presented. Temperature-dependent spectra of three different Kramers ions are compared. Crystal-field energies of three RE ions are found. All the compounds undergo an AFM phase transition at T_N in the range 36-37.5 K due to the ordering of 2D frustrated copper planes. Sm and Yb compounds demonstrate spin-reorientational transitions at $T_R = 9$ K. The role of single-ion magnetic anisotropy of RE ions is discussed.

ОДМР ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ YAG С ПРИМЕСЬЮ Ce, Gd, Mn

**Н.Г. Романов¹, А.С. Гурин¹, Д.Д. Крамущенко¹, Ю.А. Успенская¹,
Е.В. Единач¹, Г.Р. Асатрян¹, А.Г. Бадалян¹, П.Г. Баранов¹,
В.М. Ханин², А.Г. Петросян³**

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург 194021, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург 195251, Россия

³ Институт физических исследований НАН РА, Аштарак-2 0203, Армения
e-mail: nikolai.romanov@mail.ioffe.ru

Кристаллы иттрий-алюминиевого граната (YAG), содержащие примеси Ce, Gd и Mn, широко используются в качестве люминофоров в белых светодиодах и сцинтилляторов в приборах медицинской диагностики и ядерной физики [1, 2]. Поэтому исследование микроструктуры люминесцирующих центров и спин-зависимых эффектов, влияющих на оптические свойства, представляет большой интерес.

В настоящей работе кристаллы YAG с примесью марганца, церия, а также церия и гадолиния исследуются методами ЭПР и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР).

Монокристаллы $Y_3Al_5O_{12}:Ce$, $Y_3Al_5O_{12}:Ce,Gd$ и $Y_3Al_5O_{12}:Mn$ выращивались методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава [3]. Концентрация примесных ионов составляла 0.1%. Измерения проводились на спектрометре ЭПР 3-см диапазона и ОДМР спектрометре 8-мм диапазона. Спектры ОДМР регистрировались при температуре 1.8 К по интенсивности фотолюминесценции, возбуждаемой лазером 405 нм.

По фотолюминесценции Ce^{3+} были зарегистрированы сигналы ОДМР Ce^{3+} и Gd^{3+} . На рис. 1 (а) приведена схема уровней ионов Ce^{3+} в YAG. В магнитном поле уровни основного состояния, которое может быть описано эффективным спином $S=1/2$, расщепляются, и из-за правил отбора поглощение циркулярно-поляризованного света происходит преимущественно с одного из уровней, как это показано на рисунке. Было обнаружено, что интенсивность люминесценции ионов Ce^{3+} увеличивается в магнитном поле при возбуждении светом с

поляризацией σ^+ и уменьшается при возбуждении светом σ^- (см. рис. 1 (b)). Это происходит вследствие бoльцмановского распределения населенностей уровней и позволяет селективно следить за населенностью уровней. Изменение населенностей при насыщении ЭПР-переходов Ce^{3+} и при кросс-релаксации Ce^{3+} и Gd^{3+} в кристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Gd}$ приводит к появлению резонансных сигналов, показанных на рис. 1 (b). Они соответствуют ЭПР в основном состоянии Ce^{3+} и Gd^{3+} .

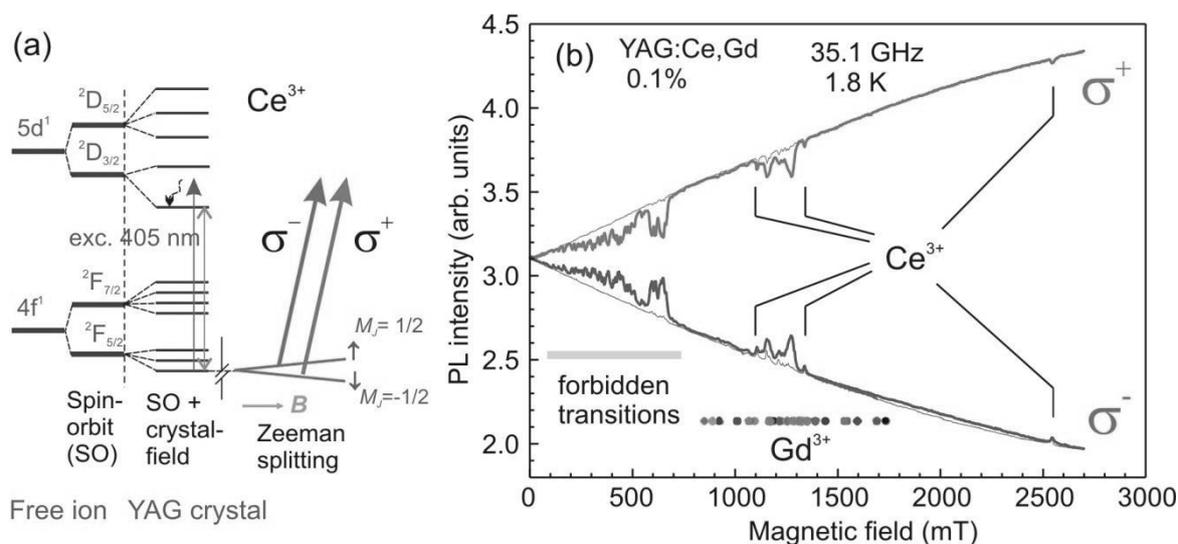


Рис. 1. (a) Энергетические уровни Ce^{3+} и селективное поглощение циркулярно-поляризованного светом. (b) Зависимости интенсивности люминесценции Ce^{3+} от магнитного поля в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}, \text{Gd}$, зарегистрированные при возбуждении циркулярно-поляризованным светом в присутствии микроволнового поля 35.1 ГГц. Серые кривые соответствуют уменьшенной на 20 dB микроволновой мощности. Точки показывают расчетные положения сигналов ЭПР основного состояния Gd^{3+}

ОДМР Gd^{3+} может наблюдаться по люминесценции Ce^{3+} , только если выполняются условия для кросс-релаксации. Поэтому только часть ЭПР-переходов Gd^{3+} наблюдается в спектрах ОДМР. Поскольку спектры Ce^{3+} и Gd^{3+} анизотропны и имеется по шесть магнитно-неэквивалентных центров, спектры ОДМР Gd^{3+} очень чувствительны к ориентации кристалла. На рис. 2 показаны спектр ОДМР и рассчитанные энергетические уровни и ЭПР-переходы для одного из шести центров Ce^{3+} и

одного из шести Gd^{3+} . При расчетах использовались параметры из [4, 5].

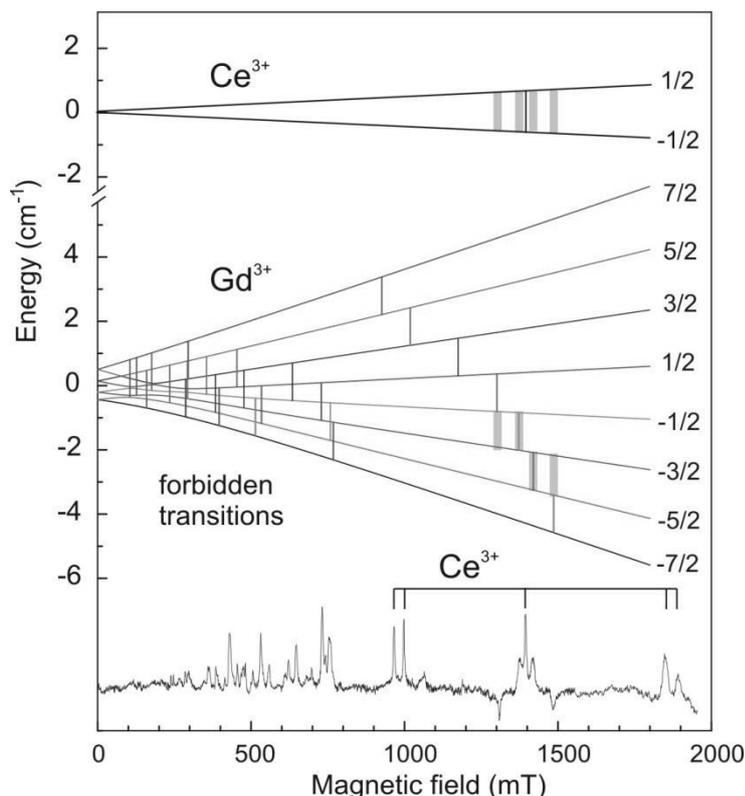


Рис. 2. Экспериментальный спектр ОДМР, (с вычитенной базовой линией) в кристалле $Y_3Al_5O_{12}:Ce, Gd$ при ориентации $\theta=75^\circ, \varphi=18^\circ$ и расчетные энергетические уровни Ce^{3+} и Gd^{3+} . Тонкими и толстыми вертикальными линиями отмечены ЭПР-переходы на частоте 35.1 ГГц и кросс-релаксационные переходы, соответственно

В спектре ОДМР наряду с сигналами Ce^{3+} наблюдаются четыре ЭПР-перехода Gd^{3+} , соответствующих $\Delta M = \pm 1$ и ряд запрещенных переходов $\Delta M = \pm 2, \pm 3$, для которых условия кросс-релаксации (близость расщепления уровней) выполняются легче. Разные знаки сигналов ОДМР Gd^{3+} связаны с особенностями релаксации между уровнями $\Delta M = \pm 1$ и ± 2 [6].

Исследование угловых зависимостей спектров ЭПР кристаллов $Y_3Al_5O_{12}:Mn$ показали, что ионы Mn^{2+} занимают преимущественно додекаэдрические позиции в кристаллической решетке в соответствии с [7]. По интенсивности люминесценции этих кристаллов в области 580-600 нм зарегистрированы сигналы ОДМР, показанные на рис. 3 (а). Наблюдаются широкие линии в районе $g = 2 (B_0)$, а также линии в полях, соответствующих $B_0/2, B_0/3$ и т. д., которые соответствуют запрещенным переходам $\Delta M = \pm 2, \pm 3$. Это доказывает, что сигнал ОДМР при $g = 2$ принадлежит парамагнитным центрам с высоким спином, т. е.

ионам Mn^{2+} . Для сравнения на Рис. 3 (а) показан спектр ЭПР Mn^{2+} . Зависимость амплитуды сигналов ОДМР от длины волны регистрации показана на Рис. 3 (b) вместе со спектром люминесценции, зарегистрированным при 1.8 К и возбуждении лазером 405 нм. Таким образом, исследование ОДМР позволяет связать полосу излучения с максимумом около 590 нм с ионами Mn^{2+} в додекаэдрических узлах решетки $Y_3Al_5O_{12}$.

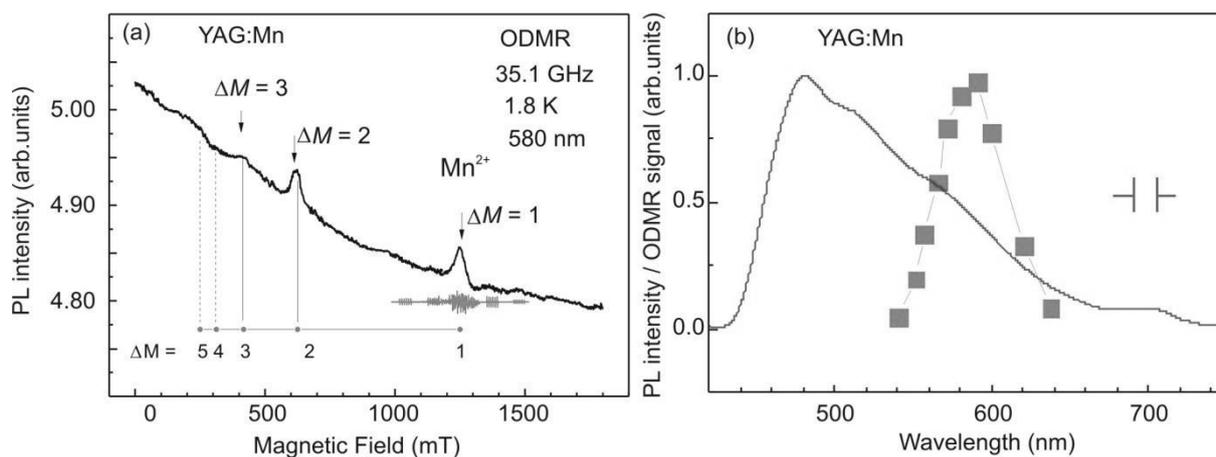


Рис. 3. (а) Спектр ОДМР, зарегистрированный по интенсивности люминесценции при 580 нм в кристалле $Y_3Al_5O_{12}:Mn$. Для сравнения показан спектр ЭПР. Отмечены поля, соответствующие разрешенному и запрещенным ЭПР-переходам Mn^{2+} . (b) Спектр люминесценции при 1.8 К и возбуждении 405 нм (сплошная линия) и спектральная зависимость ОДМР (точки)

Работа была поддержана Российским Научным Фондом, грант № 14-12-00859.

Литература

1. C. Dujardin, C. Mancini, D. Amans, G. Ledoux, D. Abler, E. Auffray, P. Lecoq, D. Perrodin, A. Petrosyan, K.L. Ovanesyan, J. Appl. Phys. 108, 013510 (2010)
2. P. Schlotter, R. Schmidt, J. Schneider, J. Appl. Phys. A 64, 417 (1997)
3. A.G. Petrosyan, J. Crystal Growth 139, 372 (1994).
4. G.R. Asatryan, D.D. Kramushchenko, YuA Uspenskaya, P.G. Baranov, A.G. Petrosyan, Phys. Solid State 56, 1150 (2014)
5. V.A. Vazhenin, A.P. Potapov, G.R. Asatryan, Yu.A. Uspenskaya. Fizika Tverdogo Tela 58, 1573 (2016)

6. J.-M. Spaeth and H. Overhof, Point Defects in Semiconductors and Insulators, Springer Series in Material Science (Springer, Berlin, 2003)
7. J. A. Hodges, J. L. Dorman, H. Makram, phys. stat. sol. 35, 53 (1969).

Abstract. Optically detected magnetic resonance (ODMR) was applied for a study of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ crystals doped with Ce, Gd, Mn. In Ce doped crystals, ODMR of Ce^{3+} was observed via the Ce^{3+} luminescence intensity while in $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Gd}$ crystals additional ODMR signals corresponding to EPR of Gd^{3+} have been found and explained by cross-relaxation effects. In $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Mn}$ crystals, ODMR allowed to reveal the emission band associated with Mn^{2+} ions in dodecahedral positions of YAG crystal lattice.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ЦЕНТРОВ Gd^{3+} и Eu^{2+} В КРИСТАЛЛАХ ЛЮТЕЦИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

**В.А. Важенин¹, А.П. Потапов¹, Г.Р. Асатрян², А.В. Фокин¹,
М.Ю. Артёмов¹, А.Г. Петросян³**

¹*Институт естественных наук Уральского федерального
университета,*

Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51

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

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

e-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru тел.(343)2616153

Работ, посвященных исследованию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) центров Eu^{2+} ($S=7/2$) в оксидных монокристаллах, крайне мало. Нам известно о таких исследованиях лишь в кристаллах: $CaWO_4$ [1,2], $SrMoO_4$ [3] и $PbWO_4$ [4], имеющих структуру шеелита, в которой ион европия занимает позицию с симметрией S_4 . Совсем недавно появилась статья [5] с исследованием в кристаллах граната $Y_3Al_5O_{12}$ более низкосимметричных (ромбических) центров Eu^{2+} , данные о аналогичных центрах Gd^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате приведены в работах [6-8]. Представляется целесообразным проследить поведение параметров тонкой структуры редкоземельных ионов Gd^{3+} и Eu^{2+} , имеющих основное S-состояние, в ряду кристаллов с одинаковой структурой.

Монокристаллы $Lu_3Al_5O_{12}$ были выращены вертикальным методом Бриджмена в молибденовом тигле с использованием чистых (99.99%) исходных оксидов Lu_2O_3 , Eu_2O_3 и Al_2O_3 . Для стабилизации высоких концентраций Eu^{2+} в расплав вводилась дополнительная четырехвалентная примесь, в виде оксида SiO_2 . Концентрации примесей составляли 0.1 at.% для европия и 0.1 at.% для кремния.

Измерения ЭПР спектров указанных образцов проводились на спектрометре трехсантиметрового диапазона EMX Plus Bruker в интервале температур 120-300К.

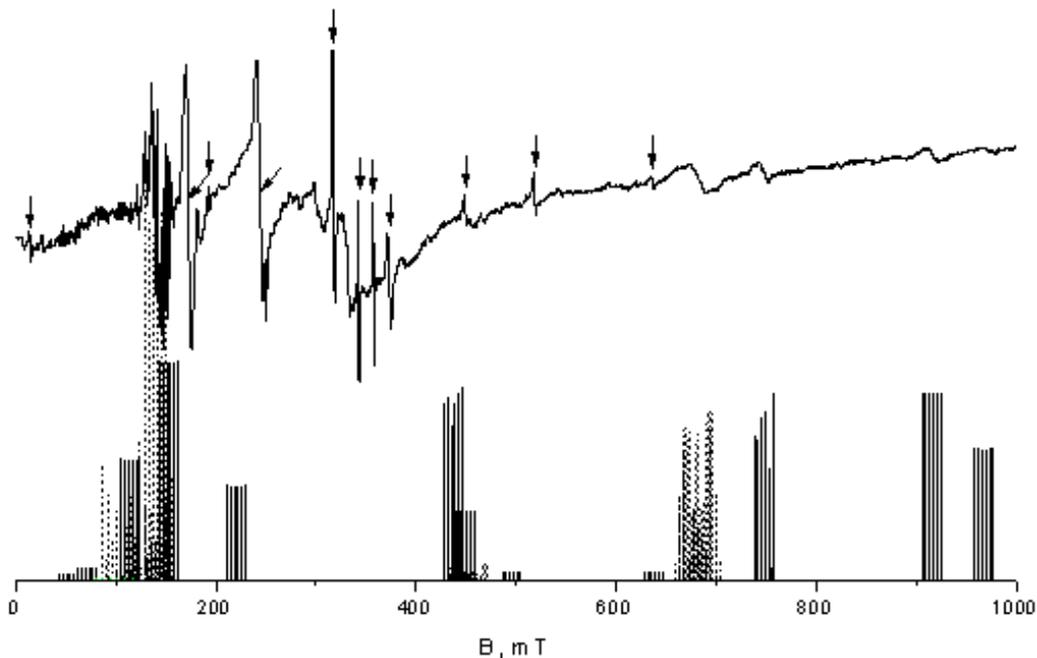


Рис. 1. ЭПР спектр $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ при $\text{V}\parallel\text{C}_2$ (V – индукция магнитного поля) и 300К, на частоте 9449МГц. Вертикальные стрелки указывают переходы центров Gd^{3+} , наклонные стрелки - переходы ионов Mo^{3+} . Внизу приведены расчетные положения и интенсивности компонент сверхтонкой структуры центров $^{151}\text{Eu}^{2+}$

В спектре ЭПР кроме сигналов Eu^{2+} наблюдаются интенсивные переходы ионов Mo^{3+} (результат выращивания в молибденовом тигле), а также сигналы центров Gd^{3+} (неконтролируемая примесь). Спектр при $\text{V}\parallel\text{C}_2$, демонстрирующий все переходы указанных центров, приведен на рис. 1.

Как и в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [5], низкополевые переходы центров Eu^{2+} в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ демонстрируют сверхтонкую структуру (ядерные спины изотопов ^{151}Eu , ^{153}Eu равны $5/2$, естественная распространенность 48 и 52%, соответственно), тогда как высокополевые представляют широкие бесструктурные линии.

Редкоземельные ионы Gd^{3+} и Eu^{2+} в структуре граната (пространственная группа $\text{Ia}3\text{d}$ (O_h^{10})) занимают позицию иона Lu^{3+} с симметрией D_2 и образуют шесть магнитно эквивалентных, но различно ориентированных центров. В ориентации $\text{V}\parallel\text{C}_2$ четыре центра из шести эквивалентны ($\theta=60^\circ$) и их спектры

суммируются (на рис. 1 показаны пунктиром), а оставшиеся два центра являются одиночными с $\theta=0^\circ$ и 90° .

Нами были зарегистрированы ЭПР спектры при $V\|C_2$, $V\|C_4$ и $V\|C_3$, при этом ориентация кристалла в резонаторе спектрометра осуществлялась с точностью 0.2° (см. рис. 2). Также вблизи указанных ориентаций были измерены фрагменты угловых зависимостей спектра.

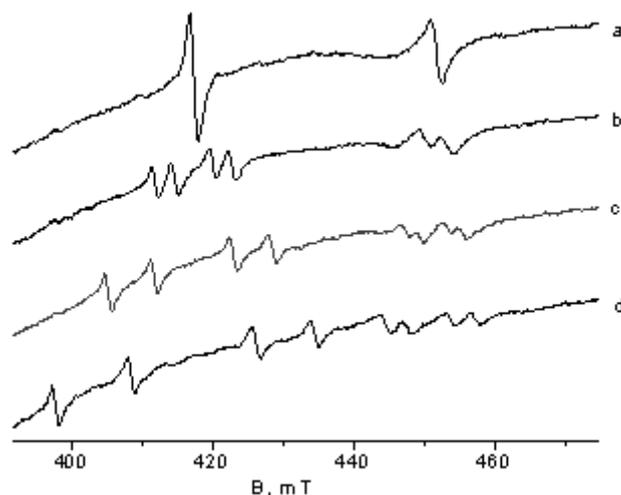


Рис. 2. Спектр двух переходов четырех центров Gd^{3+} (эквивалентных в $V\|C_4$) при уходе от $V\|C_4$, 9874MHz, 300K. а - $V\|C_4$, б - 1° от $V\|C_4$, с - 2° от $V\|C_4$, д - 3° от $V\|C_4$.

Таблица. Параметры спинового гамильтониана (в MHz) ромбических центров Gd^{3+} и Eu^{2+} в двух гранатах при комнатной температуре ($g=1.991$)

параметры	Gd^{3+}		Eu^{2+}	
	$Y_3Al_5O_{12}$ [5,8]	$Lu_3Al_5O_{12}$	$Y_3Al_5O_{12}$ [5]	$Lu_3Al_5O_{12}$
b_{20}	2275.3	1750(2)	8987	6043(7)
b_{22}	717.9	865(7)	8903	9731(9)
b_{40}	-130	-137(2)	-201	-213(5)
b_{42}	16.9	14(8)	34.5	-13(16)
b_{44}	591.4	645(7)	914	876(15)

Используя результаты [5] для центров Gd^{3+} и Eu^{2+} в $Y_3Al_5O_{12}$ была проведена идентификация наблюдаемых в $Lu_3Al_5O_{12}$ переходов как гадолиния, так и европия. Оптимизация методом наименьших квадратов параметров спинового гамильтониана в определении авторов [10] привела к значениям, приведенным в таблице.

В таблице для сравнения приведены также значения параметров тонкой структуры аналогичных центров в иттрий-алюминиевом гранате. Замечателен тот факт, что в кристаллах с

одинаковой структурой и несколько отличными постоянными решетки параметры начального расщепления примесных ионов настолько различны.

Следует отметить, что все параметры спинового гамильтониана таблицы определены в системе координат: $z||C_2(1)$, $y||C_2(2)$, где $C_2(i)$ – оси второго порядка локальной группы симметрии, показанные на рис. 4 работы [5].

Работа выполнена в рамках госзадания Минобрнауки России (2457 и 3.571.2014/К) для Уральского федерального университета, гранта РФФИ 15-52-05040 Арм_а и гранта № 15RF-003 Госкомитета по науке Армении. ЭПР измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Литература

1. J. Bronstein, V. Volterra. *Phys. Rev.* **137**, A1201 (1965).
2. J.S.M. Harvey, H. Kiefte. *Canad. J. Phys.* **47**, 1505 (1969).
3. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, Л.И. Левин, К.М. Стариченко, С.А. Чикин, К.М. Эриксонас. *ФТТ* **29**, 3035 (1987).
4. T.H. Yeom, I.G. Kim, S.H. Lee, S.H. Choh, T.H. Kim, J.H. Ro. *J. Appl. Phys.* **87**, 1424 (2000).
5. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, Ю.А. Успенская, А.Г. Петросян, А.В. Фокин. *ФТТ* **58**, 1573 (2016).
6. L. Rimai, G.A. deMars. *J. Appl. Phys.* **33**, 1254S (1962).
7. S.A. Marshall, T. Marshall, R.A. Serway. *Phys. Stat. Sol. (a)* **48**, 165 (1978).
8. D.J. Newman, A. Edgar. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 103 (1976).
9. Э.Г. Шароян, О.С. Торосян, А.Г. Петросян, Э.А. Маркосян. *Изв. АН Армянской ССР, Физика* **12**, 62 (1977).
10. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. *Электронный парамагнитный резонанс*, М., Наука, 1972, С. 120.

Abstract. The paramagnetic resonance of the single crystals $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{2+}$ was studied. The parameters of the spin Hamiltonian of rhombic centers Gd^{3+} and Eu^{2+} are determined.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОЛЯРИТОНОВ ПЛЕНОК НИОБАТА ЛИТИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ САПФИРА И ОКСИДА МАГНИЯ

**Н.Н. Новикова¹, В.А. Яковлев¹, С.А. Климин¹,
P.G. Medaglia²**

¹*ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии
Наук, 108840, ул. Физическая, 5, г. Москва, г. Троицк, e-mail:
novik@isan.troitsk.ru*

²*Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Roma Tor
Vergata
Via del Politecnico, 1, I-00133 Rome Italy*

Электрооптический и нелинейнооптический фоторефрактивный кристалл ниобата лития (LiNbO_3) – один из наиболее широко применяемых в настоящее время сегнетоэлектрических материалов в пьезотехнике, квантовой, опто-и акустоэлектронике. В настоящее время ведутся активные разработки оптических приборов на основе пленок ниобата лития. Спектроскопия поверхностных поляритонов является наиболее универсальным инструментом исследования тонких пленок [1]. Дисперсия поляритонов определяется параметрами фононной подрешетки исследуемых структур, и при вариации состава изменяются частоты фононов, константы затухания и силы осцилляторов, возможно появление локальных решеточных колебаний. Исследование оптических свойств и получение основных параметров пленок ниобата лития, осажденных на разные типы подложек, могут быть очень перспективны для практических применений: повышение эффективности управления физическими характеристиками этого уникального материала.

Эпитаксиальные пленки ниобата лития были выращены импульсным лазерным напылением на монокристаллических подложках сапфира и оксида магния с использованием KrF ($\lambda=248$ нм) эксимерного лазера [2,3].

Спектры поверхностных поляритонов пленок ниобата лития (LiNbO_3) в ИК области ($350\text{-}2000\text{ см}^{-1}$) с разрешением 2 см^{-1} были зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker IFS66v с

использованием приставки НПВО фирмы ЛОМО с призмой из KRS -5 при различных углах падения в призме от 20 до 60 градусов в р-поляризованном свете (рис.1). Воздушный зазор между призмой и образцом изменялся от нескольких микрон до десятков микрон с помощью лавсановых прокладок. Построены кривые дисперсии поверхностных поляритонов.

Используя тонкую пленку ниобата лития, имеющую много оптических фононов, удалось наблюдать увеличение количества ветвей поверхностных поляритонов (ПП) по сравнению с чистой подложкой.

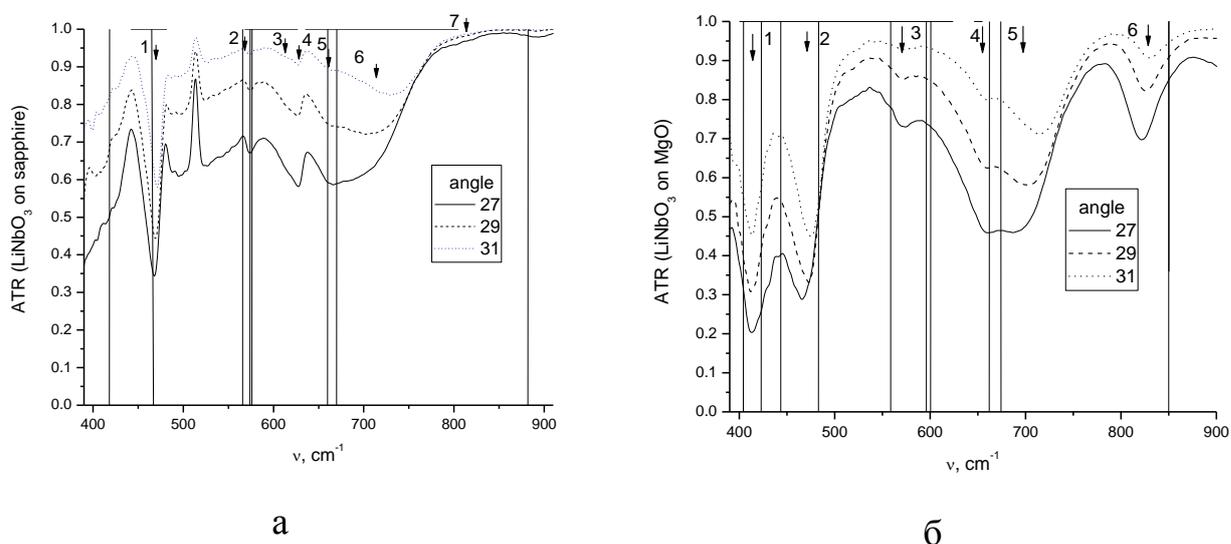


Рис.1. Спектры НПВО пленок ниобата лития на сапфире (а) и оксиде магния (б). Стрелки показывают частоты поверхностных поляритонов.

Горизонтальные линии в верхней части рисунка показывают области отрицательной диэлектрической проницаемости подложки, а вертикальные – частоты поперечных и продольных фононов пленки.

Для подложки из сапфира низкочастотные ПП в области 440-470 см⁻¹ не расщепляются из-за отсутствия в этой области оптических фононов пленки, в то время как для двух высокочастотных областей 570-610 и 635-780 см⁻¹ наблюдалось расщепление ПП подложки на 6 ветвей из-за наличия нескольких поперечных и продольных фононов в пленке.

Для подложки MgO, с нанесенной на нее пленкой ниобата лития, в области 400-640 см⁻¹ поверхностные поляритоны подложки при резонансе с фононами пленки расщепляются, по

крайней мере, на три ветви. Для двух высокочастотных ПП в области $670\text{-}830\text{ см}^{-1}$ действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна как для пленки, так и для подложки. В этом случае поверхностные поляритоны могут распространяться как вдоль границы раздела вакуум-пленка, так и вдоль границы пленка – подложка.

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

Литература

1. Surface Polaritons. Electromagnetic Waves at Surfaces and Interfaces / Eds. V.M. Agranovich, D.L. Mills. North-Holland Publ., Amsterdam (1982).
2. G. Balestrino, S. Martellucci, P. G. Medaglia, A. Paoletti, G. Petrocelli, A. Tebano, A. Tucciarone, F. Gelli, E. Giorgetti, S. Sottini, and L. Tapfer, Appl. Phys. Lett., 2001. V. 78. p. 1204.
3. M.A. Tagliente, L. De Caro, A. Sacchetti, L. Tapfer, G. Balestrino, P.G. Medaglia, A. Tebano, A. Tucciarone, Journal of Crystal Growth, 2000. V. 216, P. 335.

Abstract. We have studied surface polariton (SP) spectra at LiNbO_3 films on sapphire and MgO substrates. The films were grown using a pulsed laser deposition technique. The SP spectra have been measured by attenuated total reflection (ATR) technique. Angular dependencies of the absorption bands in the ATR spectra give the dispersion of SP. The measured SP dispersion is compared with one calculated using the film parameters obtained by dispersion analysis of the external reflectivity spectra. The splitting of the dispersion curves of substrate SP was found. It is due to the resonance interaction of substrate SP with the film optical phonons.

PULSED EPR/ENDOR DIAGNOSTICS OF Ce³⁺ EMITTERS IN SCINTILLATING GARNETS

**A.G. Badalyan¹, Yu.A. Uspenskaya¹, E.V. Edinach¹,
H.R. Asatryan¹, N.G. Romanov¹, G.V. Mamin²,
S.B. Orlinskii², P.G. Baranov^{1,3}, V.M. Khanin^{3,4},
H. Wiczorek⁴, C. Ronda⁴**

¹*Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, 26 Politekhnicheskaya str.,
Russia*

²*Kazan Federal University, Institute of Physics, 420008 Kazan, 18
Kremlyovskaya str., Russia*

³*Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St.
Petersburg, 29 Politekhnicheskaya str., Russia*

⁴*Philips Research, High Tech Campus 4, 5656 AE Eindhoven, The
Netherlands*

e-mail: yulia.uspensskaya@mail.ioffe.ru

Garnet single crystals and ceramics doped with cerium are widely used as scintillator materials that convert high energy radiation into visible or infrared light [1]. Yttrium aluminum garnet (YAG) doped with cerium is a key component in light emitting diodes (LEDs) and lasers [2]. The phosphor absorbs part of the blue light emitted by an (In,Ga)N LED and converts it into yellow emission, which together with partly transmitted blue light yields white light. Recently coherent properties of rare-earth single-spin qubits in YAG have been demonstrated [3].

Garnets crystallize in a cubic form and are described by the formula C₃(AD)₅O₁₂, where three different cation sites are indicated. C is a dodecahedral site, A and D are an octahedral and a tetrahedral sites, respectively. The site C can be occupied by Y or Lu, sites A and D are occupied by aluminum but can also be substituted by other elements, for example gallium.

In a number of publications the optical properties of an yttrium gallium aluminum garnet, Y₃(Ga,Al)₅O₁₂, and a lutetium gallium aluminum garnet, Lu₃(Ga,Al)₅O₁₂, doped with Ce³⁺ were investigated as a function of the Ga/Al ratio, aiming at understanding the influence of replacing Al³⁺ by Ga³⁺ on the optical properties of these materials.

The literature is not conclusive on the sequence which sites Ga first replaces Al, either the octahedral or the tetrahedral sites.

All ceramic samples were prepared at Philips Research Eindhoven by sintering of oxide raw materials. Based on X-ray diffraction patterns it was concluded that all samples consist of a single garnet phase. $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ samples were doped with cerium at concentration 0.2%. The X-band electron spin echo (ESE) detected EPR spectra were measured by using the Hahn-echo decay sequence $\pi/2 - \tau - \pi$, with $\pi/2 = 16$ ns and $\tau = 180$ ns. ENDOR was measured by using Mims sequence $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau - \text{ESE}$, $\tau = 228$ ns, $T = 19.8$ μs , for RF pulse $T_{\text{RF}} = 18$ μs .

Fig. 1 shows the X-band (9.4 GHz) ESE detected EPR signal of Ce^{3+} ions in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (0.2% Ce) ceramics. The dashed line shows the result of simulation of the Ce^{3+} absorption EPR spectrum the g -factor principal values measured for $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystals [4]: $g_x = 2.614$, $g_y = 1.865$, $g_z = 0.961$.

The ENDOR spectra were measured at magnetic fields marked in Fig. 1 (a). Fig.1 (b) shows the groups of lines arranged symmetrically with respect to the ^{27}Al nuclear Zeeman frequencies $\nu(^{27}\text{Al})$. These groups are related to the hyperfine (HF) and quadrupole interactions with the neighboring aluminum atoms.

To analyze the Ce^{3+} EPR and ENDOR spectra the following spin Hamiltonian with $S=1/2$ has been used:

$$\hat{H} = \mu_B \vec{B} \cdot \hat{g} \cdot \hat{S} + \sum_i (\hat{S} \cdot \hat{A}_i \cdot \hat{I}_i + \hat{I}_i \cdot \hat{P}_i \cdot \hat{I}_i - g_N \mu_N \vec{B} \cdot \hat{I}_i), \quad (1)$$

where \hat{S} is the electron spin operator, \hat{I}_i are the nuclear spin operators for the i - nucleus of aluminum (gallium), which are summed over the aluminum (gallium) nuclei that interact with the electron. The second term in Eq. (1) describes the HF, quadrupole, and nuclear Zeeman interactions with ligand ions. The term that describes the quadrupole interaction of the aluminum or gallium nuclei, can be written as $H_Q = P \left[I_z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) \right]$, here $P = 3/2 P_{zz} = 3q$ [5].

The isotropic component of the HF interaction reflects the spin density of the s -electron wave function at the site of the nucleus and the anisotropic component reflects the spin density of the p -electron wave function. The related ENDOR transition frequencies for a paramagnetic center with $S = 1/2$ are [5]

$$v_{ENDOR} = \frac{1}{h} \left| g_N \mu_N B_0 \pm \frac{1}{2} [a + b(3\cos^2\theta - 1)] + 3m_q q(3\cos^2\theta - 1) \right|, \quad (2)$$

where B_0 is the magnetic field corresponding to the EPR resonance conditions, the a and b are isotropic and anisotropic parts of HF interaction. For the nuclear spin $I > 1/2$ the quadrupole interaction of the nucleus with an electric field gradient must be taken into account by $q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} V_{zz}(r)$. Here Q is the electric quadrupole moment in multiples of $|e| \times 10^{-24} \text{ cm}^2$, $V_{zz}(r_i)$ is the electric field gradient, and $m_q = \frac{(m_I + (m_I + 1))}{2}$ is the average value of the nuclear quantum states m_I between which the nuclear transition takes place. The quintet in Fig. 1(b) is due to the quadrupole interaction of ^{27}Al .

Since the anisotropic part of the HF interaction for aluminum atom is about 20 times smaller than the isotropic one (3911 MHz) [6] we ignore the contribution of the anisotropic part $\beta(\psi_{3p})$. Thus α is very small ($\alpha^2 \cong 0.017\%$).

The value of the isotropic HF interaction allows estimating the spin density of the s -electron on the aluminum nuclei as $A = 0.68 \text{ MHz}$. The wave function can be approximated by a linear combination of atomic orbitals centered on the aluminum atoms near the Ce^{3+} ion as $\Psi = \alpha(\psi_{3s}) + \beta(\psi_{3p})$, $\alpha^2 + \beta^2 = 1$.

The quadrupole splitting depends on the orientation of the magnetic field relative to the direction of the electric-field gradient. We must consider the complex combination of the HF and quadrupole interactions, which also depend on orientation. Resolved nuclear quadrupole splitting allows for the direct determination of the electric field gradient at the nuclear position. We can estimate the contribution of the garnet electric field gradient. The quadrupole splitting, caused by ^{27}Al nuclei surrounding the Ce^{3+} ion, is $P \cong 0.34 \text{ MHz}$, and the electric field gradient $V_{zz}(\text{Al}) = 1.25 \times 10^{21} \text{ V/m}^2$.

In Fig. 1 (b) there are at least two types of ENDOR spectra for aluminum, differing in magnitude of the quadrupole interaction. Since the electric field gradients can be different in the quadrupole splitting for ^{27}Al nuclei should be different.

In conclusion, the Ce^{3+} g -factor anisotropy can be used in ENDOR experiment for diagnostic of the cerium environment in garnet ceramics, to distinguish between aluminum and gallium in the nearest

neighborhood of Ce^{3+} . First results were obtained on the quadrupole interaction for aluminum nuclei in garnet ceramics and an octahedral and a tetrahedral Al positions were separated.

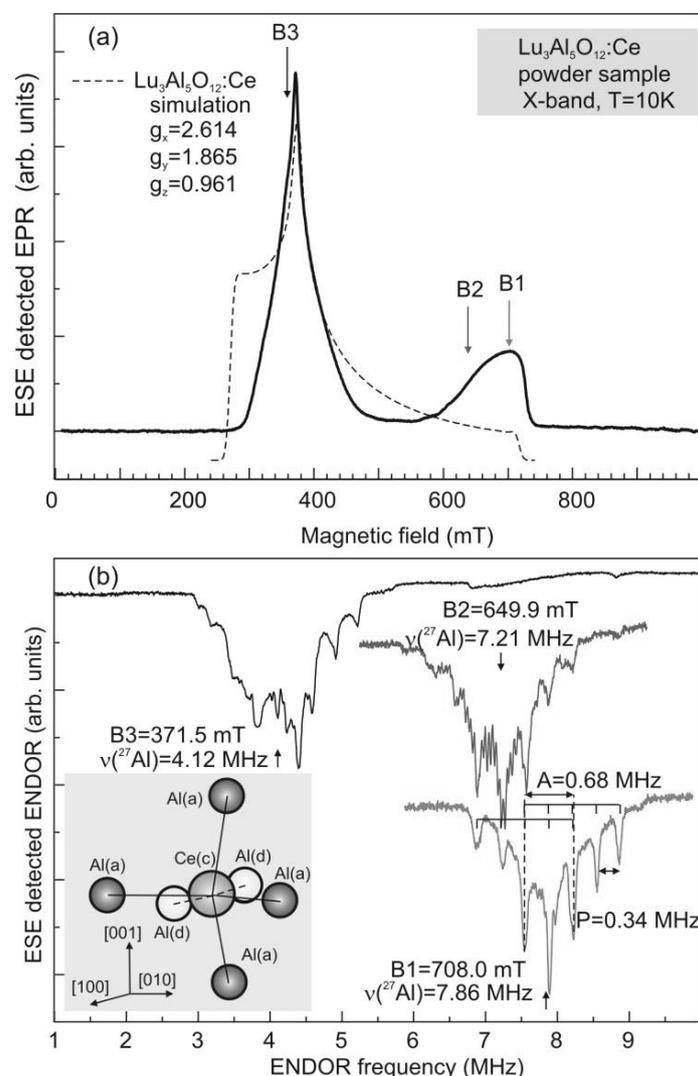


Fig. 1. ESE detected EPR (a) and ENDOR (b) signals of Ce^{3+} ions in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ ceramic sample. The inset in (b) shows a sketch of the nearest environment of the Ce^{3+} ion with aluminum atoms in two positions A and D; the distances between the Ce^{3+} ion and aluminum atoms in the nearest octahedral and tetrahedral positions are 3.33 Å and 2.98 Å, respectively

This work has been supported by the Russian Science Foundation under Agreement № 14-12-00859 and by Philips.

References

1. H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. A. Mares, J. Shimoyama, K. Kishio, *J. Cryst. Growth* 311, 908 (2009).

2. V. Bachmann, C. R. Ronda, A. Meijerink, Chem. Mater. 21, 2077 (2009).
3. P. Siyushev, K. Xia, R. Reuter, M. Jamali, N. Zhao, N. Yang, C. Duan, N. Kukharchyk, A. D. Wieck, R. Kolesov, J. Wrachtrup, Nature Communications 5, 3895 (2014).
4. A. Vedda, M. Martini, D. Di Martino, V. V. Laguta, M. Nikl, E. Mihokova, J. Rosa, K. Nejezchleb, K. Blazek, Radiat.Eff. Defect. S.157, 1003 (2002).
5. J.-M. Spaeth, J. R. Niklas, R. H. Bartram, *Structural Analysis of Points Defects in Solids* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992).
6. J. R. Morton, K. F. Preston, J. Magn. Reson. 30, 577 (1978).

КОНЦЕНТРАЦИОННОЕ ТУШЕНИЕ И САМОТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

С.Г. Федоренко¹, Ю.В. Орловский²

¹*Институт Химической Кинетики и Горения им. В. В. Воеводского*

*Сибирского отделения РАН,
ул. Институтская 3, Новосибирск, Россия*

E-mail: fedorenk@kinetics.nsc.ru

²*Институт Общей Физики РАН им. А.М. Прохорова,
ул. Вавилова 38, 119991, Москва, Россия*

E-mail: orlovski@lst.gpi.ru

Концентрационное тушение люминесценции в твердых растворах [1] существенно ускоряется резонансной передачей возбуждения по системе донорных центров, форсирующей доставку энергии к местам ее гибели – акцепторам, на которых возбуждения гибнут необратимо. Акцепторами обычно являются примесные центры с коротким временем релаксации, которые либо специально вводятся в кристалл с определенной концентрацией, либо присутствуют в качестве неконтролируемых примесей. Хорошо известно, что в системах, в которых возможны процессы кросс-релаксационного самотушения, одни и те же центры могут играть роль и доноров и акцепторов. Такая ситуация реализуется в широко исследуемых кристаллах и стеклах, активированных ионами неодима [2-4]. Исторически теория концентрационного тушения впервые была применена к процессам самотушения в содержащих неодим стеклах [2], и достаточно долгое время при анализе экспериментальных данных различия между тушением и самотушением не принимались во внимание. Последовательная теория самотушения была построена только в работах [5,6]. В частности, в [6] было доказано кинетическое подобие прыжкового самотушения и тушения на миграционно-ускоренной (экспоненциальной) стадии. Однако в работе [7] было показано, что в системах с концентрационным тушением существует обширная область параметров, в которой реализуется

альтернативный миграционно-ускоренному флуктуационный механизм тушения, протекающий неэкспоненциально на всю глубину превращения. Этот механизм не может осуществляться в системах, где донорами и акцепторами являются одни и те же примесные центры. В этом состоит основное отличие процессов концентрационного тушения и самотушения, реализующихся в твердых растворах.

В настоящей работе рассчитывается кинетика затухания люминесценции для систем, в которых процессы тушения и самотушения могут реализоваться одновременно. Необходимость такой задачи возникает, в частности, при исследовании водных коллоидов кристаллических наночастиц фторидов, легированных ионами неодима [8,9]. Роль дополнительных акцепторов энергии в данных системах играют ОН группы воды, молекулы которой в качестве неконтролируемой примеси всегда присутствуют в системе.

1. Метод расчета.

Расчеты проводились в рамках самосогласованного метода диаграммного суммирования, предложенного в работах [10,11]. Этот метод достаточно хорошо зарекомендовал себя для описания концентрационного тушения [12] и самотушения [5,6] в практически наиболее значимом прыжковом пределе, и может быть легко адаптирован для поставленной задачи.

2. Результаты.

Предполагая диполь-дипольное взаимодействие в процессах миграции, самотушения и тушения ($w(r) = C_{DD}/r^6$, $u(r) = C_{DA}/r^6$, $v(r) = C_{DT}/r^6$), и проводя процедуру самосогласования в двухчастичном приближении, мы получаем для кинетики затухания люминесценции следующее выражение:

$$N(t) = e^{-at}(a-b)^{-1} \left[ae^{a^2t} \operatorname{erfc}(a\sqrt{t}) - be^{b^2t} \operatorname{erfc}(b\sqrt{t}) \right] \quad (1)$$

Здесь введены обозначения: $a = [\Delta_A + \Delta_T + \Delta_D \eta(z)]/2$; $b = [\Delta_A + \Delta_T - \Delta_D \eta(z)]/2$; $\eta(z) = \sqrt{1+z/2} - \sqrt{z/2}$; $\Delta_A = (2\pi^2/3)\rho\sqrt{C_{DA}}$; $\Delta_T = (2\pi^2/3)c\sqrt{C_{DT}}$; $\Delta_D = (\sqrt{2}\pi^2/3)\rho\sqrt{C_{DD}}$; $z = C_{DA}/C_{DD}$; ρ и c - концентрация донорных и акцепторных центров. При отрицательных значениях $b < 0$, когда миграция преобладает над тушением и самотушением, кинетика (1) имеет

экспоненциальную асимптотику, описывающую миграционно-ускоренную стадию двухканального тушения:

$$N(t) \approx [1 - (\Delta_A + \Delta_T) / \Delta_D \eta(z)] \exp[-(\Delta_A + \Delta_T) \Delta_D \eta(z) t], \quad t \gg \Delta_D^{-2}, \quad (2)$$

На малых временах она может быть представлена в виде произведения ферстеровских функций тушения и самотушения:

$$N(t) \approx 1 - 2(\Delta_T + \Delta_A) \sqrt{t/\pi} \approx \exp[-2(\Delta_T + \Delta_A) \sqrt{t/\pi}], \quad t \ll \Delta_D^{-2} \quad (3)$$

Как следует из (2) и (3) скорость затухания люминесценции аддитивна по вкладам тушения и самотушения. Корреляция между каналами обусловлена наличием в (2) общего множителя $\eta(z)$, который, впрочем, в прыжковом по кросс-релаксации пределе ($z \ll 1$) стремится к единице. Ситуация прыжкового предела обычно и реализуется в реальных системах. Поэтому условия существования экспоненциальной стадии (2):

$$(\Delta_A + \Delta_T) / \Delta_D \eta(z) < 1 \quad \rightarrow \quad (\sqrt{1+z/2} + \sqrt{z/2}) \left(\sqrt{z} + \frac{c}{\rho} \sqrt{\frac{C_{DT}}{C_{DD}}} \right) < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (4)$$

фактически определяются только каналом тушения, а именно, значением параметра α :

$$\alpha = \frac{c}{\rho} \sqrt{\frac{C_{DT}}{C_{DD}}} < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad (5)$$

Именно этот параметр в теории концентрационного тушения разграничивает миграционно-ускоренный ($\alpha \ll 1$) и флуктуационный ($\alpha > 1$) механизмы прыжкового тушения.

В случае преобладания тушения над миграцией ($\alpha > 1$) неравенство (4) обращается и кинетика (1) становится неэкспоненциальной. На малых временах она совпадает с (3), а на больших имеет неправильное асимптотическое поведение:

$$N(t) \approx (a+b) \exp[-a^2 t] / (2\sqrt{\pi} a^2 b^2 t^{3/2}), \quad t \gg \Delta_D^{-2}, \quad \alpha > 1/\sqrt{2} \quad (6)$$

Как хорошо известно [12], самосогласованный метод диаграммного суммирования в этом случае дает некорректное поведение кинетики на больших временах, обеспечивая правильное только линейное по концентрации тушителей слагаемое (3).

Таким образом, кинетически двухканальное тушение подобно тушению: есть области миграционно-ускоренного и нестационарного тушения. Реализация механизма тушения всецело определяется соотношением эффективностей миграции и

тушения на посторонних примесях (параметром α). Мы рассчитали кинетику процесса в миграционно-ускоренной ситуации. Скорость затухания люминесценции в прыжковом пределе оказалась аддитивной по вкладам тушения и самотушения. Сравнение теории с экспериментальными данными обсуждается.

Работа поддержана РФФ (проект № 16-12-10077)

Литература

1. А.И. Бурштейн, «Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах», УФН 143, 553-600 (1985).
2. М.В. Артамонова, Ч.М. Брискина, А.И. Бурштейн, Л.Д. Зусман, А.Г. Склезнев, ЖЭТФ, 62, 863 (1972).
3. Ю.К. Воронько, Т.Г. Мамедов, В.В. Осико, В.П. Сакур, И.А. Щербаков, ЖЭТФ 71, 478 (1976).
4. Т.Б. Басиев, Ю.К. Воронько, А.Я. Карасик, В.В. Осико, И.А. Щербаков, ЖЭТФ 75, 66 (1978).
5. Е.Н. Бодунов, В.А. Малышев, Опт. и Спектр. 62, 1280 (1987).
6. В.П. Сакур, Хим. Физ. 6, 1032 (1987).
7. S.G. Fedorenko, A.I. Burshtein, A.A. Kipriyanov, Phys. Rev. B, 48, 7020 (1993).
8. E.V. Samsonova, A.V. Popov, A.S. Vanetsev, K. Keevend, K. Kaldvee, L. Puust, A.E. Baranchikov, A.V. Ryabova, S.G. Fedorenko, V. Kiisk, I. Sildos, J. Kikas, R. Steiner, V.B. Loschenov, Yu. V. Orlovskii, J. Lumin. 169, 722 (2016).
9. Yu.V. Orlovskii, A.S. Vanetsev, K. Keevend, K. Kaldvee, E.V. Samsonova, L. Puust, B. del Rosal, D. Jaque, A.V. Ryabova, A.E. Baranchikov, S. Lange, I. Sildos, J. Kikas, V.B. Loschenov, Journal of Alloys and Compounds, 661, 312-321 (2016).
10. C.R. Gochanour, H.C. Andersen, M.D. Fayer, J. Chem. Phys. 70, 4254 (1979).
11. R.F. Loring, H.C. Andersen, M.D. Fayer, J. Chem. Phys. 76, 2015 (1982).
12. S.G. Fedorenko, A.I. Burshtein, Chem. Phys. 98, 341 (1985).

Abstract. Luminescence quenching kinetics is calculated for the systems where quenching and self-quenching processes occur simultaneously. The

necessity of solving such a problem arises, in particular, in studies of water colloids of crystal nano-particles of fluorides doped with neodymium ions. In these systems, OH groups play the role of additional energy acceptors. Calculations have been performed by self-consistent method of diagram summation. The process kinetics in migration accelerated case was calculated. Luminescence quenching rate turned out to be additive with respect to quenching and self-quenching contributions in hopping quenching limit. Comparison between the theory and experimental data is under consideration.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ КИНЕТИКИ ТУШЕНИЯ ДОНОРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО В ДОПИРОВАННОМ МОНОКРИСТАЛЛЕ С РЕШЕТКОЙ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА С ДОНОРАМИ В КАТИОННОЙ И АКЦЕПТОРАМИ В АНИОННОЙ ПОДРЕШЕТКАХ

Н.А. Глушков

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

Одним из методов, позволяющих смоделировать процесс тушения донорных возбуждений в исследуемых системах, является метод статистических испытаний или метод Монте-Карло. Метод Монте-Карло имеет как сильные стороны, так и слабые. К сильным сторонам метода Монте-Карло (в сравнении с детерминированными методами, например) относится возможность решения задач большой размерности. Это является актуальным в случае кристаллических наночастиц (НК): в НК количество донорных и акцепторных примесных ионов, участвующих в процессе переноса и/или тушения донорных возбуждений, может достигать или превышать 10^4 ионов. К слабым сторонам метода Монте-Карло относится его медленная сходимость: затраты машинного времени (мощность вычислительной машины) и точность результатов являются взаимосвязанными.

Процессу переноса/тушения донорных возбуждений в НК, активированных РЗИ, сопоставляется математическая модель, параметры которой определяются физикой процесса. Как правило, учет физических особенностей процесса приводит к тому, что математическая модель имеет сложную нелинейную природу. Простейшими примерами являются математические модели статического и миграционно-ускоренного тушения донорных возбуждений на акцепторах при условии не мгновенной релаксации акцепторов. Для ряда физических процессов математическая модель может быть упрощена и

представлена, например, в виде системы линейных дифференциальных уравнений. Примерами являются математические модели статического и миграционно-ускоренного тушения донорных возбуждений на акцепторах при условии мгновенной релаксации акцепторов и низкой плотности возбуждений доноров на начальный момент времени.

Принимая во внимание возможности современных серийных вычислительных машин (например, Intel Core i7, 16Gb RAM), проведена их оценка на предмет применимости для моделирования кинетики тушения донорных возбуждений методом Монте-Карло. Также проведена оценка адекватности непосредственно алгоритма статистических испытаний. В качестве тестовой выбрана математическая модель миграционно-ускоренного тушения донорных возбуждений на акцепторах при условии мгновенной релаксации акцепторов и низкой плотности возбуждений доноров на начальный момент времени. Показана как адекватность алгоритма статистических испытаний, так и возможность применения современных серийных вычислительных машин для моделирования процесса тушения донорных возбуждений в исследуемых системах методом Монте-Карло.

1. Методика моделирования.

Моделирование кинетики тушения донорных возбуждений включает в себя несколько этапов. На первом этапе производится оценка размеров модельного объема, в который случайным образом помещаются доноры и акцепторы согласно заданным концентрациям. Увеличение размеров модельного объема (количества доноров и акцепторов в модельном объеме) повышает точность реконструкции кинетики тушения донорных возбуждений. Увеличение размеров модельного объема приводит к существенному увеличению количества вычислений, что накладывает определенные ограничения на максимально возможные размеры модельного объема. При моделировании кинетики тушения донорных возбуждений на серийных ПК (Intel Core-i7, 16Gb RAM) в модельный объем одной конфигурации вбрасывалось от 10000 до 15000 доноров.

На втором этапе формируется набор скоростных балансных уравнений (НСБУ):

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

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

В случае наложения запрета на перенос возбуждений по донорной подсистеме ($W_{jk} \equiv 0$, $W_{kj} \equiv 0$) реализуется статический режим тушения возбуждений на первоначально возбужденных донорах. В случае массивного кристалла при формировании НСБУ используется приближение, в рамках которого объем массивного кристалла представляется в виде трансляций модельного объема одной конфигурации вдоль координатных осей: приближение “суперрешетки”. Математически приближение “суперрешетки” выражается в виде:

$$\begin{aligned} r_{ij} &= \sqrt{\Delta x_{ij}^2 + \Delta y_{ij}^2 + \Delta z_{ij}^2} \\ \begin{cases} \Delta x_{ij} = \Delta x_{ij} & \Delta x_{ij} < L_x/2 \\ \Delta x_{ij} = L_x - \Delta x_{ij} & \Delta x_{ij} > L_x/2 \end{cases} \\ \begin{cases} \Delta y_{ij} = \Delta y_{ij} & \Delta y_{ij} < L_y/2 \\ \Delta y_{ij} = L_y - \Delta y_{ij} & \Delta y_{ij} > L_y/2 \end{cases} \\ \begin{cases} \Delta z_{ij} = \Delta z_{ij} & \Delta z_{ij} < L_z/2 \\ \Delta z_{ij} = L_z - \Delta z_{ij} & \Delta z_{ij} > L_z/2 \end{cases} \end{aligned} \quad (2)$$

где r – расстояние донор-донор или донор-акцептор; L_x , L_y , L_z – длины ребер модельного объема вдоль координатных осей.

На третьем этапе происходит реконструкция кинетической кривой тушения донорных возбуждений. При реконструкции использовалось два подхода. В рамках первого подхода

производилось непосредственно решение системы линейных дифференциальных уравнений (1) для каждой конфигурации доноров и акцепторов. Для этого была использована функция Eig, интегрированная в вычислительный пакет MatLab MathWork. С помощью функции Eig производился расчет собственных значений и собственных векторов квадратной матрицы W (1) с учетом вклада V от акцепторов. После расчета кинетических кривых тушения донорных возбуждений отдельных конфигураций производилось конфигурационное усреднение кинетических кривых тушения донорных возбуждений. В рамках второго подхода использовался алгоритм статистических испытаний. А именно, на начальный момент времени случайным образом выбирается донор, на который помещается возбуждение. Принцип работы алгоритма статистических испытаний заключается в опрашивании доноров, на которых расположены возбуждения в конкретный момент времени, на предмет реализации действия: переноса возбуждения в паре донор-донор или тушения возбуждения на акцепторе. Осуществимость действия определяется вероятностями, составляющими квадратную матрицу W (1) с учетом вклада V от акцепторов. После расчета кинетических кривых тушения донорных возбуждений отдельных конфигураций производилось конфигурационное усреднение кинетических кривых тушения донорных возбуждений.

2. Результаты моделирования.

Проведено сопоставление кинетических кривых миграционно-ускоренного тушения донорных возбуждений в массивном кристалле со структурой CaF_2 для случая $n_D = 0.1306 \text{ nm}^{-3}$; $n_A = 1.7496 \text{ nm}^{-3}$; $C_{DD} = 7.4148 \text{ ms}^{-1} \text{ nm}^6$; $C_{DA} = 0.175 \text{ ms}^{-1} \text{ nm}^6$; $S_{DD}=S_{DA}=6$ – диполь-дипольный механизм переноса возбуждения; $\alpha = \gamma_A / \gamma_D = [n_A \sqrt{C_{DA}}] / [n_D \sqrt{C_{DD}}] = 2.0584 > 1$;

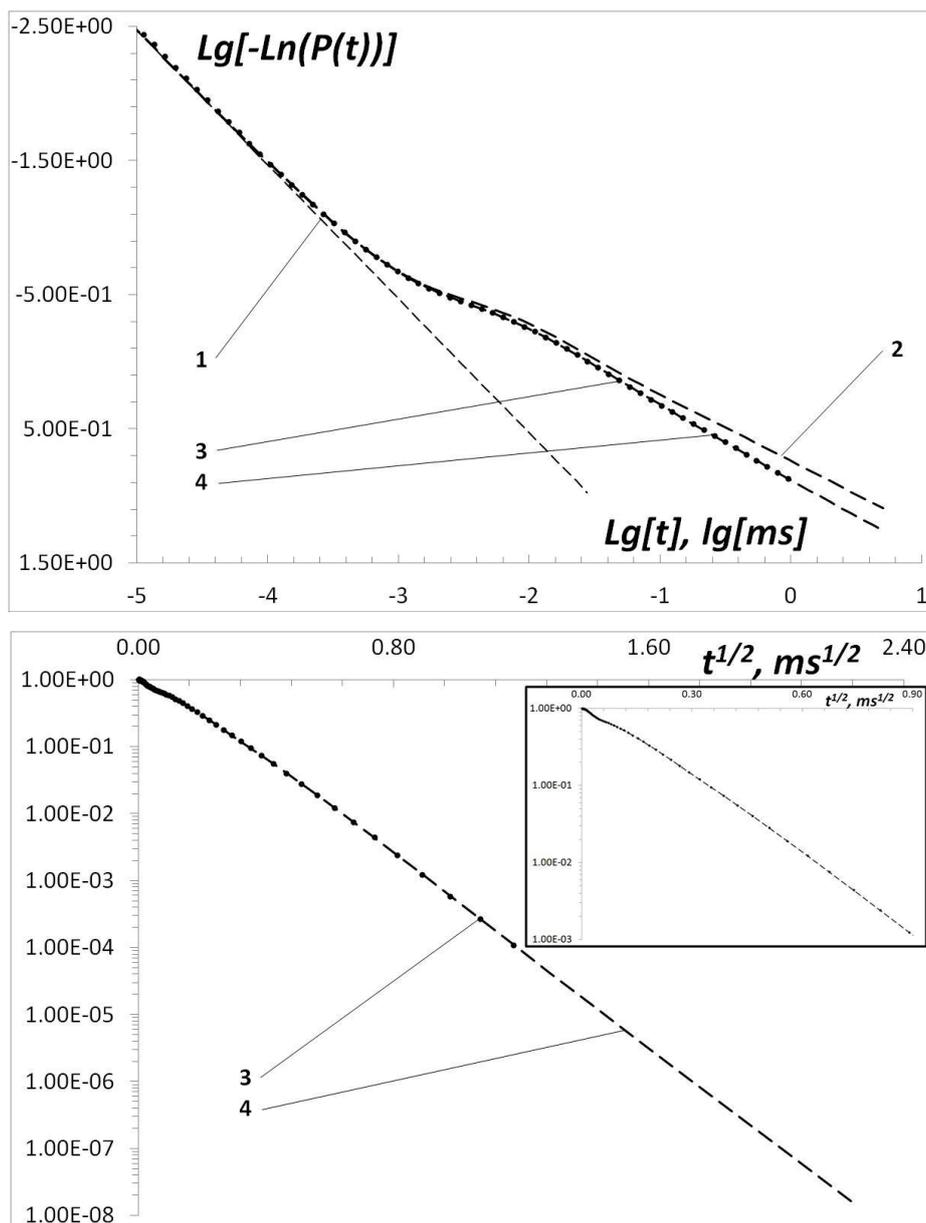


Рис. 1. Численно смоделированные кинетические кривые миграционно-ускоренного тушения донорных возбуждений в массивном кристалле со структурой CaF_2 : $n_D = 0.1306 \text{ nm}^{-3}$; $n_A = 1.7496 \text{ nm}^{-3}$; $C_{DD} = 7.4148 \text{ ms}^{-1} \text{ nm}^6$; $C_{DA} = 0.175 \text{ ms}^{-1} \text{ nm}^6$; $\alpha = \gamma_A / \gamma_D = 2.0584 > 1$;

1 - (пунктир) – кривая $\exp[-W_{\text{ORD}}t]$ где W_{ORD} – скорость тушения донорных возбуждений на упорядоченной стадии [1,2];

2 - (пунктир) – кривая статического тушения донорных возбуждений, рассчитанная с помощью выражения ГКС [1,2];

3 - (точки) – алгоритм статистических испытаний;

4 - (пунктир) - первый подход (Eig).

В модельный объем каждой конфигурации вбрасывалось случайным образом 12797 доноров и 171443 акцептора. При этом доноры распределялись по узлам катионной подрешетки,

акцепторы распределялись по узлам анионной подрешетки. При реализации подхода, использующего функцию Eig, кинетика тушения донорных возбуждений является усредненной по всем возможным траекториям движения донорного возбуждения в пределах конкретной конфигурации доноров и акцепторов. Время, необходимое для расчета кинетики тушения донорных возбуждений одной конфигурации, лежит в пределах $\sim 3800 \div 4000$ сек. Всего в рамках первого подхода рассчитано 100 конфигураций. При реализации алгоритма статистических испытаний каждый донор конфигурации первоначально возбуждался $Z=10$ раз. Таким образом, для каждой конфигурации реконструировалась кинетика тушения $N_{D(12797)} * Z_{(10)} \sim 1.28 * 10^5$ донорных возбуждений. Время, необходимое для расчета одной конфигурации, лежит в пределах $\sim 75000 \div 80000$ сек. Всего в рамках второго подхода рассчитано 24 конфигурации. Сопоставление кинетических кривых 3 и 4 показало хорошее согласие до глубины выгорания донорных возбуждений $P(t) \sim 10^{-4}$ включительно (границы достоверности стохастического эксперимента: количество донорных возбуждений на начальный момент времени $\sim 1.28 * 10^5$). Наличие хорошего согласия между кинетическими кривыми 3 и 4 подтверждает как адекватность и правомерность использования алгоритма статистических испытаний для решения линейной математической модели, соответствующей конкретному физическому процессу, так и возможность применения метода Монте-Карло для моделирования процесса тушения донорных возбуждений в исследуемых системах на современных серийных вычислительных машинах.

3. Обсуждение результатов моделирования.

Анализ кривых 3 и 4 показал наличие как участка, соответствующего упорядоченной стадии тушения, так и участка, соответствующего неупорядоченной стадии тушения донорных возбуждений. Это подтверждается хорошим согласием кривых 2, 3 и 4, кривая 2 рассчитана с помощью выражения ГКС для случая статического тушения донорных возбуждений при значениях базовых параметров $n_A = 1.7496 \text{ nm}^{-3}$; $C_{DA} = 0.175 \text{ ms}^{-1} \text{ nm}^6$; $S_{DA}=6$ (диполь-дипольный механизм тушения возбуждений) [1, 2]:

$$P(t) = \exp \left[\sum_{i=1..N} \ln \left[1 - c_A \left(1 - \exp \left[-W_{0i}(r) \cdot t \right] \right) \right] \right] \quad (3)$$

где относительная концентрация акцепторов $c_A = N_A/N$; N_A -количество акцепторов; N -количество узлов, которые могут быть заселены акцепторами, вероятность элементарного акта передачи возбуждения с донора на акцептор $W_{DA} \sim C_{DA} r^{-S_{DA}}$; суммирование осуществляется по всем N узлам акцепторной подрешетки, расстояния донор-акцептор отсчитываются относительно узла 0, в котором расположен донор.

Идентификация функционального поведения кинетики тушения донорных возбуждений на временах $t_2 > 1.6 \cdot 10^{-3} \text{ ms}$ находится в процессе исследования.

Работа поддержана РФФ (проект № 16-12-10077, “Сильно люминесцирующие водные коллоиды кристаллических наночастиц фторидов, легированные ионами неодима, для визуализации биотканей в ближнем инфракрасном диапазоне.”)

Литература

1. S. I. Golubov and Yu. V. Konobeev, “On the Procedure of Averaging in the Theory of Resonance Electron Excitation Energy Transfer,” *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 13 (11), 3185–3190 (1971) [*Sov. Phys. Solid State* 13 (11), 2679–2682 (1971)].
2. V. P. Sakun, “Kinetics of Energy Transfer in Crystals,” *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)* 14 (8), 2199–2210 (1972) [*Sov. Phys. Solid State* 14 (8), 1906–1914 (1972)].

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЕНАНТРОЛИНОВЫХ И ОКСИХИНОЛИНОВЫХ МЕТАЛЛ-КОМПЛЕКСОВ И ФТОРОБОРАТНОЙ СТЕКЛЯННОЙ МАТРИЦЫ

**О.Б. Петрова, М.О. Анурова, Е.В. Ермолаева, И.В. Тайдаков,
А.А. Аккузина, А.В. Хомяков, И.Х. Аветисов**

*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

Гибридные материалы (ГМ) находят широкое применение в фотонике в качестве активных и пассивных элементов, а также элементов интегральной оптики [1]. Возможность получения стойких, стабильных фотолюминесцентных ГМ безводным расплавленным методом было показано на примере оксихинолиновых [2-4] и фенатролиновых [5-8] люминесцирующих органических металло-комплексов в матрицах низкоплавких боратных стекол.

В данной работе ГМ синтезировали в расплаве стекла $80\text{PbF}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3$, по методике, описанной в [6, 8]. В качестве органической части использовали фенатролиновые металло-комплексы с РЗЭ и 8-оксихиноляты (Mq) металлов, применяемые в технологии ОСИД в качестве люминофоров, а также отдельные лиганды, не люминесцирующие в порошковом виде (табл. 1). Анализ элементного состава ГМ проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA3-LMU с рентгеноспектральным микроанализатором EDS Oxford Instruments X-MAX-50. Спектры пропускания исследовали на спектрофотометре Cary Varian 5000. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были сняты на спектрофлуориметре Fluorolog 3D (Horiba Jobin Yvon) при возбуждении диодом с $\lambda=377$ нм.

Полученные образцы ГМ представляли собой прозрачные стекловидные отливки, из которых были изготовлены плоскопараллельные полированные пластинки толщиной 3 мм. Спектры пропускания пластинок ГМ полностью соответствуют

спектру пропускания матричного стекла, ГМ прозрачны в диапазоне 350-3500 нм.

Таблица 1. Органические компоненты ГМ

№	Органический компонент	Обозначение
1	(1H-пиразол-4-ил) нонан-1,3- дионато-(1,10-фенантролин) гадолиний (III)	Gd(Pyr) ₃ (Phen)
2	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) иттрий (III)	Y(NTA) ₃ (Phen)
3	три(4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) европий (III)	Eu(NTA) ₃ (Phen)
4	1,10-фенантролин	Phen
5	4,4,4-трифторо-1-(2-нафтил) бутан-1,3-дион	NTA
6	8-оксихинолят лития	Liq
7	8-оксихинолят натрия	Naq
8	8-оксихинолят калия	Kq
9	8-оксихинолят рубидия	Rbq
10	8-оксихинолят цезия	Csq
11	два-(8-оксихинолят) магния	Mgq ₂
12	два-(8-оксихинолят) стронция	Strq ₂
13	два-(8-оксихинолят) цинка	Znq ₂
14	три-(8-оксихинолят) алюминия	Alq ₃
15	три-(8-оксихинолят) галлия	Gaq ₃
16	три-(8-оксихинолят) индия	Inq ₃
17	три-(8-оксихинолят) скандия	Scq ₃

Спектры ФЛ ГМ на основе фенантролиновых комплексов и лигандов (рис. 1) представляют собой широкие полосы в области 400 – 650 нм. Такая полоса присутствует как в случае применения люминофоров с лигандо-центрированной люминесценцией (Gd(Pyr)₃(Phen) и Y(NTA)₃(Phen)), так и в случае люминофора с металло-центрированной люминесценцией (Eu(NTA)₃(Phen)). Во втором случае, наряду с широкой полосой, присутствуют узкие линии люминесценции РЗ иона. ГМ на основе отдельных лигандов проявляют такую же люминесценцию, при том, что порошковые лиганды не люминесцируют. Анализ спектров указывает на то, что широкая полоса связана именно с органической составляющей.

ГМ на основе 8-оксихинолиновых комплексов также показывают широкую полосу ФЛ (рис. 2) с максимумами от 506 до 530 нм (кроме ГМ: Mgq₂ с максимумом на 471 нм). Для ГМ на основе 8-оксихинолятов металлов I и III групп наблюдается

уменьшение интенсивности с ростом атомной массы металла. ГМ: Srq₂ показал наиболее яркую люминесценцию с максимумом полосы на 528 нм и шириной 123 нм.

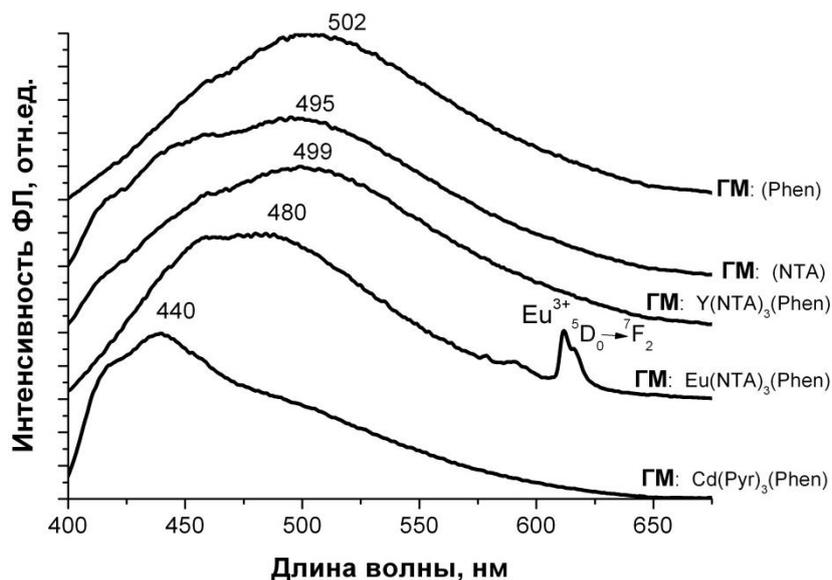


Рис. 1. Спектры люминесценции ГМ на основе фенатролиновых металл-комплексов и отдельных лигандов с оксифторидным стеклом

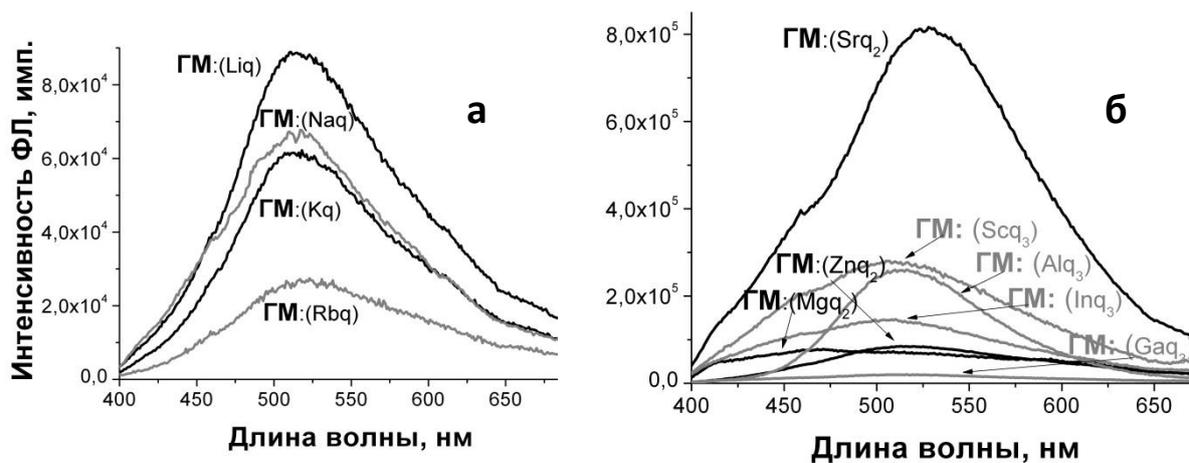


Рис. 2. Спектры люминесценции ГМ на основе 8-оксхинолиновых металл-комплексов: а) металлов I группы, б) металлов II (черные линии) и III (серые линии) групп

Координаты цветности свечения ГМ смещаются от зеленых и синих цветов к белому цвету. Вероятно, при синтезе ГМ могут происходить конкурирующие реакции между компонентами матрицы стекла и органическими лигандами с образованием 8-оксхинолятов бора, свинца или алюминия в разных конформациях.

Высокотемпературный расплавный метод позволяет получать эффективно люминесцирующие ГМ даже на основе органических люминофоров с относительно низкими (ниже температуры синтеза) температурами плавления или разложения.

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

Литература

1. Lebeau V., Innocenzi P. // *Chem. Soc. Rev.*, (2011) Vol. 40, pp.886-906.
2. Петрова О.Б., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х., Мушкало О.А., Хомяков А.В., Чередниченко А.Г. // *Опт. и спектр.*, (2013) Том 114, № 6, с. 973–976.
3. Avetisov R., Petrova O., Khomyakov A., Mushkalo O., Akkuzina A., Cherednichenko A., Avetisov I. // *J. Cryst. Grow.* (2014) Vol. 401, pp. 449-452.
4. Сайфутяров Р.Р., Хомяков А.В., Аккузина А.А., Аветисов Р.И., Петрова О.Б., Аветисов И.Х., Кравченко С.В. // *Опт. и спектр.*, (2015) Том. 119, №. 1, с. 87-92
5. Petrova O.B., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Saifutyarov R.R., Akkuzina A.A., Mozhevitina E.N., Zhukov A.V., Avetisov I.Ch. // *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015) Vol. 2015, №7, pp. 1269–1274.
6. Петрова О.Б., Анурова М.О., Тайдаков И.В., Хомяков А.В., Аккузина А.А., Аветисов И.Х. // *Материалы XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред»*, Краснодар, 13-19 сентября 2015 г., с. 85-90.
7. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Mozhevitina E., Avetisov I. // *J. Non-Cryst. Sol.*, (2015) Vol. 429, pp. 213–218.
8. Petrova O., Taydakov I., Anurova M., Akkuzina A., Avetisov R., Khomyakov A., Avetisov I. // *Period. Polytech. Chem. Eng.*, (2016) Vol. 60, № 3, pp. 152-156.

Abstract. Novel luminescent organic-inorganic hybrid materials were synthesized by high temperature reaction between metalorganic components and inorganic low-melting lead fluoroborate glass. We used as organic agent various luminescent phenanthroline and 8-hydroxyquinoline complexes and individual non-luminescent ligands. We investigated photoluminescent, optical and mechanical property of hybrid materials.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КВАНТОВОЙ ТОЧКИ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКЕ

К.К. Пухов

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

1. Введение. В докладе рассматривается изменение люминесцентных характеристик квантовой точки (КТ) при заключении её в сферическую субволновую диэлектрическую оболочку. Ранее нами рассматривались излучательные свойства люминесцентных центров, находящихся вблизи и внутри сферических субволновых наночастиц (НЧ) структуры «ядро-оболочка» [1-2]. Связь этих двух тем естественна. По выражению Ж.И. Алфёрова, квантовая точка — это искусственный атом, свойствами которого мы можем управлять. В данном случае управление достигается заключением КТ в диэлектрическую оболочку. В указанных выше работах [1-2] предполагалось, что люминесцентные центры являются центрами малого радиуса, такими, как ионы переходных металлов или РЗ ионы. То есть, размеры центров много меньше постоянной решетки. На таких масштабах локальное микроскопическое (действующее) поле заметно отличается от макроскопического. Для учета этого обстоятельства в выражения для вероятности излучательных переходов вводилась (как множитель) поправка f_L на локальное поле. Здесь в качестве люминесцентного центра выступает макроскопическая КТ. Поскольку поле в КТ отличается от макроскопического поля в среде, окружающей НЧ, то поле в КТ также принято называть локальным (см., напр., текст и рис. 1 в [3]).

Приведенное далее в разделе 3 выражение для вероятности спонтанного перехода в КТ получено методом, представленным в работах [2, 4-7]. Суть метода заключается в следующем. Гамильтониан электродипольного взаимодействия КТ с электромагнитным полем определяется как

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

где $\hat{\mathbf{E}}^{(KT)}$ - оператор электрического поля, действующего в КТ; $\hat{\mathbf{d}}$ - оператор дипольного момента КТ.

Оператор электрического поля, действующего в среде, окружающей НЧ, есть

$$\hat{\mathbf{E}} = i \sum_{k,\sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{V\varepsilon_1}} \mathbf{e}_{k,\sigma} [a_{k,\sigma} - a_{k,\sigma}^+]. \quad (2)$$

Здесь ε_1 - диэлектрическая проницаемость среды, $a_{k,\sigma}$ и $a_{k,\sigma}^+$ есть соответственно операторы уничтожения и рождения фотонов с волновым вектором \mathbf{k} и поляризацией σ , $\mathbf{e}_{k,\sigma}$ - единичные вектора поляризации фотонов и V - объём квантования. Для решения поставленной задачи необходимо выразить линейным образом оператор $\hat{\mathbf{E}}^{(KT)}$ через оператор $\hat{\mathbf{E}}$. Эта связь устанавливается решением соответствующей задачи классической электродинамики с последующим переходом от классических полей к квантовым. Далее применяется обычный метод квантовой теории излучательных переходов [8]. Основными физическими причинами изменения скорости спонтанного распада является изменение плотности фотонных состояний и амплитуды нулевых колебаний электромагнитного поля, ответственных за спонтанный распад [2,7].

2. Поле в субволновой квантовой точке, заключённой в сферическую диэлектрическую оболочку.

Рассмотрим субволновую сферическую НЧ структуры «ядро-оболочка» (рис.1), находящуюся в поле \mathbf{E} внешней электромагнитной волны.

Для субволновых частиц справедливо электростатическое приближение и хорошо известно [9-10], что в этом приближении электрическое поле в ядре НЧ (то есть, в КТ) однородно, причём его напряженность (\mathbf{E}_3) коллинеарна \mathbf{E} :

$$\mathbf{E}_3 = (9\varepsilon_1\varepsilon_2 / \Delta)\mathbf{E}. \quad (3)$$

Знаменатель Δ формулы (3) определяется выражением [9-10]

$$\Delta = (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) + 2(b/a)^3(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2) \quad (4)$$

В отсутствие оболочки ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) будет

$$\mathbf{E}_3 = [3\varepsilon_1 / (\varepsilon_3 + 2\varepsilon_1)]\mathbf{E}, \quad (5)$$

что совпадает с известным результатом [11].

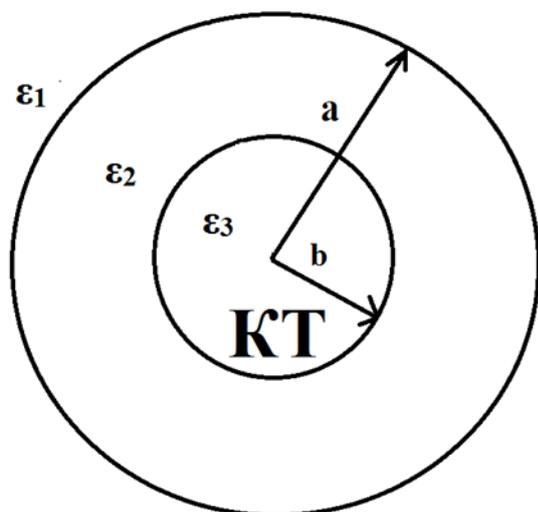


Рис. 1. Геометрия задачи: a - радиус всей наночастицы, b - радиус ядра наночастицы (квантовой точки); ε_1 , ε_2 , и ε_3 есть диэлектрические проницаемости среды (окружающей НЧ), оболочки и квантовой точки соответственно.

3. Электродипольные переходы в КТ, заключённой в сферическую диэлектрическую оболочку.

Применяя метод, изложенный в разделе 1, для вероятности электродипольного спонтанного перехода КТ из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ получаем следующее выражение:

$$A_{if}^{ed} = n_1 \left[\frac{9\varepsilon_1\varepsilon_2}{\Delta} \right]^2 \frac{4\omega^3 |\hat{\mathbf{d}}_{if}|^2}{3\hbar c^3}. \quad (6)$$

Здесь $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$ - показатель преломления среды, ω и $\hat{\mathbf{d}}_{if}$ есть соответственно частота и дипольный момент перехода.

Для безоболочечной КТ ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) формула (6) принимает, в соответствии с (5), вид, аналогичный соответствующим формулам для нормализованных вероятностей спонтанного перехода, полученным в пионерских работах [12-13].

$$A_{if}^{ed} = n_1 \left[\frac{3\varepsilon_1}{2\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right]^2 \frac{4\omega^3 |\hat{\mathbf{d}}_{if}|^2}{3\hbar c^3}. \quad (7)$$

4. Обсуждение. Особенностью КТ, по сравнению с люминесцентными центрами малого радиуса, является сильная

делокализация волновых функций КТ, что ведёт к существенной зависимости дипольного момента перехода от толщины и физических свойств оболочки. С этим же связано явление мерцания флюоресценции одиночных КТ в оболочке [14]. Следует отметить, в работе [15] озаглавленной как «Resonance-enhanced spontaneous emission from quantum dots», фактически рассматривалось излучение классического электрического диполя, помещенного в центр диэлектрической сферы произвольного радиуса a . Т.е., КТ моделировалась точечно-подобным (pointlike) диполем p . Излучение диполя p исследовалось методом классической электродинамики. Поле, создаваемое диполем p , находилось по вектор-потенциалу дальнего поля диполя $A(r) = -ikpe^{ikr} / r$. Авторы работы [15] нашли отношение (Γ_0) энергии излучения диполя при конечном значении a к энергии излучения диполя, помещенного в бесконечную среду (т.е., при $a \rightarrow \infty$).

5. Заключение. Полученная простая формула (6) показывает, как, регулируя радиус и диэлектрическую проницаемость оболочки, можно менять излучательные характеристики квантовой точки.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН Ш.2.7.

Литература

1. К.К. Пухов // Материалы XXI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 13-19 сентября 2015, стр. 116.
2. К.К. Pukhov // J. Lumin. 169, Part B, 503 (2016).
3. Y.-W. Jiang, K.-D. Zhu // Appl. Phys. B 90, 79–85 (2008).
4. К.К. Пухов, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский // Письма в ЖЭТФ 88, 14 (2008).
5. К.К. Пухов // Материалы XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 20-26 сентября 2009, с. 194.
6. К. К. Pukhov // J. of Rare Earths 27, 637 (2009).
7. К.К. Pukhov, Т. Т. Basiev // Opt. Mater. 32, 1664 (2010).

8. П.А.М. Дирак, *Принципы квантовой механики*, М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1960.
9. A.L. Aden and M. Kerker // J. Appl. Phys. 22, 1242 (1951).
10. A.E. Neeves and M.H. Birnboim // J. Opt. Soc. Am. B 6, 787 (1989).
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, М.: Наука, 1982.
12. H. Chew // Phys. Rev. A 38, 3410 (1988).
13. E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, R. Bhat // Phys. Rev. Lett. 61, 2546 (1988).
14. И.С. Осадько // УФН 186, 489 (2016).
15. W.A. Saunders, K.J. Vahala, H.A. Atwater, R.C. Flagan // J. Appl. Phys. 72, 806 (1992).

К.К. Pukhov, RADIATIVE PROPERTIES OF A QUANTUM DOTE IN THE DIELECTRIC SHELL

Abstract. In this talk, the luminescent characteristics of quantum dot embed ded in the spherical subwavelength dielectric shell is discussed. The obtained expression show how the spontaneous emission of quantum dot can be controlled and engineered due to the dependence of the emission rate on core-shell radius and permittivities.

**GROWTH AND CHARACTERIZATION OF NEW
QUATERNARY CHALCOGENIDE NONLINEAR
CRYSTALS FOR THE MID-INFRARED SPECTRAL
RANGE: BaGa₂GeS₆ AND BaGa₂GeSe₆**

**Valeriy V. Badikov,¹ Dmitry V. Badikov,¹ Anastasia V. Badikova,⁵
Anna A. Fintisova,¹ Vladimir B. Laptev,² Konstantin V. Mitin,³
Galina V. Pavlenko,⁵ Egor V. Chebotaev,⁵ Galina S.
Shevyrdyaeva,¹ Svetlana S. Sheina,¹ Nadezhda I. Shchebetova,³
and Valentin Petrov⁴**

¹*High Technologies Laboratory, Kuban State University,
Stavropolskaya Str. 149, 350040 Krasnodar, Russia*

²*Institute of Spectroscopy, Russian Academy of Sciences, Fizicheskaya
Str. 5, 142190 Troitsk, Russia*

³*Astrophysika National Laser Centre, Volokolamskoe Sh. 95, 125424
Moscow, Russia*

⁴*Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast Spectroscopy,
Max-Born-Str. 2a, 12489 Berlin, Germany, petrov@mbi-berlin.de*

⁵*KubSU-Crystals Ltd. Serbskaya str. 5, 350910 Krasnodar, Russia*

The search for new highly efficient non-oxide nonlinear crystals for the mid-IR part of the spectrum is very active in recent years, mainly in relation to frequency down-conversion of advanced all-solid-state laser sources operating in the near-IR [1]. However, only few such crystals are commercially available and widely spread. On the first place, these are the I-III-VI₂ chalcopyrites AgGaS₂ (AGS) and AgGaSe₂ (AGSe) which represent the benchmarks for pumping near 1 μm (Nd- or Yb-laser systems) and near 1.5 μm (Er-laser systems). In addition AGSe is the primary choice for frequency doubling of CO₂ lasers at 10.6 μm. Both of them show, however, a number of limitations which hinder their application in practice. On the first place this is the chemical instability of the polished surface in air. In addition, the optical damage thresholds are one of the lowest, especially for down-conversion. Moreover, to obtain optically uniform samples, annealing at high temperature is necessary for long periods.

The development of high optical quality BaGa₄S₇ (BGS) and BaGa₄Se₇ (BGSe) crystals as alternatives to AGS and AGSe, can be considered as a successful step since these two compounds are

chemically stable and show much larger band-gaps and higher optical damage thresholds at similar transmission windows in the mid-IR [2]. However, both of them are biaxial (BGS is orthorhombic and BGSe monoclinic) which complicates their characterization (e.g. the determination of all tensor components) and hinders their application potential.

Recently, a new class of potentially interesting quaternary Ba chalcogenides has been identified: BaGa_2AB_6 ($\text{A} = \text{Si, Ge}$; $\text{B} = \text{S, Se}$) [3-4], that present another alternative to AGS and AGSe. While the second-harmonic generation (SHG) tests with powders reveal nonlinearities similar to those of AGS and AGSe, the corresponding band-gaps are larger and one could expect higher damage thresholds [3]. Further powder tests confirmed that their birefringence should be sufficient for phase-matching [4]. Subsequent work revealed that $\text{BaGa}_2\text{SnSe}_6$ also belongs to this family and exhibits even higher nonlinearity [5]. The general trend of increasing nonlinearity with decreasing band-gap remains valid for the entire series. Although the crystallographic studies based on X-ray diffraction data can be considered as complete, the lack of large single crystals restricted the optical studies to powder tests while theoretical models yielded some predictions about the nonlinearity and the birefringence.

We established that in this series, $\text{BaGa}_2\text{SiS}_6$ and $\text{BaGa}_2\text{SiSe}_6$ are chemically unstable in air whereas the rest of these quaternary compounds (including $\text{BaGa}_2\text{SnS}_6$ which we were able to grow for the first time) are stable. For this reason in this work we focus on the Ge compounds, $\text{BaGa}_2\text{GeS}_6$ (BGGs) and $\text{BaGa}_2\text{GeSe}_6$ (BGGSe). We report on their synthesis, growth, characterization (transmission, dispersion, birefringence, nonlinearity), and first realization of phase-matched SHG with high optical quality samples of BGGs and BGGSe.

For synthesis of the two quaternary compounds we used pure chemical elements: Ba (99.9%), Ga (99.999%), Ge (99.999%), S (99.999%) and Se (99.999%). The binary compounds Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 , GeS_2 and GeSe_2 were synthesized from these elements in evacuated (10^{-6} mbar) quartz ampoules at high temperature. BGGs was synthesized in a graphitized quartz ampoule filling it with metallic Ba and sulfur (composition BaS), Ga_2S_3 and GeS_2 in 1:1:1 molar ratio. The ampoule was sealed off under vacuum (10^{-6} mbar) conditions by

means of a gas burner. The procedure for BGGSe was analogous. The ampoules were then inserted into a horizontal oven and heated to 1000°C within 16 h. The melt was kept at this temperature for additional 24 h, mixing it until complete homogenization. Finally, the heated ampoules were transferred into the oven for crystal growth by the Bridgman-Stockbarger technique.

The melting temperature of the compounds was determined by differential scanning calorimetry (DSC). The sample to be analyzed (with a mass of 1 g) was loaded into a quartz ampoule and sealed off under vacuum. The heating and cooling speed was 30°C/min. The determined melting temperature of BGGs is 983°C and that of BGGSe is 877°C. The corresponding values reported in [3] are 941°C and 880°C.

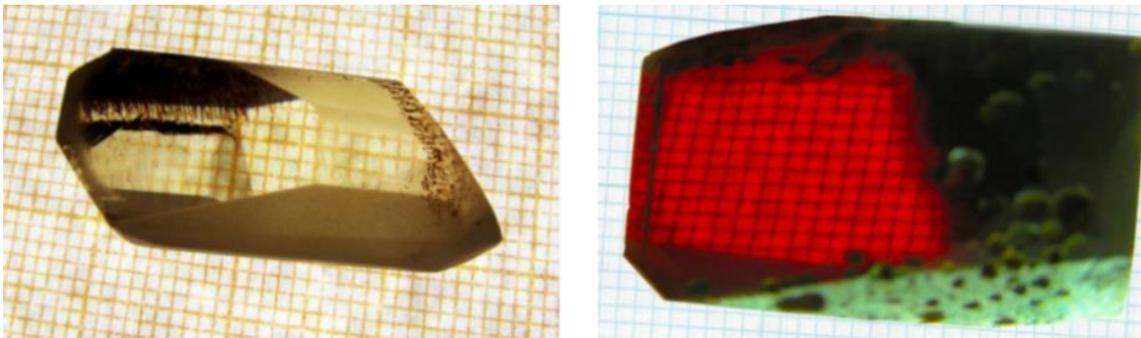


Fig. 1. Parts of as-grown boules of BGGs (left) and BGGSe (right) with polished surfaces

The BGGs(e) crystals were grown by the vertical Bridgman-Stockbarger method in an oven with a thermal gradient of 10°C/cm in the crystallization zone by heating the melt to 30-40°C above the melting point. The growth speed was 6 mm/day. BGGs and BGGSe both exhibit congruent melting character. No annealing was necessary for these compounds. Figure 1 shows photographs of fragments of as-grown boules of BGGs and BGGSe.

The usual method of orientation applied when processing nonlinear optical elements made of chalcogenide crystals grown from the melt by the Bridgman-Stockbarger method is based on highly accurate X-ray analysis. This requires preliminary knowledge of the crystallographic orientation with an accuracy of few degrees for which we normally apply the method of asterism. This method is based on illumination of a roughly polished crystal surface by a parallel beam

and observation of the reflected light pattern on a screen. As a result of reflections on microscopic fragments of cleavage planes located within the examined rough surface, a characteristic pattern is formed on the screen which depends on the crystal symmetry and allows one to identify the crystallographic axes.

Quite unexpectedly, in BGGs and BGGSe crystals we were unable to observe asterism, in striking contrast to our experience with a great number of other chalcogenide crystals, including AGS, AGSe, BGS, BGSe, AgInSe₂, AgGaGeS₄, HgGa₂S₄, CdGa₂S₄, LiInS₂, LiInSe₂, ZnS, ZnSe, and many others. Consequently, we had to apply optical methods (conoscopy) for preliminary orientation of the crystalline samples. Figure 2 shows conoscopic pictures recorded with plates made of the uniaxial BGGSe, placed between two crossed polarizers, for monochromatic light propagation perpendicular (left) and along (right) the *c*-crystallographic axis which coincides with the optical axis.

The space group of BGGs and BGGSe is *R*3 [3,4] belonging to crystal class (point group) 3. For this enantiomorphic polar crystal class, the scalar gyration parameter is non-zero for light propagation along the optical axis where the birefringence vanishes. That is why two circularly polarized waves propagate along the *c*-axis, the polarization becomes elliptic for slight deviation from this direction, and finally, for angle values of few degrees birefringence becomes the dominant effect. For this reason, in Fig. 2 (right), isogyres in the form of a dark cross are not observed for light propagation along the optical axis of BGGSe while colored concentric rings (isochromes) are seen in the peripheral regions, which is characteristic of non-gyrotropic crystals. Similar conoscopic pictures were obtained also for BGGs.

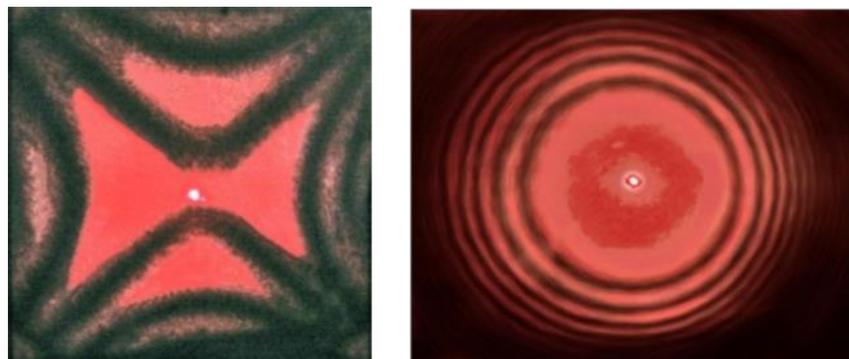


Fig. 2. Conoscopic pictures of the uniaxial BGGSe crystal recorded with *a*-cut (left) and *c*-cut (right) samples

X-ray data were collected on a DIFRAY 401 M diffractometer (Scientific Instruments, St. Petersburg, Russia). The identification of the BGGs and BGGSe compounds was based on comparison of the recorded diffractograms (in particular the interplanar spacings and relative intensities) using powder samples with those from the literature [3]. The derived lattice parameters for BGGs are $a = 9.602 \text{ \AA}$, $c = 8.690 \text{ \AA}$, and $\rho = 3.890 \text{ g/cm}^3$, and for BGGSe they are $a = 10.008 \text{ \AA}$, $c = 9.090 \text{ \AA}$, and $\rho = 5.200 \text{ g/cm}^3$. The corresponding X-ray diffractograms are shown in Fig. 3.

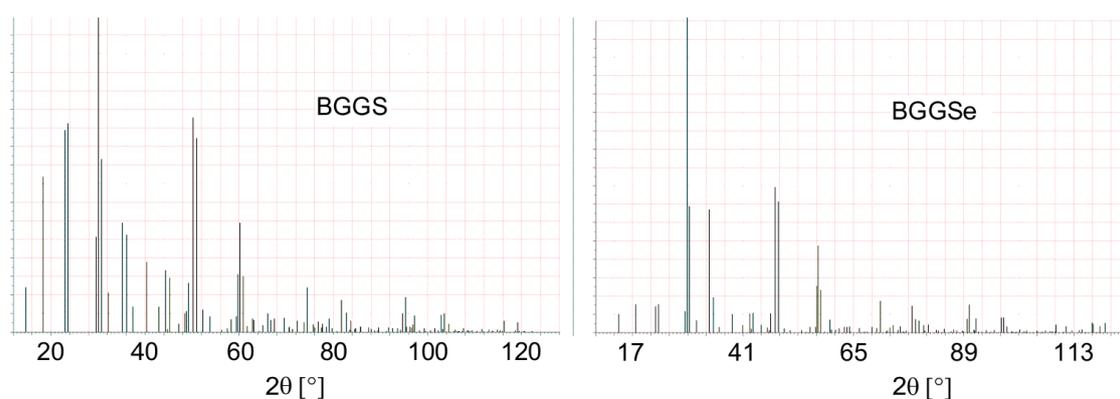


Fig. 3. X-ray diffractograms of BGGs (left) and BGGSe (right) using $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$

The final orientation of the crystalline samples was performed by the X-ray diffractometer in terms of azimuthal angle φ and polar angle θ defined in the orthogonal frame of the optical indicatrix xyz . According to the standards for the point group 3, the x -axis is chosen to be parallel to one of the crystallographic a -axes, the z -axis is parallel to the polar crystallographic c -axis, and the y -axis is chosen to form a right-handed orthogonal frame.

Transmission spectra in the visible – near-IR and also in the mid-IR were recorded using high quality thick samples with unpolarized light, see Fig. 4. The 0-level transmission of the visible cut-off edge is at $0.41 \mu\text{m}$ for BGGs and at $0.58 \mu\text{m}$ for BGGSe. The room temperature band-gap values were determined with thin a -cut samples in polarized light: we obtained 3.37 eV or $0.368 \mu\text{m}$ (o-wave) and 3.29 eV or $0.377 \mu\text{m}$ (e-wave) for BGGs, and 2.38 eV or $0.522 \mu\text{m}$ (o-wave) and 2.31 eV or $0.537 \mu\text{m}$ (e-wave) for BGGSe. These values

are in accordance with the band-gaps determined in [3] from diffuse reflectance spectra, 3.23 eV for BGGs and 2.22 eV for BGGSe but contradict the 2.81 eV estimate for BGGSe by the same method in [4]. It can be concluded that both BGGs and BGGSe can be pumped at 1.064 μm (Nd:YAG laser systems) without two-photon absorption (for o-polarized wave).

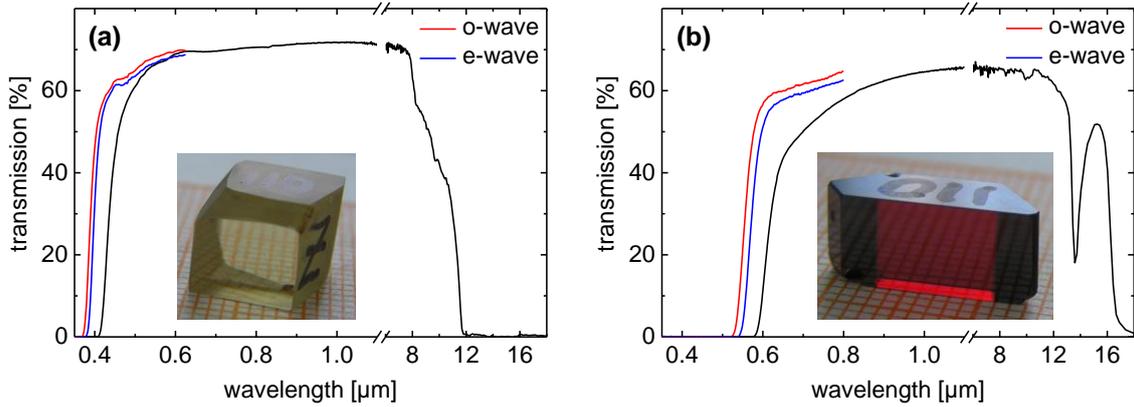


Fig. 4. Transmission of (a) a 9.4 mm thick sample of BGGs and (b) a 4.84 mm thick sample of BGGSe recorded with unpolarized light (black lines). The samples themselves are shown as insets. Polarized measurements near the band edge performed with thin a -cut plates of BGGs (114 μm) and BGGSe (124 μm) are shown by red (o-wave) and blue (e-wave) lines

The good transparency of BGGs extends in the mid-IR up to $\sim 7.8 \mu\text{m}$ from which point it gradually decays down to the 0-level at $\sim 11.8 \mu\text{m}$. The good transparency of BGGSe extends up to almost 12 μm , covering the important 10.6 μm fundamental wavelength of the CO_2 laser. Beyond this wavelength the transmission spectrum shows a typical feature for multi-phonon absorption and decays to the 0-level at $\sim 18 \mu\text{m}$.

The refractive indices were measured by the minimum deviation technique. Two triangular prisms were fabricated for this purpose, which are shown in Fig. 5. The BGGs prism had an apex angle of $14^\circ 25' 22''$ and entrance surface dimensions of 10.17 (side) \times 8.5 (height, along c) mm^2 . The BGGSe prism had an apex angle of $14^\circ 31' 41''$ and dimensions of 10.78 (side) \times 12.32 (height, along c) mm^2 .

The dispersion of the two principal refractive indices of BGGs was measured between 0.435 and 10 μm and that of BGGSe between 0.66 and 10 μm , see Fig. 5. BGGs and BGGSe are positive uniaxial

crystals ($n_e > n_o$): the birefringence of BGGs is in the ~ 0.05 - 0.07 range and that of BGGSe is larger, ~ 0.8 - 0.11 . These values agree fairly well with the theoretical predictions in [3], e.g. 0.068 for BGGs and 0.15 for BGGSe at $1 \mu\text{m}$, however, the calculated refractive indices in [3] are overestimated: e.g. at $1 \mu\text{m}$ they are 2.534-2.602 (BGGs) and 2.89-3.04 (BGGSe). Since the second order nonlinearity to a great extent depends on the linear susceptibility this throws some doubt on the accuracy of the nonlinear coefficients calculated in [3].

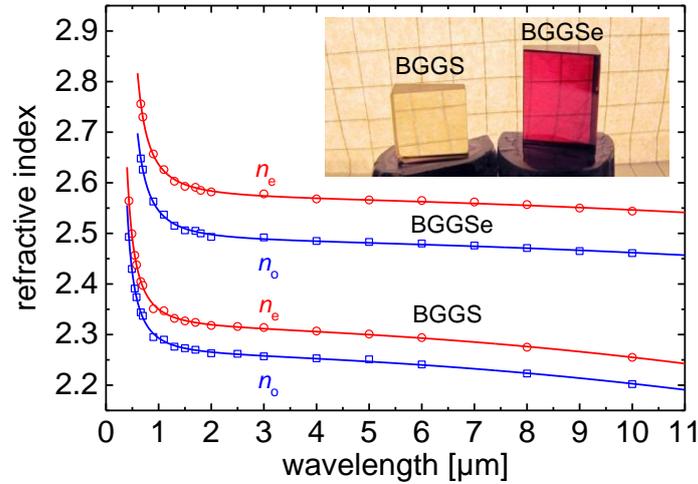


Fig. 5. Measured (symbols) and calculated (curves) refractive indices of BGGs and BGGSe. The inset shows the two prisms used for the measurements

Table 1. Sellmeier coefficients of BGGs and BGGSe

crystal	n_o/n_e	A	B [μm^2]	C [μm^2]	D [μm^{-2}]	validity range [μm]
BGGs	n_o	5.1047	0.1480	0.0562	0.00253	
	n_e	5.3488	0.1674	0.0536	0.00265	0.435-10
BGGSe	n_o	6.1746	0.2679	0.1174	0.00116	
	n_e	6.6022	0.3030	0.1324	0.00121	0.660-10

The measured refractive indices were fitted by Sellmeier equations with one pole and an IR quadratic correction term in the form $n^2 = A + B / (\lambda^2 - C) - D\lambda^2$. The fit parameters are summarized in Table 1 while the calculated refractive indices can be seen in Fig. 5. There are four independent non-zero tensor components for point group 3 under Kleinman symmetry: d_{11} , d_{22} , d_{33} , and $d_{31}=d_{15}$. The effective nonlinearity is given by:

$$d_{\text{eff}} = (d_{11}\sin 3\varphi + d_{22}\cos 3\varphi)\cos^2\theta \quad (1)$$

$$d_{\text{eff}} = (d_{11}\cos 3\varphi - d_{22}\sin 3\varphi)\cos\theta + d_{31}\sin\theta \quad (2)$$

for type-I (ee-o) and type-II (oe-o or eo-o) interaction, respectively. The calculated SHG phase-matching curves for BGGs and BGGSe are shown in Fig. 6.

The calculations predict phase-matched SHG in BGGSe at 10.6 μm both for type-I and type-II interaction with very similar d_{eff} if d_{11} is utilized ($\varphi = 30^\circ$ or 90° and $\varphi = 0^\circ$ or 60° , respectively) and the effect of d_{31} is neglected. However, for BGGs, because of the lower birefringence, even type-I SHG is at the limit while type-II is impossible.

The same samples depicted in Fig. 4 were used for SHG tests at 10.6 μm with a CO_2 laser. The 9.4-mm thick BGGs was cut at $\theta = 76^\circ$, $\varphi = 30^\circ$. The 4.84-mm thick BGGSe was cut at $\theta = 36^\circ$, $\varphi = 30^\circ$. Note that the choice of the azimuthal angle φ according to Eqs. (1)-(2) allows one to study both type-I (utilizing d_{11}) and type-II (utilizing d_{22} and d_{31}) interaction if phase-matching can be achieved by adjusting the polar angle θ . A 12.45-mm thick type-I AGSe crystal was used as a reference sample, cut at $\theta = 52^\circ$, $\varphi = 45^\circ$ ($d_{\text{eff}} = d_{36}\sin\theta$, $d_{36} = 29.5 \text{ pm/V}$ [6]). All samples were uncoated.

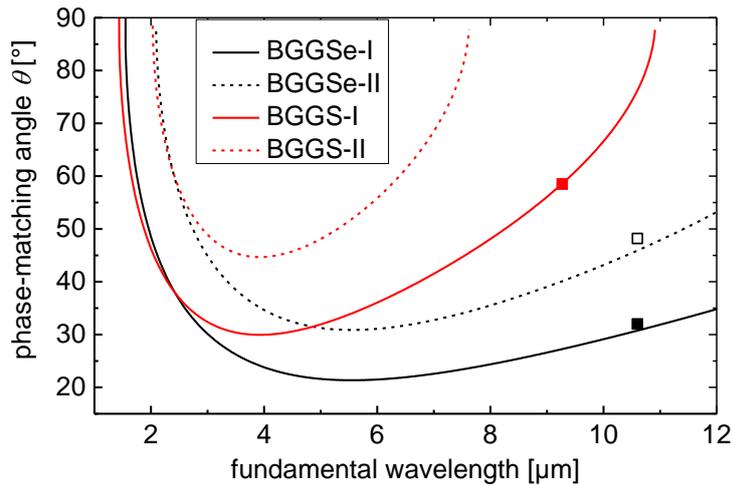


Fig. 6. Calculated phase-matching curves for SHG in BGGs and BGGSe for type-I and type-II interaction. The experimental results are indicated by squares

The TEA CO₂ laser emitted 100-ns long pulses at 10.6 μm at a repetition rate of 1 Hz. The maximum available energy was 100 mJ. The fundamental radiation was focused with a 1.2-m BaF₂ lense and the nonlinear crystals were placed in the focal position where the Gaussian beam radius was ~2 mm. Under these conditions SHG was obtained with BGGSe but not with BGGs. The type-I phase-matching angle calculated with Eqs. (1)-(2) is 31.7° while the experimental result was 32°. Also for type-II phase-matching, the experimental angle was larger, by 2.4°, compared to the calculation with the Sellmeier equations. For the chosen nonlinear process, d_{eff} of BGGs is very low due to the lower birefringence. To observe SHG we tuned the CO₂ laser to 9.27 μm and repolished the BGGs sample to a polar angle of $\theta = 66^\circ$ while the thickness was reduced to 6.1 mm. SHG could be indeed observed under these conditions and the phase-matching angle was in excellent agreement with calculations. All experimental points are shown by symbols in Fig. 6.

It was possible to estimate the effective nonlinearity and from it d_{11} of BGGSe from comparison of the conversion efficiency in type-I interaction with AGSe in the small signal limit (<5% SHG efficiency). Since the spectral extend ($\Delta\nu < 0.14 \text{ cm}^{-1}$) and angular convergence of fundamental beam (1.8 mrad full angle at FWHM intensity) were much narrower than the spectral (25 cm⁻¹ for BGGSe and 9 cm⁻¹ for AGSe) and angular (external full angle exceeds 30 mrad for both crystals) acceptance, respectively, and the birefringence (spatial walk-off) could be neglected, the plane wave approximation is justified. Alternatively, the aperture length ($L_a \approx 2.7 L_c$ where L_c is the crystal length) and the effective length of focus ($L_f > 1 \text{ m}$) as defined by Boyd and Kleinman [7] are longer than the actual sample lengths. Assuming a loss coefficient of 1%/cm for both AGSe and BGGSe and taking into account the Fresnel reflections both at the entrance and exit surfaces, the result is d_{11} (BGGSe) $\sim 66 \pm 15 \text{ pm/V}$. The external SHG efficiency in type-II BGGSe was more than an order of magnitude lower compared to type-I. This leads to the conclusion that both d_{22} and d_{31} are much lower in magnitude or have the same sign in Eq. (2). For type-II SHG at 10.6 μm, $d_{\text{eff}} = 14.4 \text{ pm/V}$, which is much lower than $d_{\text{eff}} = 47.5 \text{ pm/V}$ for type-I. However, without knowledge of the exact octant in which the propagation takes place, and the magnitude and

relative sign of the d_{22} and d_{31} components of the 2nd order nonlinear susceptibility tensor one cannot rule out the possibility of achieving higher d_{eff} in both types of interaction.

In conclusion, high optical quality large size samples of the new non-centrosymmetric chalcogenide crystals BGGs and BGGSe have been grown for the first time which enabled the assessment of their major properties relevant to nonlinear optical applications. BGGs and BGGSe show a number practical advantages compared to the commercial AGS and AGSe crystals applicable in the same spectral ranges, on the first place being chemically stable and free of defects that require post growth treatment. While chemically they are related to the previously studied BGS and BGSe crystals which show also similar transparency ranges, BGGs and BGGSe possess higher symmetry and are optically uniaxial.

As a next step in their characterization we plan to evaluate all the independent nonlinear coefficients in magnitude and sign which will show whether higher effective nonlinearity is not possible by contribution of more than one tensor element through adequate selection of the azimuthal angle and the octant in which the propagation takes place.

No optical damage was observed in the SHG experiments performed. Using the same pump source (single 100-ns pulses at 10.6 μm) we carried out separate damage tests on thin plates of BGGs (2.8 mm) and BGGSe (2.2 mm) with random orientation. The Gaussian beam waist radius in the position of the samples was 0.38 mm. The obtained damage thresholds in terms of peak on-axis values are 14 J/cm^2 (140 MW/cm^2) for BGGs and 11 J/cm^2 (110 MW/cm^2) for BGGSe. Front surface damage was observed in all cases.

References

1. V. Petrov, "Frequency down-conversion of solid-state laser sources to the mid-infrared spectral range using non-oxide nonlinear crystals," *Progress Quantum Electron.* 42, 1-106 (2015).
2. V. Badikov, D. Badikov, G. Shevyrdyaeva, A. Tyazhev, G. Marchev, V. Panyutin, V. Petrov, and A. Kwasniewski, "Phase-matching properties of BaGa_4S_7 and BaGa_4Se_7 : Wide-bandgap nonlinear crystals for the mid-infrared," *Phys. Stat. Sol. RRL* 5(1),

- 31-33 (2011).
3. W. Yin, K. Feng, R. He, D. Mei, Z. Lin, J. Yao, and Y. Wu, "BaGa₂MQ₆ (M = Si, Ge; Q = S, Se): a new series of promising IR nonlinear optical materials," Dalton Trans. 41(18), 5653-5661 (2012).
 4. X. Lin, Y. Guo, and N. Ye, "BaGa₂GeX₆(X=S, Se): New mid-IR nonlinear optical crystals with large band gaps," J. Sol. State Chem. 195, 172-177 (2012).
 5. X. Li, C. Li, P. Gong, Z. Lin, J. Yao, and Y. Wu, "BaGa₂SnSe₆: A new phase-matchable IR nonlinear optical material with strong second harmonic generation response," J. Mater. Chem. C 3, 10998-11004 (2015).
 6. J.-J. Zondy, "Experimental investigation of single and twin AgGaSe₂ crystals for CW 10.2 μm SHG," Opt. Commun. 119(3-4), 320-326 (1995).
 7. G. D. Boyd and D. A. Kleinman, "Parametric interaction of focused Gaussian light beams," J. Appl. Phys. 39(8), 3597-3639 (1968).

ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ ИТТЕРБИЯ В СИНТЕТИЧЕСКОМ ФОРСТЕРИТЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

А.А. Суханов¹, В.Ф. Тарасов¹, Е.В. Жариков^{2,3}, Д.А. Лис²,
К.А. Субботин²

¹*Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского
Казанского научного центра РАН, Россия, 420029 Казань,
Сибирский тракт, 10/7, тел. 8432720503, факс 8432725075,
tarasov@kfti.knc.ru*

²*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991
Москва, Россия*

³*Российский химико-технологический университет им.
Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия*

Примесные редкоземельные (РЗ) ионы в диэлектрических кристаллах привлекают большое внимание в качестве перспективной основы для практической реализации устройств квантовой информатики. Для реализации на основе РЗ ионов элементарных логических квантовых операций необходимы по крайней мере два РЗ иона, связанных спин-спиновым взаимодействием. Поэтому большой интерес представляют диэлектрические кристаллы, в которых наблюдается высокая концентрация димерных ассоциатов РЗ ионов. Ранее аномально высокая концентрация димерных ассоциатов РЗ ионов была обнаружена нами для трехвалентных ионов гольмия [1], тербия [2] и эрбия [3] в синтетическом форстерите. Известно, что в монокристаллах форстерита примесные редкоземельные ионы замещают двухвалентные ионы магния. При таком гетеровалентном замещении необходим специальный компенсатор избыточного катионного заряда, формирование которого увеличивает внутреннюю энергию кристаллической решетки. Необходимость в специальном компенсаторе отпадает, если два трехвалентных примесных иона замещают близко расположенные двухвалентные ионы магния с образованием магниевой вакансии. Тогда полный катионный заряд сохраняется при минимальном увеличении внутренней энергии кристаллической решетки. В результате для некоторых

примесных трехвалентных ионов в форстерите наблюдается эффект димерной самоорганизации, заключающийся в том, что при выращивании монокристаллов примесные ионы собираются в димерные ассоциаты, концентрация которых на несколько порядков превышает концентрацию димерных ассоциатов, образующихся случайно при статистическом распределении примесных ионов по узлам кристаллической решетки.

В данной работе методом ЭПР-спектроскопии исследован эффект димерной самоорганизации примесных ионов иттербия в синтетическом форстерите. Спектры ЭПР записывались на спектрометре ELEXSYS E580 X-диапазона при температуре 10 К. Образец имел форму кубика размером 3x3x3 мм с гранями, приблизительно ориентированными по кристаллографическим плоскостям, и был выращен методом Чохральского из шихты с содержанием иттербия 0,3 мол. % в расплаве.

Для определения структурных и магнитных характеристик примесных центров иттербия были проведены измерения ориентационных зависимостей спектров при вращении магнитного поля в трех кристаллографических плоскостях. В качестве примера на рисунке приведены спектры ЭПР, записанные при вращении магнитного поля в плоскости (*bc*). Угол 70 град. соответствует ориентации магнитного поля $B_0 \parallel b$. На рисунке видно, что наблюдаются две группы резонансных переходов с существенно различной ориентационной зависимостью. Для одной группы наблюдаются два резонансных перехода, для которых экстремальные значения резонансного магнитного поля наблюдаются при ориентации внешнего магнитного поля B_0 вдоль кристаллографических осей *b* и *c*. Для другой группы резонансных линий ориентации B_0 , соответствующие экстремальным значениям резонансного магнитного поля, отклонены от направления кристаллографических осей.

В структуре форстерита имеются 2 кристаллографически различных типа кислородных октаэдров, внутри которых находятся ионы магния. Обычно эти позиции ионов Mg^{2+} обозначаются M1 и M2. Кристаллическое поле в позиции M1 имеет триклинную симметрию с точечной группой C_1 , и для произвольной ориентации магнитного поля все 4 иона в позициях

M1 являются магнитно неэквивалентными. Кислородное окружение Mg^{2+} в позиции M2 характеризуется моноклинной симметрией с точечной группой симметрии C_s и имеет зеркальную плоскость симметрии, перпендикулярную оси c . Зеркальная симметрия требует, чтобы главные магнитные оси парамагнитного иона в этой позиции лежали в плоскости (ab) или совпадали с кристаллографической осью c .

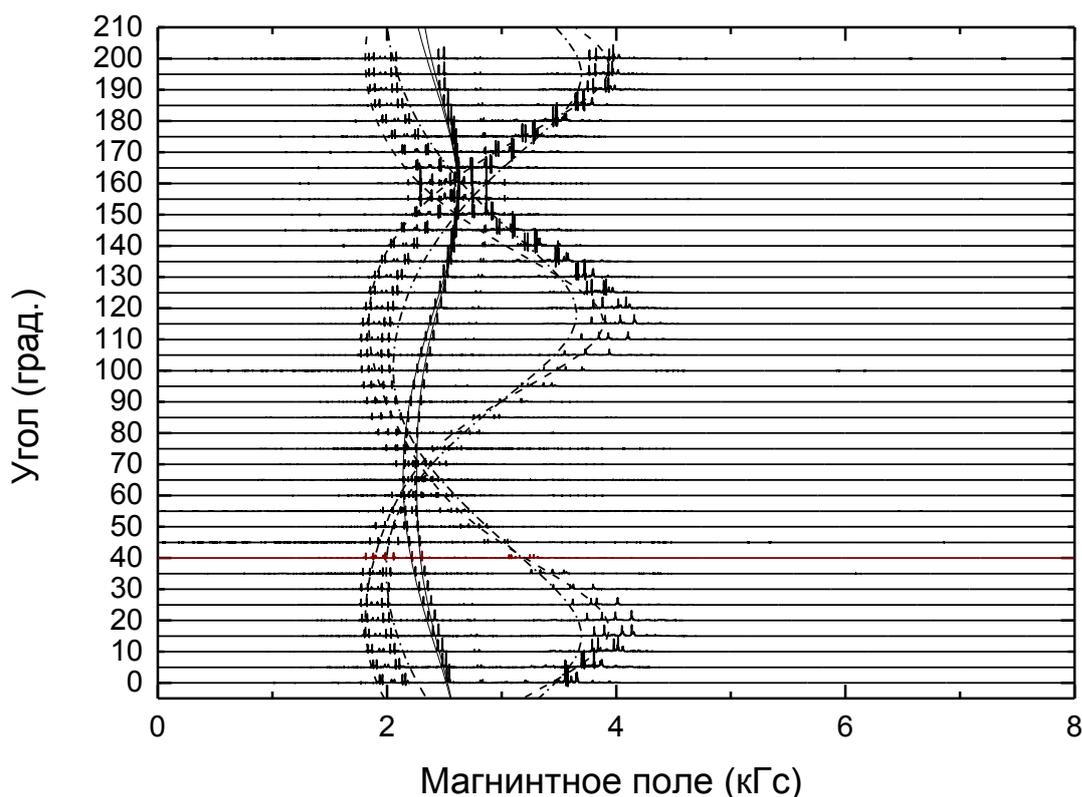


Рис. Ориентационная зависимость спектров ЭПР $Yb^{3+}:Mg_2SiO_4$ при вращении магнитного поля в плоскости (bc). Сплошные линии – теория для одиночного иона Yb^{3+} в позиции M2. Штриховые и штрих-пунктирные линии – теория для димерного ассоциата Yb^{3+} в позиции M1

Учитывая симметрию кристаллического поля в позициях M1 и M2 и число наблюдаемых резонансных переходов можно предположить, что резонансные переходы первой группы принадлежат одиночному иону иттербия, замещающему магний в позиции M2, а линии второй группы – димерному ассоциату ионов иттербия, состоящему из двух ионов в позиции M1, расположенных на расстоянии около 0.6 нм вдоль

кристаллографической оси c . Линиями на рисунке показаны теоретические ориентационные зависимости резонансных переходов, рассчитанные с использованием программного пакета EasySpin [4] для эффективного электронного спина $S = 1/2$. Наилучшее согласие теории и эксперимента получено при следующих параметрах: для одиночного иона в позиции M2 $g_x=4.45\pm 0.05$, $g_y=2.65\pm 0.05$, $g_z=0.25\pm 0.25$, главные магнитные оси z и x лежат в плоскости (ab) , оси z магнитно-неэквивалентных центров отклонены от оси a на $\pm 44^\circ$, ось y направлена вдоль оси c . Для димерного ассоциата ионов в позиции M1 $g_x=5.1\pm 0.05$, $g_y=2.05\pm 0.05$, $g_z=0.6\pm 0.6$, оси z лежат в плоскости (ab) и отклонены от оси a на $\pm 52^\circ$, оси x и y отклонены от плоскости (ab) и оси c , соответственно, вращением вокруг оси z на угол $\pm 22^\circ$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта № 15-42-02324 «p_a».

Литература

1. А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, А.А. Коновалов, К.А. Субботин, В.Ф. Тарасов В: Письма в ЖЭТФ, 77, 753-758 (2003)
2. А.А. Konovalov, D.A. Lis, К.А. Subbotin, V.F.Tarasov, E.V. Zharikov. Appl. Magn. Reson. 45, 193-206 (2014)
3. V.F. Tarasov, L.V. Mingalieva, К.А. Subbotin, R.B. Zaripov, E.V. Zharikov. Multifrequency EPR spectroscopy of erbium impurity ions in synthetic forsterite. Book of abstracts of the XVI International Feofilov symposium on the spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. 9-13, November 2015. Saint-Petersburg, Russia, p.169.
4. S. Stoll, A. Schweiger. Journal of Magnetic Resonance, 78, 42-55 (2006)

YTTERBIUM IMPURITY CENTERS IN SYNTHETIC FORSTERITE. STUDY BY EPR-SPECTROSCOPY

Abstract. Paramagnetic centers formed by the impurity Yb^{3+} ions in synthetic forsterite Mg_2SiO_4 have been studied by X-band CW electron paramagnetic resonance spectroscopy. It is found that these centers represent

single Tb^{3+} ions substituting magnesium in the M2 positions and dimer associates of the Yb^{3+} ions in the M1 positions. It has been found that the integral intensity of resonance transitions belonging to the dimer centers is much higher than that to be expected for the statistical distribution of the impurity Yb ions in the forsterite host. Therefore, there is a mechanism favoring the self-organization of the Yb ions in dimer associates during the crystal growth. The parameters of the effective spin Hamiltonian describing the dependence of electron-nuclear sublevels on the magnetic field have been determined for all observed paramagnetic centers and the possible structure of the centers has been discussed.

ОСОБЕННОСТИ ЗАСЕЛЕНИЯ ТРИПЛЕТНОГО УРОВНЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИМПУЛЬСАМИ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ФОРМЫ БОЛЬШОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ

А.В. Авдеев, Н.В. Жданова, М.И. Дерябин, Р.В. Пигулев
*Северо-Кавказский Федеральный Университет; Россия 355009,
Ставрополь, ул. Пушкина, 1; e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru*

В исследованиях фотофизических процессов, происходящих с участием триплетных состояний твердых растворов органических соединений широко используется импульсное возбуждение, в том числе с применением лазеров [1,2]. В этой связи представляет интерес возможность аналитического описания изменения во времени концентрации триплетных молекул в этих системах при таком способе возбуждения и изучения особенностей их накопления. В работе [3] рассмотрено изменение во времени концентрации молекул в триплетном состоянии при возбуждении органических соединений импульсами различной формы. Однако, полученные в этой работе результаты справедливы при малых интенсивностях возбуждения, так как при выводе формул не учитывалось обеднение основного состояния вследствие перехода части молекул в триплетное состояние.

В настоящей работе приведены аналитические выражения для временной зависимости концентрации триплетных молекул при возбуждении импульсами прямоугольной формы большой интенсивности, учитывающие обеднение основного состояния и выполнено компьютерное моделирование данного процесса для двух соединений с различающимися константами скоростей внутримолекулярных переходов. Расчет выполнен в предположении, что заселение триплетного уровня происходит только через первое возбужденное синглетное состояние. Для концентраций молекул в основном n_0 , возбужденном синглетном n_s и триплетном n_T состояниях система уравнений баланса имеет вид:

$$dn_0 = (-k_0 n_0 + k_S n_S + k_T n_T) dt, \quad (1)$$

$$dn_S = (k_0 n_0 - k_S n_S - k_{ST} n_S) dt, \quad (2)$$

$$dn_T = (k_{ST} n_S - k_T n_T) dt, \quad (3)$$

Здесь k_0, k_S, k_{ST} и k_T – константы скоростей переходов из основного в возбужденное синглетное состояние, из возбужденного синглетного в основное состояние, из возбужденного синглетного в триплетное состояние и из триплетного в основное состояние соответственно. Общая концентрация молекул в растворе $N = n_0 + n_S + n_T$ сохраняется. Константа скорости k_0 прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего света. Решение (1) – (3) имеет вид:

$$n_T = \frac{D}{B(\alpha_1 - \alpha_2)} [\alpha_2 \exp(\alpha_1 t) - \alpha_1 \exp(\alpha_2 t) + (\alpha_1 - \alpha_2)], \quad (4)$$

$$n_S = \frac{D}{B(\alpha_1 - \alpha_2) k_{ST}} [k_T (\alpha_1 - \alpha_2) + (B + k_{ST} \alpha_1) \exp(\alpha_2 t) - (B + k_{ST} \alpha_2) \exp(\alpha_1 t)], \quad (5)$$

где

$$\alpha_{1,2} = \frac{-A}{2} \mp \left[\left(\frac{A}{2} \right)^2 - B \right]^{1/2}, \quad (6)$$

$$A = k_0 + k_S + k_{ST} + k_T, \quad B = k_T (k_0 + k_S + k_{ST}) + k_0 k_{ST}, \quad D = k_0 k_{ST} N.$$

При фотовозбуждении прямоугольным импульсом длительностью τ_0 концентрации молекул к концу импульса в триплетном n_T^0 и возбужденном синглетном n_S^0 состояниях будут определяться формулами (4) и (5) с заменой t на τ_0 . Концентрация триплетных молекул после прекращения возбуждения изменяется согласно выражению:

$$n_T(t) = n_T^0 \exp\left(\frac{t - \tau_0}{\tau_T}\right) + n_T^S(t), \quad (7)$$

где $\tau_T = k_T^{-1}$ – время жизни молекул в триплетном состоянии. Первый член в правой части (7) описывает дезактивацию возбужденных молекул, находящихся к концу импульса в триплетном состоянии, а второй $n_T^S(t)$ связан с переходом молекул из возбужденного синглетного состояния в триплетные после прекращения импульса возбуждения. Для n_T^S имеем:

$$dn_T^S = [k_{ST} n_S(t) - k_T n_T^S(t)] dt. \quad (8)$$

$$n_s(t) = n_s^0 \exp\left(-\frac{t - \tau_0}{\tau_s}\right), \quad (9)$$

где $\tau_s = (k_s + k_{ST})^{-1}$. С учетом (9), решение (8) имеет вид:

$$n_T^s(t) = \frac{k_{ST} \cdot n_s^0}{k_s + k_{ST} - k_T} \left[\exp\left(-\frac{t - \tau_0}{\tau_T}\right) - \exp\left(-\frac{t - \tau_0}{\tau_s}\right) \right]. \quad (10)$$

Подставляя (10) в (7) получим окончательное выражение для $n_T(t)$ после прекращения возбуждения:

$$n_T(t) = n_T^0 \exp\left(-\frac{t - \tau_0}{\tau_T}\right) + \frac{k_{ST} \cdot n_s^0}{k_s + k_{ST} - k_T} \left[\exp\left(-\frac{t - \tau_0}{\tau_T}\right) - \exp\left(-\frac{t - \tau_0}{\tau_s}\right) \right]. \quad (11)$$

Функция (11) имеет максимум при

$$t_m = \tau_0 + \frac{\tau_T \cdot \tau_s}{\tau_T - \tau_s} \ln \left\{ \frac{\tau_s}{\tau_T} \left[1 + \frac{(\tau_T - \tau_s) \cdot n_T^0}{k_{ST} \cdot \tau_T \cdot \tau_s \cdot n_s^0} \right] \right\} \quad (13)$$

Мы выполнили компьютерное моделирование временной зависимости концентраций молекул в возбужденном синглетном и триплетном состояниях для бензофенона и карбазола у которых параметры: k_s , k_T , k_{ST} и τ_s сильно различаются. Значения этих параметров данных соединений в твердых матрицах при 77 К приведены в таблице.

Таблица. Значения величин, используемых при моделировании [4,5]

величины / соединения	τ_s, c	τ_T, c	k_{ST}, c^{-1}	k_s, c^{-1}	k_0, c^{-1}
бензофенон	$\sim 10^{-10}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$	$\sim 10^{10}$	10^7	10^6
карбазол	$1,6 \cdot 10^{-9}$	7,6	$2,25 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^8$	10^7

Порядок величины k_0 был оценен с использованием методики определения заселенности триплетного уровня при возбуждении органических соединений периодически повторяющимися импульсами [6] лазера ЛГИ-21, которая позволяет определить долю молекул перешедших в триплетное состояние за один импульс длительностью $\tau_0 = 10$ нс.

Зависимости концентраций возбужденных молекул от времени в течении импульса ($0 \leq t \leq \tau_0$) строились с использованием (4) и (5), а после прекращения возбуждения с

использованием (11) и (9). Величины n_T^0 и n_S^0 рассчитывались по формулам (5) и (6) с заменой t на τ_0 .

Результаты моделирования временной зависимости концентрации возбужденных молекул бензофенона и карбазола приведены на рисунке

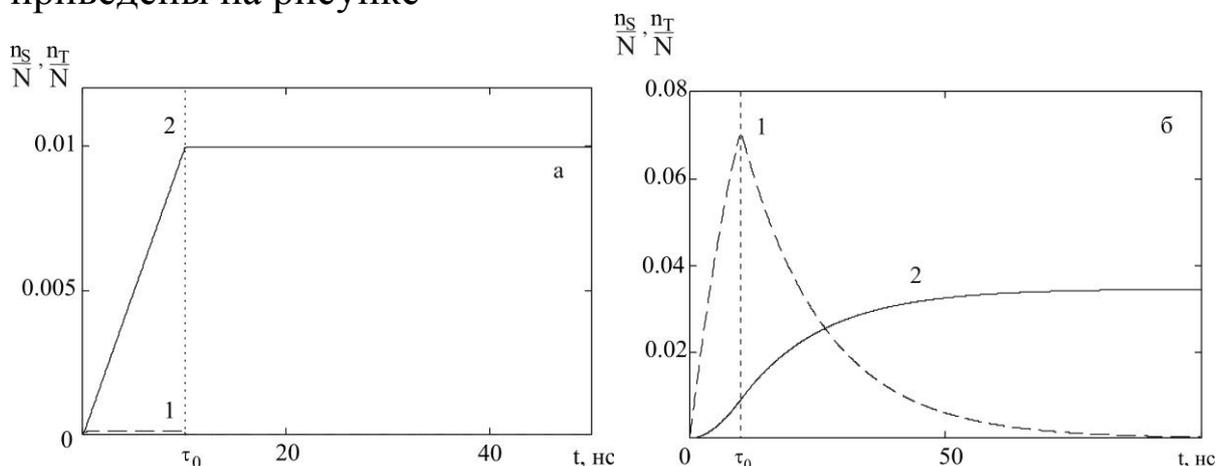


Рис. Зависимость концентрации молекул от времени в возбужденном 1 – синглетном и 2 – триплетном состояниях: а – для бензофенона, б – для карбазола.

Как видно зависимости $n_S(t)$ и $n_T(t)$ для этих двух соединений заметно отличаются друг от друга как в течении импульса возбуждения, так и после его прекращения.

У бензофенона синглетный уровень заселяется в течении импульса возбуждения намного меньше, чем триплетный. Для него к концу импульса $n_S^0 \ll n_T^0$ и подселением триплетного уровня в результате перехода части молекул n_S^0 в триплетное состояние после прекращения возбуждения можно пренебречь. Такой характер зависимости $n_T(t)$ обусловлен тем, что у бензофенона $k_{ST} \gg k_S$ и k_0 .

У карбазола в течении импульса заселение синглетного уровня опережает заселение триплетного уровня и к концу импульса возбуждения n_S^0 в 7 раз больше n_T^0 . В результате этого, после прекращения возбуждения, концентрация триплетных молекул карбазола продолжает возрастать и увеличивается до $4 \cdot n_T^0$. Такой характер зависимости $n_T(t)$ для карбазола обусловлен тем, что у него значение k_{ST} немного меньше k_S , а величина τ_S близка к значению τ_0 .

Форма лазерного импульса отлична от прямоугольной, однако компьютерное моделирование временной зависимости концентрации триплетных молекул с использованием полученных в работе выражений позволяет оценить вклад синглетных возбуждений в заселенность триплетного уровня после прекращения импульса возбуждения.

Литература

1. A Hara, Y. Gondo J. Chem. Phys., 85 (1986), 1894–1897.
2. A Kikuci, Y. Nakabai, N. Oguchi-Fujiana. J. Luminescence 166 (2015), 203 – 208.
3. В.Е. Коробов, А.К. Чибисов. Теоретическая и экспериментальная химия, 11(1975), 515–520.
4. Н. Турро. Молекулярная фотохимия. Москва, (1967).
5. Г.О. Беккер Введение в фотохимию органических соединений. Ленинград, (1976).
6. М.И. Дерябин, Д.М. Гребенщиков. Определение концентрации органических молекул в триплетном состоянии при возбуждении периодически повторяющимися импульсами. Деп. в ВИНТИ №7477–В88 (1988) 9.

Abstract. The theoretical research and computer simulation of the time dependence of the triplet level population under photoexcitation of the solid solutions of organic compounds by means of rectangular pulses of high intensity have been carried out. It is shown that for certain relation between the rate constants of intramolecular transitions and the excitation pulse duration, the triplet level population can increase several times after excitation termination due to the transition of molecules from the excited singlet state to the triplet state.

ПЛОТНОСТЬ ЗАРЯДА В РАВНОВЕСНОМ НЕСИММЕТРИЧНОМ p-n-ПЕРЕХОДЕ

Н.М. Богатов

*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
тел. (861)2199501*266, e-mail: bogatov@phys.kubsu.ru*

Теория полупроводниковых приборов с p-n-переходами, построенная Шокли, непрерывно совершенствуется. Популярность получили модели, описывающие два предельных случая: резкий p-n-переход, плавный p-n-переход с линейным распределением примесей [1]. Для p-n-переходов с реальным профилем примесей разработаны численные модели.

Ключевым положением теории является существование области пространственного заряда (ОПЗ), в которой концентрация электронов и дырок много меньше концентрации легирующих примесей. Учет концентрации носителей заряда позволяет более точно рассчитать размер ОПЗ [1]. В случае сильно несимметричных, а также сверхмелких p-n-переходов используются численные модели [1].

Правильное описание p-n-перехода необходимо для решения прикладных задач и определения параметров области объемного заряда реальных полупроводниковых структур. В работах [2, 3] изучалось влияние поверхностного заряда на изменение потенциального барьера структур с мелким p-n-переходом.

В работах [4, 5] с помощью численного моделирования показано, что в мелком, несимметричном, диффузионном p-n-переходе присутствуют 3 области: 1 – эмиттер, содержащий плотность положительного заряда меньшую, чем концентрация ионизированных доноров; 2 – область, обогащенная электронами, в которой концентрация электронов превышает концентрацию ионизированных примесей; 3 – область, обедненная электронами и дырками, содержащая плотность отрицательного заряда, созданного ионизированными акцепторами.

Цель работы – рассчитать плотность заряда в резком несимметричном p-n-переходе, используя численное решение уравнения Пуассона.

Рассмотрим планарный резкий n-p-переход (рис. 1). ОПЗ расположена при $-d_n \leq x \leq d_p$. Концентрации ионизованных доноров $N_D(x)$ и акцепторов $N_A(x)$ задаются в виде ступенчатых функций:

$$N_A(x) = \begin{cases} 0, & -w_n \leq x < 0 \\ N_A, & 0 \leq x \leq w_p \end{cases}, \quad N_D(x) = \begin{cases} N_D, & -w_n \leq x \leq 0 \\ 0, & 0 < x \leq w_p \end{cases}. \quad (1)$$

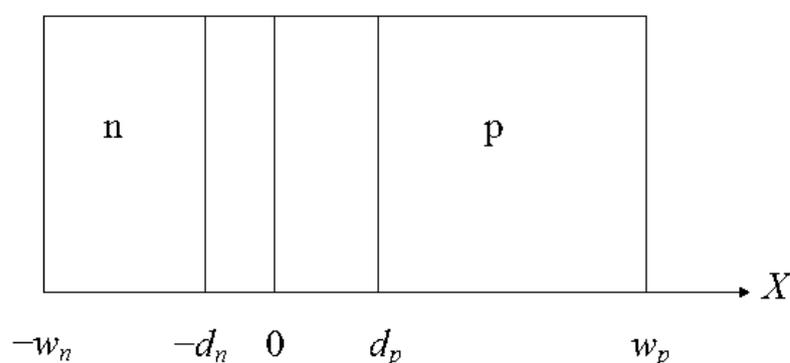


Рис. 1. Схема n-p-перехода

Концентрации равновесных электронов $n(x)$, дырок $p(x)$ определяются по формулам [1]:

$$n(x) = N_c e^{\frac{F - E_g + q\varphi(x)}{kT}}, \quad p(x) = N_v e^{\frac{-F - q\varphi(x)}{kT}}, \quad (2)$$

где N_c – эффективная плотность электронных состояний в окрестности дна зоны проводимости, F – электрохимический потенциал (уровень Ферми), отсчитанный от вершины валентной зоны в точке $x = w_p$, q – элементарный заряд, $\varphi(x)$ – потенциал внутреннего электрического поля, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, N_v – эффективная плотность электронных состояний в окрестности вершины валентной зоны, E_g – ширина запрещенной зоны.

Потенциал внутреннего электрического поля является решением уравнения Пуассона [1]:

$$\frac{d^2}{dx^2} \varphi(x) = -\frac{q}{\varepsilon \varepsilon_0} (p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x)), \quad (3)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость вещества, ε_0 – диэлектрическая постоянная.

Дополнительным условием для уравнения (3) является условие общей электронейтральности [1]:

$$\int_{-w_n}^{w_p} (p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x)) dx = 0. \quad (4)$$

Потенциал внутреннего электрического поля $\varphi(x)$ при заданных $N_c, N_v, E_g, q, k, T, \varepsilon, \varepsilon_0, N_D, N_A, w_n, w_p$, находим как численное решение уравнения (3) при $-w_n \leq x \leq 0$ с граничным условием $\varphi(-w_n)$, а при $0 \leq x \leq w_p$ с граничным условием $\varphi(w_p) = 0$.

Рассчитанная зависимость $\varphi(x)$ и формулы (2) использовались для определения плотности заряда

$$\rho(x) = p(x) - n(x) + N_D(x) - N_A(x). \quad (5)$$

Рассмотрим плотность заряда в кремниевом n-p-переходе при $T = 300$ К. Параметры $N_c, N_v, E_g, \varepsilon$ приведены в [1]. Распределение плотности заряда в резком, симметричном n-p-переходе показано на рис. 2, а в резком, несимметричном n-p-переходе – на рис. 3.

Плотность заряда $\rho(x)$ нормирована на значение N_D в n-области и на значение $-N_A$ в p-области для сопоставления структур с различным уровнем легирования на одном графике. В области, обедненной носителями заряда, $n, p \ll N_D, n, p \ll N_A$, поэтому

$$\frac{\rho(x)}{N_D} \approx 1, \quad \frac{|\rho(x)|}{N_A} \approx 1. \quad (17)$$

В квазинейтральной области (вне ОПЗ) $\rho(x) \approx 0$.

В случае симметричного n-p-перехода границу ОПЗ можно считать резкой при $N_D = N_A = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_D = N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Распределение электронов и дырок существенно влияет на вид границы ОПЗ (рис. 2) при $N_D = N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $N_D = N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Размер области, в которой выполняются неравенства (17), оказывается существенно меньше размера ОПЗ.

В случае резкого несимметричного n-p-перехода возникают новые закономерности в распределении плотности заряда (рис. 3). В ОПЗ появляется область, обогащенная носителями заряда (электронами), в которой

$$n \geq N_A, \quad \frac{|\rho(x)|}{N_A} \geq 2.$$

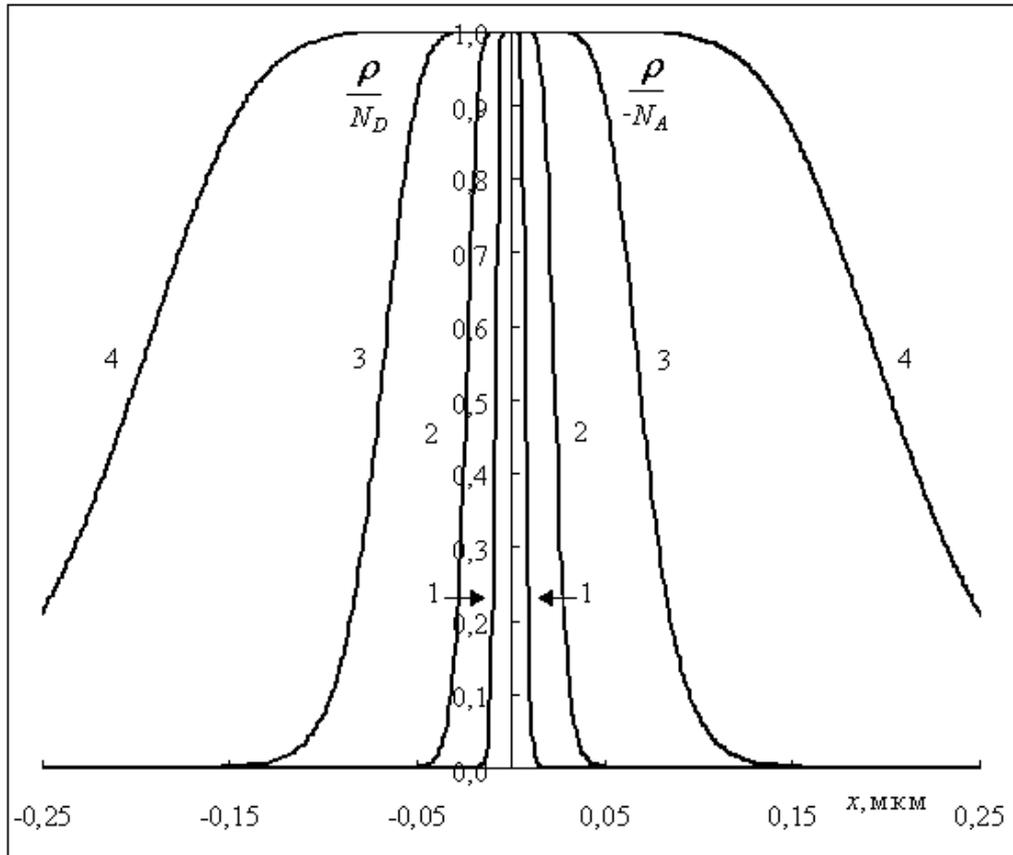


Рис. 2. Изменение приведенной плотности заряда в ОПЗ резкого, симметричного n-p-перехода: 1 – $N_D = N_A = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, 2 – $N_D = N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 3 – $N_D = N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 4 – $N_D = N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$

На границе $x = +0$ получены следующие значения отношения $\frac{\rho(+0)}{-N_A}$: 1,12 при $N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$; 26,9 при $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$; 357 при $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; для каждого из этих значений N_A размер обогащенной области d_r , соответственно, равен 0; 5 нм; 23 нм.

При $d_r < x < d_p$ расположена область, обедненная носителями заряда. Концентрация дырков возрастает при $x \rightarrow d_p$ (область плавного изменения плотности заряда), за которой следует квазинейтральная область при $d_p \leq x$.

В обедненной области при $x < 0$ концентрация электронов $n < N_D$, но не является пренебрежимо малой, что влияет на размер ОПЗ.

Часть ОПЗ с низкой проводимостью, в которой $n, p \ll N_A$, существует только в слое с меньшей концентрацией примеси $N_A \ll N_D$.

Отмеченные закономерности обуславливают существенное отличие зависимостей $\rho(x)$ на рис. 3 от зависимостей на рис. 2.

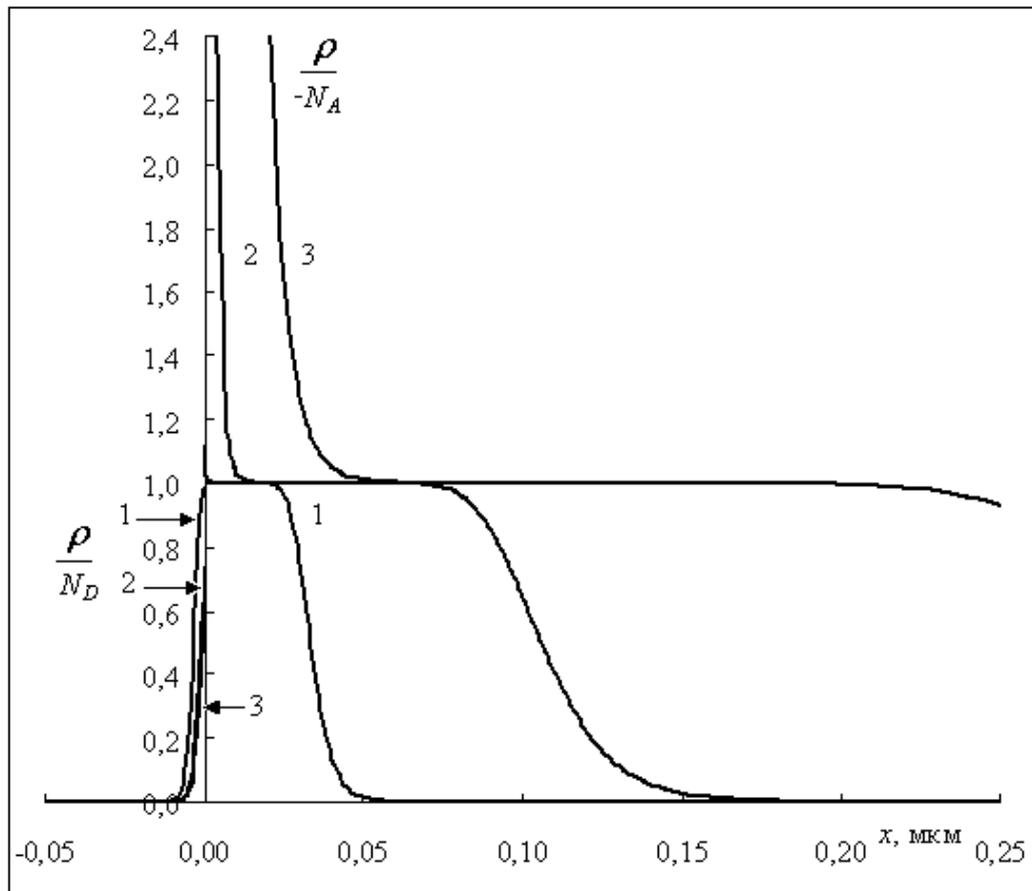


Рис. 3. Изменение приведенной плотности заряда в ОПЗ резкого, несимметричного n-p-перехода: 1 – $N_D = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_A = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, 2 – $N_D = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_A = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 3 – $N_D = 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $N_A = 10^{16} \text{ см}^{-3}$

Таким образом, ОПЗ резкого, сильно несимметричного n-p-перехода, как и мелкого, несимметричного, диффузионного n-p-перехода [4, 5], содержит следующие части: 1 – высоко легированную область, в которой основные носители заряда частично компенсируют заряд ионизованных примесей; 2 – низко легированную область, противоположного типа проводимости по отношению к первой, обогащенную носителями заряда, увеличивающими заряд ионизованных примесей; 3 – низко легированную область, обедненную электронами и дырками, содержащую плотность заряда, созданную ионизованными примесями.

Литература

1. Pulfrey D.L. Understanding Modern Transistors and Diodes. - Cambridge University Press 2010. 335 p.
2. Богатов Н.М., Матвеекин М.П., Першин Н.В., Родоманов Р.Р. Определение времени захвата неравновесного поверхностного заряда в полупроводниковых структурах по спаду тока короткого замыкания // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2008. №6. С. 39-41.
3. Богатов Н.М., Матвеекин М.П., Першин Н.В., Родоманов Р.Р. Определение времени захвата неравновесного поверхностного заряда в полупроводниковых структурах по спаду фотоэдс // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2008. N2. С.57-61.
4. Богатов Н.М. Анализ влияния легирующих примесей на эффективность солнечных элементов из монокристаллического кремния // Электронная техника. Сер. 6. Материалы. 1991. В. 6(260). С. 48 - 53.
5. Богатов Н.М. Анализ влияния рекомбинации в области пространственного заряда на вольт-амперную характеристику кремниевых солнечных элементов // Гелиотехника. 1990. № 6. С. 49 - 53.

Abstract. The influence of impurities on the properties of a sharp asymmetric n-p-junction was analyzed in the article. The Poisson equation in the space charge region (SCR) was solved numerically. It is shown that the structure of SCR of sharp, highly asymmetric n-p-junction includes the region, wherein the charge density more than the concentration of ionized impurities.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ АКУСТООПТИЧЕСКИХ ДЕФЛЕКТОРОВ НА ОСНОВЕ ПАРАТЕЛЛУРИТА ПРИ ПОСТРОЕНИИ МНОГОСПЕКТРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.С. Гук¹, М.А. Талалаев², В.Л. Евстигнеев³,
М.А. Казарян⁴, О.В. Шакин⁵

¹ОАО «766 УПТК», ²МФТИ, ³АО «НЦЛСК «Астрофизика»,

⁴Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,

⁵ФТИ им. А.Ф. Иоффе

На предыдущих конференциях были представлены основные положения по построению комбинированных систем построения лазерных комплексов на одну длину волны [1] и рассмотрена зависимость эффективности дифракции и угловой стабильности сканируемого лазерного пучка от температуры в акустооптической ячейке на основе анизотропной дифракции в кристалле парателлурита [2].

В данной работе приведены теоретические расчеты влияния тепловых эффектов в акустооптических дефлекторах с длинами волн 0,478мкм, 0,532мкм и 0,633мкм для многоспектральных комплексов. Расчеты проведены при условии однородного распределения температуры в объеме дефлекторов после завершения переходных температурных процессов.

Физические свойства монокристалла парателлурита подробно приведены в работе [3].

На рисунке 1 показаны наиболее распространенные конструкции анизотропных дефлекторов для видимого диапазона спектра, а также соответствующие векторные диаграммы акустооптического взаимодействия.

На векторных диаграммах приняты следующие обозначения:

k_0 – волной вектор падающего излучения;

θ_1 - угол падающего излучения с оптической осью Z [001];

$k_1(\mathbf{f})$ – волновой вектор дифрагированного излучения при акустической частоте f ;

$\theta_2(f)$ – угол дифрагированного излучения с осью Z;

q_1 – волновой вектор звука с частотой f_1 ;

q_2 – волновой вектор звука с частотой f_2 ;

α – угол волнового вектора звука с перпендикуляром к оси [001],

f_0 – средняя частота диапазона $\Delta f = f_2 - f_1$.

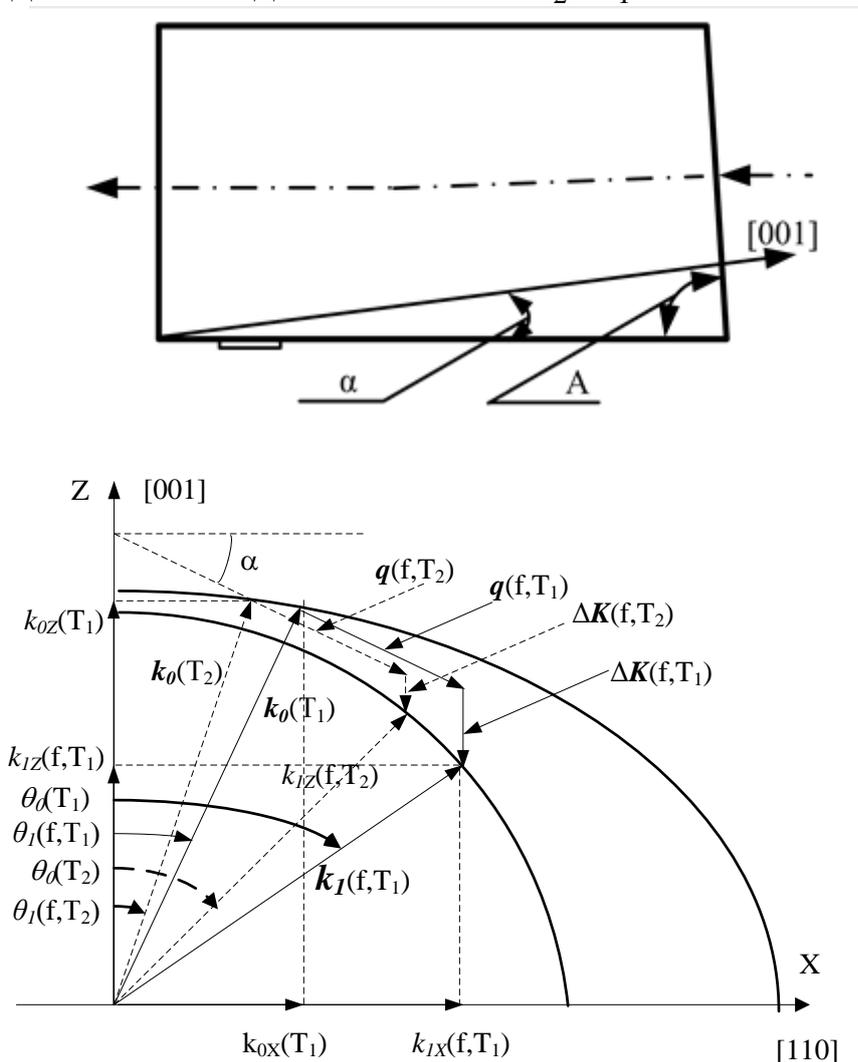


Рис. 1. Конструкция анизотропных дефлекторов и векторные диаграммы акустооптического взаимодействия для видимой области спектра

Значения производных зависимостей показателей преломления от температуры для видимого диапазона [4] приведены ниже в таблице 1, а также указаны конструктивные параметры дефлекторов: θ_I и α для различных длин волн.

Частоты сканирования f_{\max} и f_{\min} определяются из условия, что эффективность дифракции при температуре $T=20^\circ\text{C} \geq 0,9$. Значения f_{\min} , f_0 , f_{\max} и соответствующих углов сканирования $\Delta\beta(\lambda, L, T=20^\circ\text{C})$ для исследованных длин волн приведены в таблице 2. Длина акустического взаимодействия $L=1.2$ мм.

Таблица 1

Длина волны, мкм	θ_i	α	$n_o(20^{\circ}\text{C})$	$n_e(20^{\circ}\text{C})$	$\frac{\partial n_o(\lambda, T) \times 10^{-6}}{n_o(\lambda, 25^{\circ}\text{C}) \partial T}$	$\frac{\partial n_e(\lambda, T) \times 10^{-6}}{n_e(\lambda, 25^{\circ}\text{C}) \partial T}$	$\rho(\lambda, 20^{\circ}\text{C})$ град/мм
0,478	4°	$5^{\circ}52'$	2.33835426	2.505615008	19.658	16.225	197.861
0,532	5.1°	$7^{\circ}13'$	2.300702371	2.460850638	16.382	12.465	143.4
0,633	6.5°	$8^{\circ}57'$	2.2596361	2.411836373	9.672	8.013	86.83

Таблица 2

Длина волны, мкм	$f_{\min}(\lambda)$, МГц	f_0 , МГц	$f_{\max}(\lambda)$, МГц	$\Delta\beta(\lambda, L, T=20^{\circ}\text{C})$
0,478	73,139	104,285	139,5	$2,8^{\circ}$
0,532	75,726	105,746	139,370	$2,92^{\circ}$
0,633	77,27	105,749	137,415	$3,16^{\circ}$

Изменение стационарной температуры дефлектора приводит при заданной частоте звуковой волны к изменению направления луча на выходе из кристалла. Численные значения температурного углового дрейфа $\delta(\lambda, f, T)$ ($\delta(\lambda, f, T) = [\beta(\lambda, f, 50^{\circ}\text{C}) - \beta(\lambda, f, -50^{\circ}\text{C})] \times 60$ угл. мин.) луча при изменении температуры от $+50^{\circ}\text{C}$ до -50°C для ряда длин волн приведены в таблице 3. Значения даны для средней и крайних звуковых частот каждого дефлектора.

Таблица 3

Длина волны, мкм	$\delta T(\lambda, f_{\min}, T)$, угл. мин	$\delta T(\lambda, f_0, T)$, угл. мин	$\delta T(\lambda, f_{\max}, T)$, угл. мин
0,478	-3,27	-4,28	-5,43
0,532	-3,31	-4,28	-5,39
0,633	-3,09	-4,03	-5,07

С ростом температуры угол сканирования уменьшается, и направление луча изменяется против часовой стрелки. Величина и скорость температурного углового дрейфа нелинейно изменяется нелинейно с частотой звука.

Для коррекции совмещения лазерных пучков разных длин волн при изменении температуры акустооптических дефлекторов в много спектральных комплексах предлагается вводить координатный сенсор. В качестве такого сенсора может

выступать обычная ПЗС матрица с формирующей оптической системой. Пример такой схемы показан на рисунке 2.

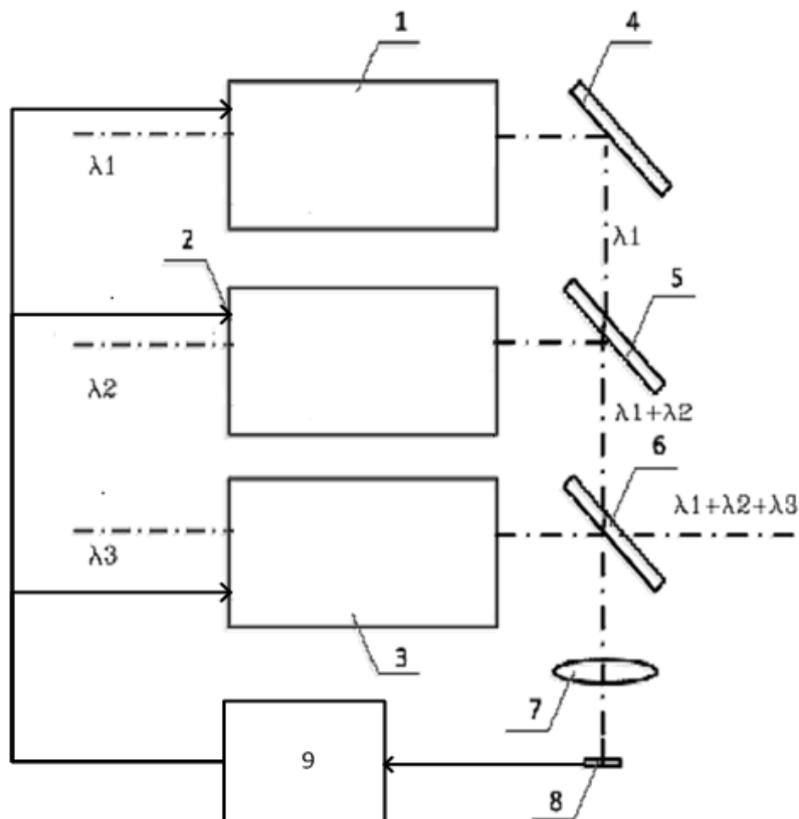


Рис. 2. Пример схемы много спектрального комплекса с коррекцией лазерных лучей

Лазерное излучение λ_1 (0,532мкм), λ_2 (0,478мкм) и λ_3 (0.633мкм) поступает в акустооптические дефлекторы 1, 2 и 3, соответственно. Диапазон углов сканирования 3×3 угл. град. Акустооптические дефлекторы рассчитываются таким образом, чтобы направление излучения на выходе из дефлектора при дифракции на средней частоте звука совпадало с направлением падающего луча.

Совмещения лучей λ_1 , λ_2 и λ_3 производится системой дихроичных зеркал 4, 5 и 6. Большая часть излучения направляется в выходное устройство комплекса, а оставшаяся ослабленная часть излучения попадает на систему совмещения спектральных каналов.

Система совмещения состоит из объектива 7 и координатного сенсора 8, расположенного в фокальной плоскости объектива, что имитирует степень совмещения лучей

λ_1 , λ_2 и λ_3 в «дальней» зоне работы лазерного комплекса. При этом сигнал о расхождении каналов относительно базового канала с сенсора поступает на драйвер акустооптического дефлектора 9, а драйвер откорректированные сигналы подает на акустооптические дефлекторы 1, 2, 3.

При настройке комплексов система используется для выравнивания зон сканирования акустооптических дефлекторов и углового совмещение зон их сканирования. Вследствие высокой степени линейности зависимости углов дифракции излучения в акустооптических дефлекторах от частоты звука, совмещение пучков производится в центрах и периферии зон сканирования.

В процессе работы соосность лучей λ_1 , λ_2 и λ_3 может быть нарушена в результате тепловых эффектов, поэтому система совмещения должна автоматически отслеживать угловые уходы и вносить соответствующие корректировки. Для этого в фиксированных угловых положениях система периодически производит определение углового положения одного из лучей, принятого за базовый. Затем последовательно по времени корректирует угловое положение каждого следующего луча путем коррекции частоты звука.

Введение в много спектральные комплексы системы совмещения лучей позволяет существенно повысить в реальном масштабе времени точность соосности лучей.

Литература

1. Ю. И. Баймуратова, А.С. Гук., В.Л. Евстигнеев., А.С. Степанов. Высокоточные широкоугольные быстродействующие сканеры на основе совместной работы акустооптического и электромеханического дефлекторов. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. XX всероссийская конференция г. Краснодар. Сентябрь 2010 г. 137
2. М.А. Талалаев, В.Л. Евстигнеев, А.С. Гук, М.А. Казарян. Зависимость эффективности дифракции угловой стабильности сканируемого лазерного пучка от температуры в акустооптической ячейке на основе анизотропной дифракции в кристалле парателлуриата. Оптика и спектроскопия

конденсированных сред. XX всероссийская конференция г. Краснодар. Сентябрь 2014 г. 113-115 стр.

3. Ю.В. Гуляев, М.А. Казарян, Ю.М. Макрушин, О.В. Шакин. Акустооптические лазерные системы формирования телевизионных изображений. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. ISBN 978-5-9221-1647-3.

4. Naoya Uchida. Optical Properties of Single-Crystal Paratellurite. Physical Review, v.4, №10, 3736, 1971.

ОПТИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ВЫХОДНЫХ ОКОН МОЩНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СИСТЕМ

М. В. Рогожин¹, В. Е. Роголин^{2,3}, М. И. Крымский^{1,2}, В.Л.
Евстигнеев¹

¹ФГБОУ ВПО Московский физико-технический институт
(Государственный университет), Долгопрудный, Россия

²АО «НЦЛСК «Астрофизика», Москва, Россия

³ФГБОУ ВПО «Тверской государственный университет»,
Тверь, Россия

E-mail: max.salavat@mail.ru, v-rogalin@mail.ru

Разработана математическая модель, описывающая термомеханические и термооптические процессы, протекающие в выходном окне непрерывного газового лазера мультикиловаттной мощности. Подобраны оптимальные параметры, при которых выходное окно не только успешно выдерживает испытываемые экстремальные лучевые нагрузки, но и обеспечивает выведение излучения с минимально возможной расходимостью. Путём численного моделирования проанализированы свойства наиболее перспективных материалов, используемых в мощных CO₂ -, CO - и кислородно-йодных лазерах.

Ключевые слова: мощный лазер, выходное окно, расходимость излучения, термолинза, кристалл.

Введение. В настоящее время в промышленности начали находить активное применение непрерывные мультикиловаттные лазеры. Такие лазеры имеют мощность от нескольких десятков киловатт до нескольких мегаватт и могут применяться в различных лазерных системах, способных решать разнообразные задачи на широком диапазоне расстояний, например, осуществлять дистанционную обработку радиоактивных объектов при авариях на АЭС [1], или резку металлических конструкций при пожаротушении на нефте- и газопромыслах. Рассматривается использование мощных лазеров для разрушения ледяного покрова [2]. В качестве долгосрочной перспективы рассматривается возможность использования лазеров для

передачи энергии на космические объекты. Для этого могут использоваться мощные СО и СО₂ лазеры [3], а также отдельные разновидности химических и твердотельных лазеров, способных генерировать необходимую мощность.

Поскольку мощность излучения может достигать сотен киловатт, а расстояние до объекта – десятков километров, на эффективность такого рода установок в чрезвычайно высокой степени влияют термомеханические и термооптические процессы, протекающие в выходном окне лазерной системы [4]. В случае наличия в лазерном комплексе подсистемы фокусировки излучения, для ее эффективного функционирования также важно знать оптические искажения, вызванные нагревом ее элементов. Из перечисленных факторов, вследствие дороговизны и трудоёмкости экспериментальных исследований, можно сделать вывод о важности создания аналитического инструмента, способного моделировать вышеназванные процессы и находить оптимальные значения параметров, обеспечивающие наибольшую эффективность работы лазерной системы.

Цель данной работы – разработка математической модели, позволяющей рассчитывать распределение температур в окне, порог его разрушения, а также оптические искажения, создаваемые выходным окном лазерной системы, вследствие его неоднородного нагрева поглощаемой долей излучения. Представлены некоторые результаты численного моделирования применительно к выходным окнам лазеров с мощностью излучения от 100 кВт и выше.

Постановка задачи. Рассматривалось выходное окно в виде плоскопараллельного диска радиуса R и толщины H , изготовленного из прозрачного на длине волны лазера материала и находящегося в охлаждаемой оправе. Расчёт проводился в предположении, что распределение лазерного излучения по пятну, обеспечиваемое неустойчивым резонатором, – кольцевое, с внутренним диаметром кольца равным половине внешнего. Распределение излучения внутри кольца, для упрощения, задаётся равномерным [5]. Апертура луча принята равной 90 % диаметра выходного окна (10 % диаметра отведено на оправу).

В качестве выходных данных предполагается получить распределения температур и механических напряжений в объеме окна.

Описание разработанной модели. Математическая модель, использованная для вычислений, состояла из трех частей – теплофизической, механической и оптической. На первом этапе проводился расчет температурного поля внутри окна. Для этого решалось уравнение теплопроводности в цилиндрических координатах:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q(r, z), \quad (1)$$

где $Q(r, z)$ – плотность мощности поглощаемого излучения, определяемая как

$$Q(r, z) = \begin{cases} \frac{4P_0\alpha}{3\pi W_0^2} e^{-\alpha z}, & \frac{0.9R}{2} \leq r \leq 0.9R \\ 0, & r < \frac{0.9R}{2}, r > 0.9R \end{cases} \quad (2)$$

В модели учтена зависимость теплопроводности материала окна λ от температуры. Для диапазона температур 300-600 К, актуального в данной работе, зависимости $\lambda(T)$ для каждого из рассмотренных материалов (за исключением GaAs и кварцевого стекла, для которых использовались другие эмпирические зависимости) хорошо аппроксимируются формулой

$$\lambda(T) = \lambda_0 \frac{T_0}{T}, \quad (3)$$

где λ_0 – значение коэффициента теплопроводности при начальной температуре T_0 (при вычислениях использовано значение $T_0 = 300$ К).

В качестве граничных условий использованы: адиабатическое граничное условие на оси симметрии окна

$$r = 0: \lambda \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad (4)$$

условие конвективного теплообмена с охлаждающей жидкостью у боковой поверхности

$$r = R: -\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = k_2(T - T_{e2}), \quad (5)$$

где k_2 – коэффициент конвективного теплообмена с охлаждающей жидкостью, зависящий от скорости потока, свойств жидкости и гидродинамических параметров системы (в данной работе при вычислениях использовано значение $k_2=10$

кВт/(м²×К), что находится в пределах значений, полученных в [6]), условие конвективного теплообмена с воздухом и поверхностного поглощения излучения у фронтальных поверхностей окна

$$z = 0, z = H: \pm \lambda \frac{\partial T}{\partial r} = k_1(T - T_{e1}) + q(r), \quad (6)$$

где $q(r)$ – поверхностная плотность мощности поглощаемого излучения, определяемая как

$$q(r) = Q(r) \frac{\alpha_s}{\alpha}, \quad (7)$$

где α_s - безразмерный коэффициент поверхностного поглощения излучения, выражающий долю поглощенного излучения в расчете на одну поверхность.

Уравнение (1) с граничными условиями (4) - (6), составляющее теплофизическую часть модели, решались разностным методом с использованием локально одномерной схемы А.А. Самарского [7], которая является абсолютно устойчивой и обладает свойством суммарной аппроксимации.

На втором этапе на основе полученного температурного поля происходил расчет потенциала смещения и возникающих в окне механических напряжений [8]. Анизотропия упругих констант материалов окна в рамках рассматриваемой модели не учитывалась. Потенциал смещения, вызванного температурным расширением, рассчитывался из уравнения

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} = (1 + \nu)\beta T. \quad (8)$$

Предполагалось, что боковая поверхность окна жестко закреплена в охлаждаемой оправе, поэтому в качестве граничного условия было использовано:

$$r = R: u(R) = 0. \quad (9)$$

На основе полученного из (8) – (9) потенциала смещения рассчитывались радиальное, тангенциальное и эквивалентное механические напряжения в окне.

$$\sigma_r = \sigma_{rt} + \sigma_{rp}, \quad (10)$$

где σ_{rt} - механическое напряжение, возникающее вследствие температурного расширения, и определяемое как

$$\sigma_{rt}(r) = - \frac{E}{(1+\nu)} \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r}, \quad (11)$$

σ_{rp} - механическое напряжение, возникающее вследствие разности давлений ΔP по обе стороны окна, и определяемое как [10]

$$\sigma_{rp}(r, z) = -\frac{3\Delta Pr}{4H^3} \left[(3 + \nu)(R^2 - r^2) + 4(2 + \nu)\left(\frac{1}{3}z^2 - \frac{1}{20}H^2\right) \right], \quad (12)$$

$$\sigma_{\theta}(r) = -\frac{E}{(1+\nu)} \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad (13)$$

$$\sigma_{eff}(r) = \sqrt{\sigma_r^2(r) + \sigma_{\theta}^2(r) - \sigma_r(r)\sigma_{\theta}(r)}. \quad (14)$$

Сравнение максимального достигаемого значения температуры и полученного из (14) максимального значения эквивалентного механического напряжения с их критическими значениями позволяло моделировать порог разрушения окна для рассматриваемого материала.

Выбор материалов. Для получения излучения, способного создать на удалённом объекте плотность мощности, достаточную для ее разрушения за время порядка нескольких секунд, материал выходного окна должен удовлетворять целому ряду требований, в частности обладать низкими коэффициентами температурного расширения и поглощения на длине волны лазера, низким значением dn/dT , высокой механической прочностью и т.д. Традиционно в качестве таких материалов на длине волны CO₂-лазера – 10.6 мкм используют ZnSe, GaAs, CVD-алмаз. Следует отметить, что поликристаллический CVD-алмаз, получаемый химическим осаждением из газовой фазы, в настоящее время является наиболее перспективным материалом для силовой оптики диапазона 10 мкм [6, 12]. Для длин волн спектра излучения СО-лазера – 5 ÷ 8 мкм используются полупроводниковые кристаллические материалы ZnSe, GaAs и фториды щелочноземельных металлов: CaF₂, BaF₂, MgF₂ [13]. Для кислородно-йодного лазера, излучающего на длине волны 1.3 мкм, оптимально подходят кварцевые стекла.

Использование выходных окон в качестве конструкционного элемента мощного лазера зачастую предполагает достаточно большие значения апертур (до ~1.5 м в диаметре) [14, 15]. Это накладывает дополнительное ограничение, поскольку максимальный технологически достигаемый на сегодня диаметр многих прозрачных в ближнем или среднем ИК - диапазонах

материалов ограничен размером 300-500 мм. Исключение составляют кварцевое стекло, размеры которого могут составлять до нескольких метров в диаметре, и поликристаллический ZnSe, CVD - технология производства которого также позволяет получать оптические элементы необходимых размеров.

С учетом вышеизложенного, в дальнейших расчетах в диапазоне диаметров окна 20-40 см были использованы CVD-алмаз, GaAs, MgF₂. Селенид цинка и кварцевое стекло были рассмотрены в более широком диапазоне диаметров 20-130 см.

Для каждого из рассматриваемых материалов было заранее определено допустимое соотношение толщины окна к его диаметру. В ходе дальнейших расчетов данное соотношение для заданного материала оставалось постоянным. Минимальная толщина окна при заданной разности давлений составляет [13]

$$l_{min} = 0.433D \sqrt{\frac{\Delta P \times SF}{\sigma_{crit}}}, \quad (22)$$

где ΔP – разность давлений по обе стороны окна, σ_{crit} – предел прочности материала, SF – запас прочности. Разность давлений была принята равной 1 атм, $SF=9$ (трехкратный запас толщины относительно критического значения).

В таблице 1 представлены некоторые характеристики рассматриваемых материалов.

Таблица 1. Характеристики материалов

Материал	Длина волны (мкм)	Предел прочности (МПа)	Критическая температура* (°C)	Рассматриваемый диапазон диаметров (см)	l/D (%)
CVD-алмаз	10.6	500	700	20-40	1.8 (~1:55)
ZnSe	5 ÷ 8; 10.6	50	700	20-130	5.8 (~1:17)
GaAs	5 ÷ 8	72	1238	20-40	4.8 (~1:20)
MgF ₂	5 ÷ 8	50	1585	20-40	5.8 (~1:17)
Кварцевое стекло	1.3	50	1150	20-130	5.8 (~1:17)

*Для алмаза указана температура графитизации, для стекла – размягчения, для кристаллических материалов – диссоциации.

Полученные результаты. Представленные ниже результаты получены в предположении, что разность давлений по обе

стороны окна составляет до 1 атм, соотношения l/D взяты из таблицы 1.

В таблице 2 указаны некоторые ключевые результаты численного моделирования, а именно: P_{max} – предельная мощность излучения, выдерживаемая окном, $T_{max}(P_{max})$ и $\sigma_{max}(P_{max})$ – температура и механическое напряжение, достигаемые в окне при максимально допустимом уровне мощности.

Таблица 2. Ключевые результаты численного моделирования

Материал	λ , мкм	D , см	P_{max} , кВт	$\sigma_{max}(P_{max})$, МПа	$T_{max}(P_{max})$, °C
CVD-алмаз	10.6	30	270	550	303
ZnSe	10.6	50	500	50	450
ZnSe	10.6	80	700	50	444
ZnSe	10.6	120	1000	50	439
кварц. стекло	1.3	50	800	34	1150
кварц. стекло	1.3	80	1400	33	1150
кварц. стекло	1.3	120	2500	30	1150

На рисунках 1 и 2 для плоскости $z=H$ показаны профили распределения температур (белые точки) и механических напряжений (черные точки), нормированных к их критическим значениям, для окон диаметром 120 см, изготовленных из ZnSe и кварцевого стекла соответственно.

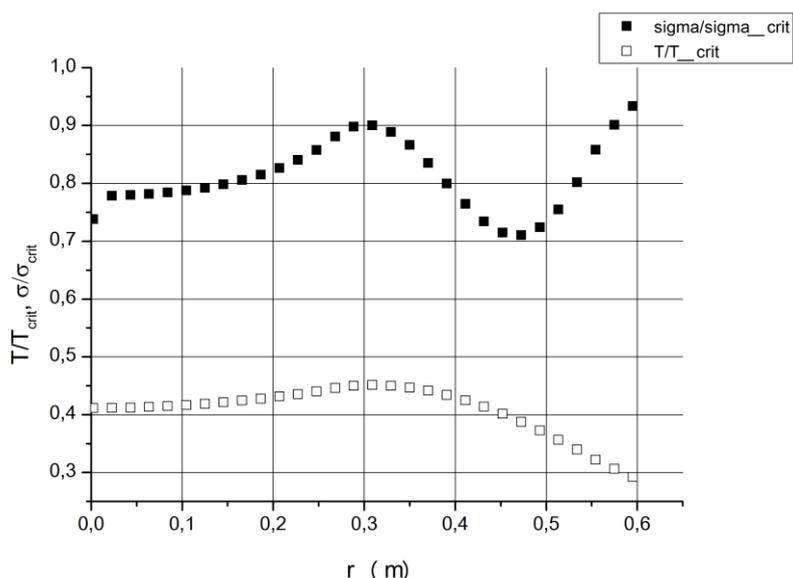


Рис. 1. Распределения температур и механических напряжения в плоскости $z=H$ для окна из ZnSe

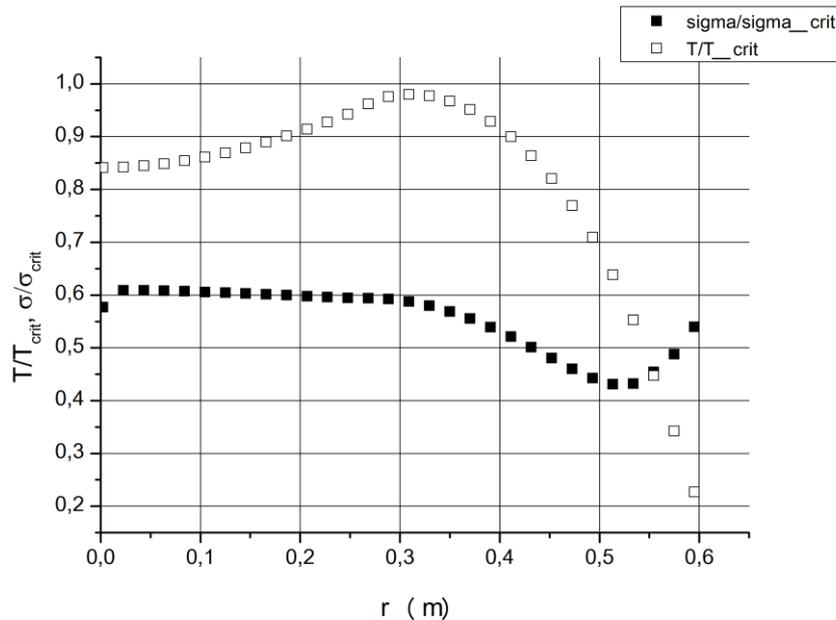


Рис. 2. Распределения температур и механических напряжения в плоскости $z=H$ для окна из кварцевого стекла

Из представленных рисунков видно, что в окне из ZnSe разрушение происходит за счет превышения предела прочности материала, вызванного температурным расширением. При этом окно из кварцевого стекла разрушается за счет достижения критического значения температуры, при котором материал размягчается.

Заключение. В рамках данной работы была разработана математическая модель, позволяющая многократно усилить интенсивность излучения мощного лазера на удаленном объекте путем корректировки фокусного расстояния телескопа с целью компенсации рассчитанных оптических aberrаций. Продемонстрированы некоторые результаты работы модели на примере CO_2 - и кислородно-йодного лазера с окнами из поликристаллического алмаза, селенида цинка и кварцевого стекла.

Литература

1. Никишин Г.Д., Стехин В.М., Смирнов В.Н. и др. в кн. (Владивосток, сборник докл., 2002, , с. 37).
2. Максин С.В., Попов С.В., Базлев Д.А. и др. Патент РФ № 2463200 от 15.04.11, опубликован в Б.И. № 28 10.10.12.

3. Бабаев И.К., Синайский В.В., Финогенов А.И. в кн. (н. - техн. сб. Лазерные и оптические системы. - М.: ГНЦ НПО Астрофизика, 1994. с. 64).
4. Рогалин В.Е. // Материалы электронной техники. 2013. № 2. с. 11-18.
5. Ананьев Ю.А. Оптические резонаторы и лазерные пучки, М.: Наука, 1990, с.207.
6. Рогалин В.Е. и др. // Материалы электронной техники. 2011. № 3. с. 41-44.
7. Самарский А.А. Теория разностных схем. // М.: Наука, 1977. – 656 с.
8. Wankhede P.C. // Indian J. pure appl. Math. 1982. V. 13. № 11. p. 1273-1277.
9. Slack G.A., Bartram S.F. // J. Appl. Phys. 1975. V. 46. № 1.
10. Sparks M., Cottis M. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 2. p. 787.
11. Sparks M. // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 12. p. 5029.
12. Рогалин В.Е., Аранчий С.М. // Интеграл. 2012. Т. 67. № 5, с.7.
13. Sparks M., Chow H.C. // J. Appl. Phys. 1974. V 45. № 4, p. 1510.
14. Gritz D., Mazzuca R., Edwards M, Fegan J., at all, SPIE, 3706, 227, (1999).
15. Рогожин М.В., Рогалин В.Е., Крымский М.И., Филин С.А. // Изв. РАН сер. физ. 2016. Т. 80. № 10. с. 1410–1416.
16. Каталог компании ООО «Электростекло» [электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.elektrosteklo.ru/Catalog.htm>.

РАЗРАБОТКА МНОГОКАНАЛЬНЫХ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКИХ РАЗВЕТВИТЕЛЕЙ В СТЕКЛЕ

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

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

Целью работы является разработка оптимальной древовидной топологии многоканальных волоконно-совместимых волноводных распределителей оптического излучения для их изготовления методами термического ионного обмена $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ в стекле К-8 и электростимулированной миграции ионов Ag^+ для заглабления волноводного канала.

При создании широкополосных многоканальных разветвителей для телекоммуникационного диапазона 1270 нм – 1640 нм необходимо, чтобы образующие их волноводы в данном диапазоне были одномодовыми. Путем решения двумерного уравнения диффузии, описывающего ионный обмен и электростимулированное внедрение ионов серебра в стекло, были подобраны интервалы параметров волноводов с одномодовым режимом и соответствующие технологические параметры их изготовления. В частности, из расчетов следует, что одномодовым является заглабленный волновод с приращением показателя преломления волновода 0.0057 и с профилем показателя преломления, аппроксимируемой гауссовой функцией, с эффективными размерами 4.3*4 мкм. Такой волновод будет использован ниже для расчетов параметров разветвителя. Дисперсионная характеристика волновода с указанными параметрами показана на рис.1. На данном рисунке также показана спектральная зависимость показателя преломления стеклянной подложки.

Расчет многоканального разветвителя древовидной формы с N выходными каналами, формируемого каскадированием элементарных разветвителей 1*2 с S-изгибом, сводится к определению, исходя из приемлемых размеров всего устройства, допустимого радиуса кривизны S-изгиба, обеспечивающего допустимые вносимые потери; определению размеров входного и

выходных прямолинейных волноводных сегментов и размеров прямолинейных сегментов, которые связывают между собой смежные каскады многоканальной структуры. На рис.2 показана схема разветвителя 1*4.

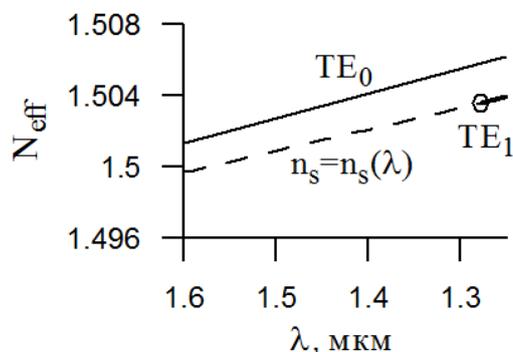


Рис.1. Дисперсионная характеристика волновода для TE-мод

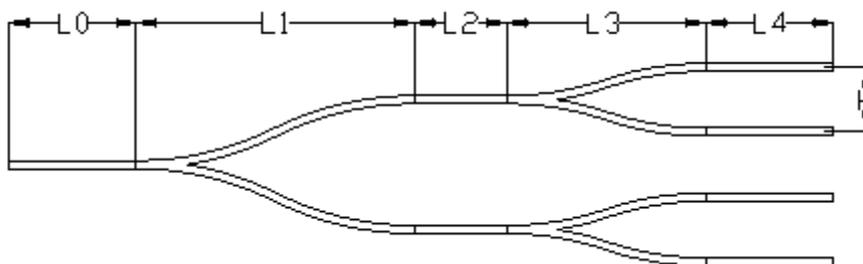


Рис.2. Схема волноводной структуры разветвителя 1*4

Общие размеры разветвителя определяются суммарной геометрической длиной S-изгибов ($L1$, $L3$), длиной связующих сегментов ($L2$), и длиной входного и выходных сегментов – $L0$ и $L4$, соответственно. Минимальной длиной обладают S-изгибы на основе дуг окружностей. Подходящие радиусы кривизны S-изгибов имеют минимальное значение 30 мм. При технологически допустимой длине интегрально-оптической схемы 40 мм можно создавать разветвители с разделением до 16 каналов со стандартным расстоянием между выходными каналами $H=250$ мкм. Для расчетов выбран радиус кривизны S-изгиба 35 мм, обеспечивающий излучательные потери на изгибе менее 0.2 дБ.

При создании оптимальной топологии разветвителя учтен эффект интерференции излучательных мод, порождаемых в S-изгибах, и направленной моды волноводной структуры, который

влияет на неравномерность потерь разветвителя [1]. На рис.3(а) для одного плеча разветвителя 1*4 показано происхождение данного эффекта. Зависимость коэффициента разветвления разветвителя C_{11} от длины волноводной секции L_2 , связывающей каскады разветвителя, приведена на рис.3(б). Как видно, данная зависимость носит характер затухающих осцилляций, приближаясь к идеальному значению коэффициента разветвления 25%. При длине связующей секции L_2 , равной 2 мм, значения коэффициентов разветвления составляют 26.4% и 23.6%, неоднородность потерь равна 0.4 дБ. Минимальная длина связующих прямолинейных секции каналов определяется требованиями к неоднородности потерь в разветвителе.

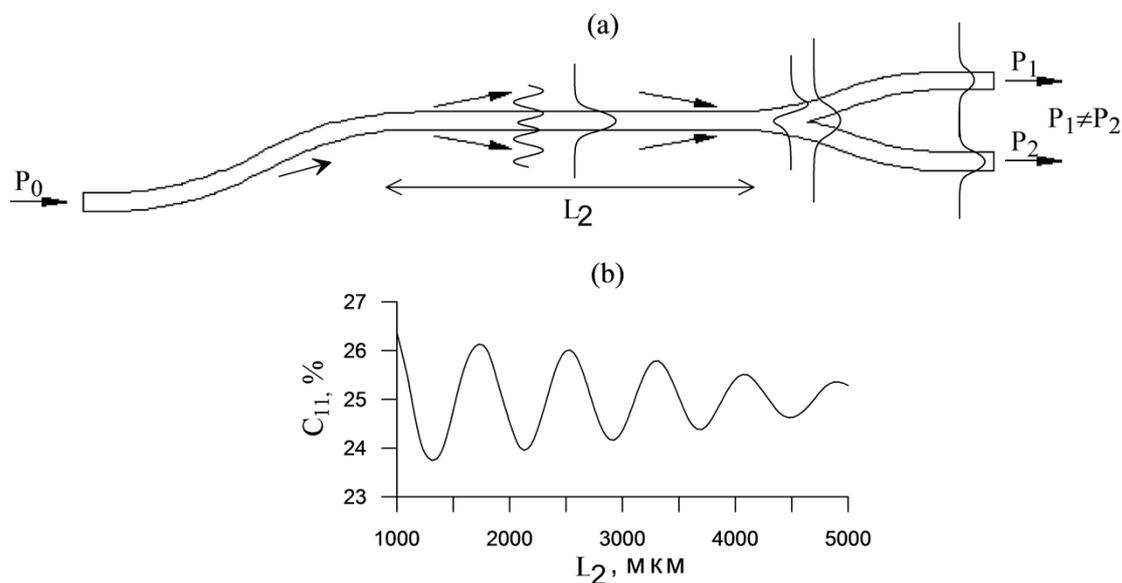


Рис. 3. (а) Иллюстрация интерференции излучательных мод и волноводной моды в связующей волноводной секции и в области второго каскада разветвления разветвителя 1*4;
(б) График зависимости коэффициента разветвления разветвителя от длины связующей волноводной секции

Неточность центрирования разветвителя относительно стыкуемого с ним волоконного световода увеличивает мощность излучательных мод и приводит к сходному эффекту неравномерного деления мощности. Излучательные моды образуются на стыке волокна и волновода, и их часть распространяются вдоль прямолинейного канала, интерферируя с волноводной модой. Характерные результаты расчетов стыковки

разветвителя 1*2 с волокном: при длине входной секции L_0 , равной 2 мм, при смещении волокна относительно волновода в поперечном направлении на 1.5 мкм вносимые потери в выходных каналах разветвителя составляют 4.8 дБ и 2.4 дБ. Как показали расчеты, по мере поперечного смещения волокна относительно волновода вносимые потери осциллируют относительно значения 3 дБ, затухая с увеличением длины волноводной секции L_0 . Использовать модовый фильтр для уменьшения длины входного волновода с технологией ионного обмена представляется затруднительным. Поэтому длину входного волновода L_0 необходимо выбирать с учетом технологически достижимой точности его стыковки с волокном. Для проектируемого разветвителя длина сегментов L_0 и L_4 выбрана по 1 мм.

На рис.4 показана картина распространения оптического излучения в разветвителе 1*4 на длине волны 1.55 мкм. Коэффициент разветвления на этой длине волны составляет, для выходных портов №1 и №2 – 24.4 % и 25.6 %, вносимые потери 6.6 дБ и 6.3 дБ. Два других порта обладают идентичными параметрами.

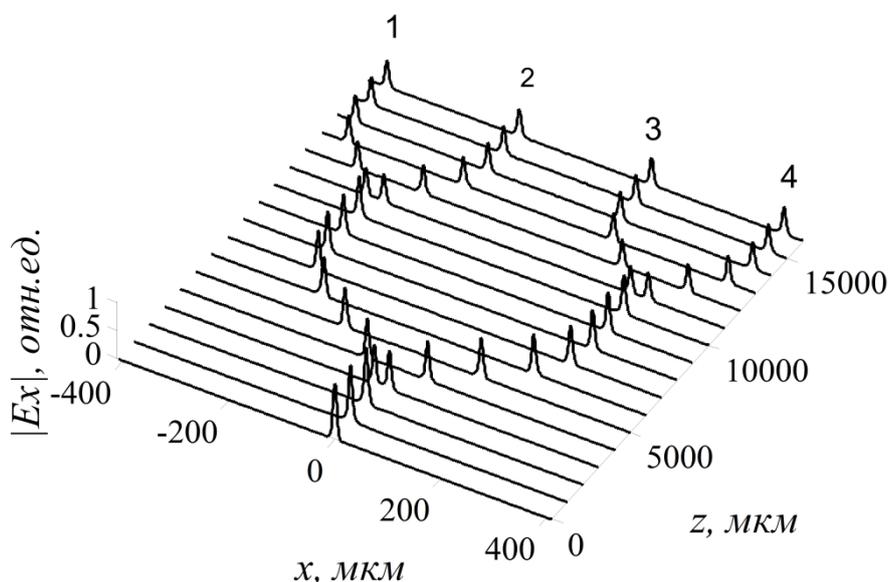


Рис. 4. Картина распространения оптического излучения в разветвителе 1*4

Спектральная характеристика коэффициента разветвления одномодового разветвителя 1x4 показана на рис.5. Выходные порты 3 и 4 обладают такими же значениями вносимых потерь. Как видно, зависимость имеет осциллирующий характер, с колебаниями значений по выходных портами, находящимися в противофазе друг по отношению к другу. Осцилляции коэффициента разветвления происходят относительно идеального значения коэффициента разветвления 25%.

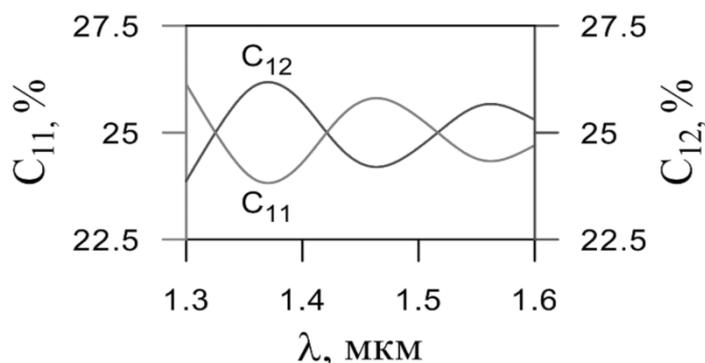


Рис.5. Зависимость коэффициентов разветвления от длины волны

Таким образом, в результате проведенного исследования, с учетом эффекта интерференции излучательных мод и направленной моды волновода, разработана оптимальная топология широкополосного интегрально-оптического разветвителя 1*4 с низкой неравномерностью коэффициента деления оптического излучения между каналами. Подбор параметров разветвителя произведен, исходя из требований международных и отечественных стандартов к пассивным компонентам волоконно-оптических систем связи.

Литература

1. D. Yap, M. Johnson Coupling between successive Ti:LiNbO3 waveguide bends and branches // Appl. Opt., 1984, vol. 23, N17, P.2991-2998

Abstract. Optimal topology of multichannel integrated-optic tree-type splitters has been designed, taking into account various aspects of it fabrication.

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОЭТАПНЫХ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ОДНОМОДОВЫХ ВОЛНОВОДНЫХ СТРУКТУР В СТЕКЛЕ

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

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

Целью работы является физико-математическое моделирование технологических процессов формирования волоконно-совместимых компонентов интегральной оптики путем термического ионного обмена $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ и электростимулированной миграции ионов Ag^+ в стекле К-8, а также отжига волноводных структур.

Для этой цели определялось формирующее волновод пространственное распределение концентрации ионов Ag^+ в стекле путем решения двумерного нелинейного уравнения диффузии, которое описывает указанные процессы [1]. Уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{\partial C_{Ag}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\frac{D_{Ag}}{1 - (1-m)C_{Ag}} \nabla C_{Ag} \right) - \frac{D_{Ag}}{1 - (1-m)C_{Ag}} \frac{qE}{fkT} \cdot \nabla C_{Ag}, \quad (1)$$

где C_{Ag} – относительная концентрация ионов Ag^+ ; $C_{Ag} = c_{Ag} / c_0$, c_{Ag} – концентрация ионов серебра; c_0 – начальная концентрация ионов натрия в стекле; t – время диффузионного процесса; D_{Ag} – коэффициент самодиффузии Ag^+ ; m – отношение коэффициентов самодиффузии Ag^+ и Na^+ , $m = D_{Ag} / D_{Na}$; q, f, k, T – заряд электрона, корреляционный фактор, постоянная Больцмана и температура в Кельвинах, соответственно; E – вектор статического электрического поля в стекле, вызванного приложенным к стеклянной подложке напряжением. Статическое поле при наличии маски определенной формы на поверхности стекла или при ее отсутствии, определяется по уравнению электростатики, в котором учитывается неоднородность ионной проводимости стекла в области внедрения ионов. Уравнение (1) было решено методом конечных разностей по схеме Крэнка–Николсона с

соответствующими граничными условиями, в результате было рассчитано пространственное распределение концентрации серебра $C_{Ag}(x, y)$ в приповерхностном слое стекла.

Для уравнений использовались данные, полученные путем восстановления профиля показателя преломления изготовленных планарных Ag^+ -волноводов: коэффициент диффузии $D_{Ag}=0.7 \cdot 10^{-15}$ м²/с, что соответствует температура ионного обмена 380 С°. Приращение показателя преломления на поверхности $\Delta n=0.057$ (расплав нитрат серебра и нитрата натрия в соотношении молярных долей 1:10), отношение подвижностей ионов серебра и натрия $m=0.03$, $f=0.5$.

Характерные численные результаты моделирования трехэтапного процесса создания Ag^+ -волновода, эффективно стыкуемого с волокном на длине волны 1.55 мкм, состоят в следующем. Волновод, полученный путем термического ионного обмена $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ из расплава солей $AgNO_3:NaNO_3$ через маску с шириной щели 2 мкм в течении 15 минут при температуре 380 С°, заглубленный за время 1500 с при той же температуре на уровень 9 мкм при стимулирующем напряжении 380 В, и, в заключении, подвергнутый отжигу при указанной температуре в течении 50 минут, обладает эффективными размерами поля моды по горизонтальной и по вертикальной оси 10.6 мкм и 9.9 мкм, соответственно. Волновод с такими параметрами стыкуется со волоконным световодом с расчетной эффективностью 99%.

Двумерное распределение нормализованной концентрации внедренных ионов серебра после первого, второго и третьего этапа формирования волновода показаны на рис.1(a1)-(c1), а на рис.1(a2)-(c2) показаны соответствующие распределения электрических полей фундаментальной моды TE_0 на длине волны 1.55 мкм.

Проведено исследование особенностей заглубления волновода при различных стимулирующих напряжениях. Установлено, что распределение концентрации является более симметричным по вертикальной оси при низких напряжениях и больших временах процесса заглубления, что приводит к лучшему согласованию волновода с волокном.

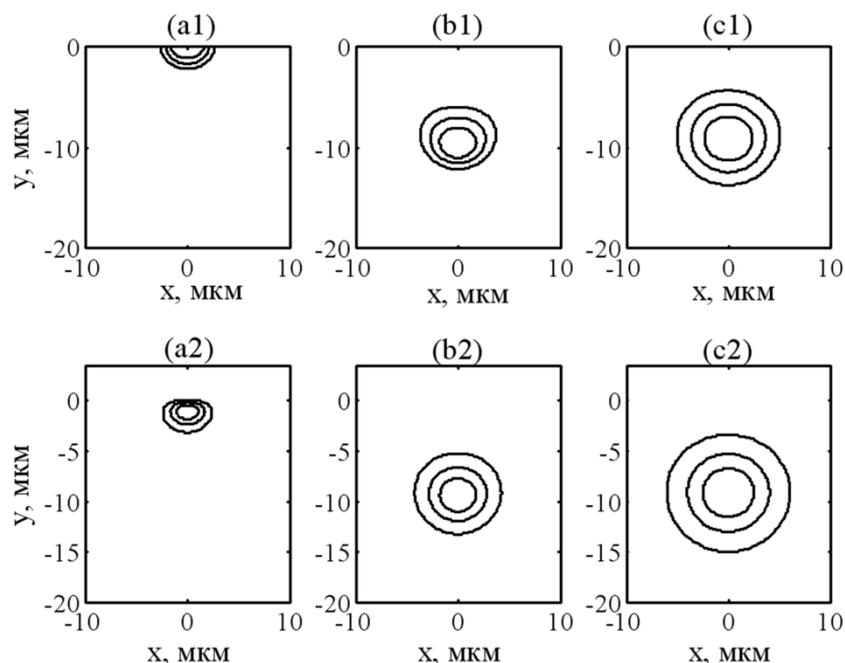


Рис. 1. (a1-a2) Распределение концентрации ионов серебра в волноводе, полученного путем термического ионного обмена - (a1), и соответствующее распределение поля фундаментальной моды (a2);
 (b1-b2) Распределение концентрации ионов серебра в волноводе в результате электростимулированного заглабления ионообменного волновода - (b1) и соответствующее распределение поля фундаментальной моды одномодового волновода - (b2);
 (c1-c2) Распределение концентрации ионов серебра в волноводе в результате отжига заглабленного ионообменного волновода - (c1) и соответствующее распределение поля моды одномодового волновода - (c2)

Таким образом, в результате проведенного исследования построена физико-математическая модель, описывающая процесс формирования заглабленных канальных волноводов в стекле. Модель может быть расширена до случая трех пространственных измерений с целью описания, к примеру, MMI-разветвителей.

Литература

1. Tervonen, S. Honkanen, B.R.West "Ion-exchanged glass waveguide technology: a review"// Optical Engineering, 2011,v.50, Paper 071107

Abstract. On the base of joint 2-D solutions of diffusion and electrostatic equations, describing the multi-step binary ion exchange and field-assisted ion migration in glass, the physico-mathematical model of technological cycle of single-mode integrated-optic components fabrication has been developed.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ ТУШЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ КЕРАМИК $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3, 4$) И $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3$)

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

*ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский политехнический
университет Петра Великого, 195251, г. Санкт-Петербург, ул.
Политехническая, д.29, Venevtsev.Ivan@gmail.com*

В настоящее время большое распространение получили сцинтилляторы на основе смешанных гранатов, активированные церием. Они обладают высоким световыходом (порядка 50000 фотон/МэВ) и малым временем спада (порядка 50 нс) [1]. Их популярность главным образом обеспечена широкими возможностями по модификации свойств за счет изменения их состава и способа получения [2].

Во многих применениях необходимо, чтобы параметры сцинтиллятора не зависели от температуры. Хорошей температурной стабильностью обладают иттрий-алюминиевые гранаты, однако существенным их недостатком является низкая плотность. Замещение в композиции граната атомов иттрия и алюминия более тяжелыми атомами гадолиния и галлия приводит к росту, как плотности, так и эффективного заряда, что положительно сказывается на эффективности регистрации рентгеновского и гамма-излучения. При этом, однако, изменяются и температурные свойства керамик. В гранатах основным механизмом, за счет которого происходит температурное тушение, является термоионизация возбужденных (5d) состояний церия в зону проводимости [3]. В наибольшей степени характер тушения определяется положением возбужденных уровней церия относительно дна зоны проводимости. Влияние композиции на расщепление энергетических уровней церия и их положение в запрещенной зоне было подробно изучено в [4].

В данной работе исследовалось температурное тушение рентгенолюминесценции (РЛ) сцинтилляционных керамик на основе гранатов, активированных церием: $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3, 4$) и $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3$). Все керамики

представляли собой круглые диски диаметром порядка 1.5 см и толщиной порядка 2 мм. Измерения производились под непрерывным рентгеновским излучением при постоянном нагреве со скоростью 0.25 К/с от 80 до 570 К. Излучение образца регистрировалось на длине волны максимума излучения церия (~540 нм для иттриевых и ~580 нм для гадолиниевых гранатов).

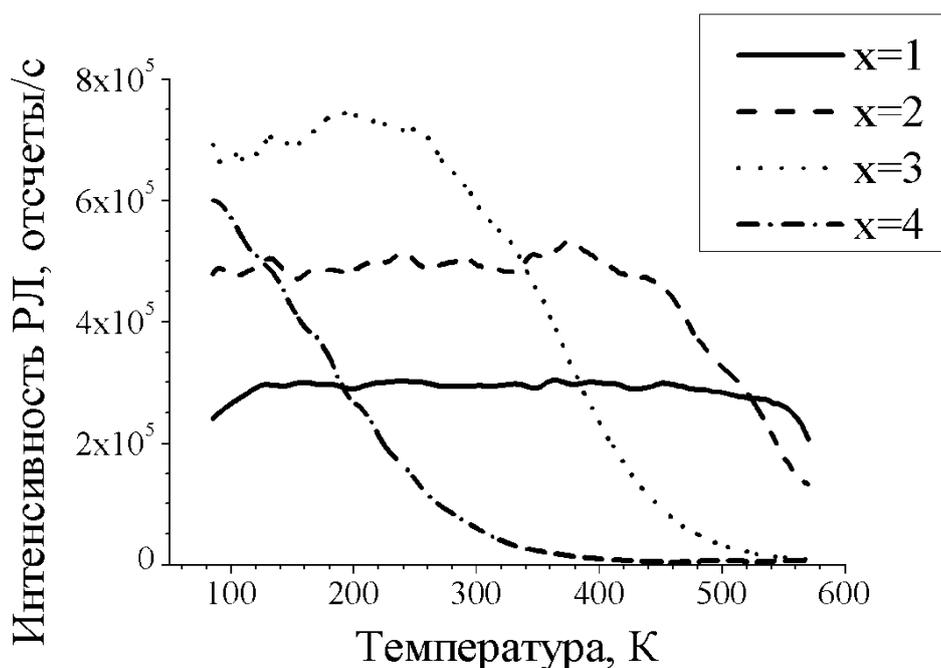


Рис. 1. Тушение интенсивности рентгенолюминесценции в расширенном диапазоне температур для керамик $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$

Кривые тушения РЛ для иттрий-галлий-алюминиевых гранатов показаны на рис. 1. Максимальная интенсивность РЛ монотонно возрастает с увеличением количества галлия в композиции. Образцы с содержанием Ga $x=1$ и 2 не изменяют свою интенсивность вблизи комнатной температуры. Из полученных кривых были определены температуры тушения для образцов с Ga $x=2$ и 3 (530 К и 370 К соответственно). Для образцов с Ga $x=1$ и 4 температуры тушения можно определить лишь приблизительно. Они составляют 610 К и 170 К соответственно.

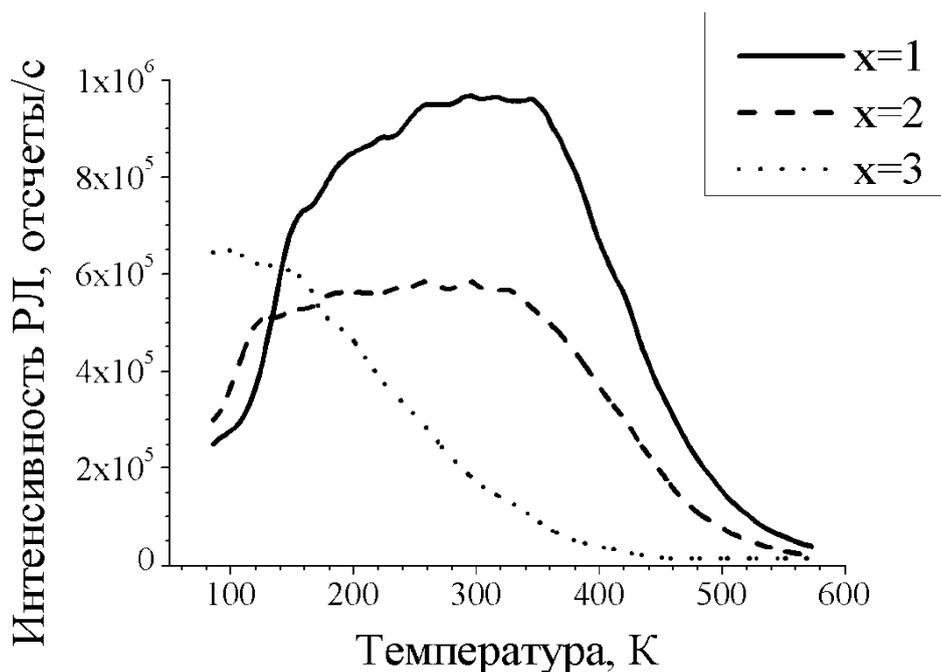


Рис. 2. Тушение интенсивности рентгенолюминесценции в расширенном диапазоне температур для керамик $Gd_3Ga_xAl_{5-x}:_{12}Ce^{3+}$

Кривые тушения гадолиний-галлий-алюминиевых гранатов показаны на рис. 2. Максимальную интенсивность среди них имеет образец с Ga $x=1$. Образцы с содержанием Ga $x=1$ и 2 довольно близки по своему поведению в области температур выше 400 К, а при комнатной температуре интенсивность их РЛ практически не изменится. Температуры тушения для образцов с Ga $x=1$ и 2 составляют 425 и 430 К соответственно, а температура тушения образца с Ga $x=3$ равна 235 К.

На кривых тушения образцов с $x=1$ и 2 в области низких температур наблюдается возрастание интенсивности люминесценции с увеличением температуры. Данное явление напрямую связано с наличием гадолиния в кристаллической решетке граната. Являясь частью решетки, гадолиний непосредственно участвует в переносе энергии к ионам церия. Он обладает линией излучения на длине волны 313 нм. Церий, в свою очередь, имеет широкую полосу возбуждения $5d_2$ с максимумом около 350 нм. При увеличении температуры, происходит увеличение ширины спектров возбуждения и излучения, что приводит к увеличению интеграла перекрытия и более эффективному переносу энергии к ионам церия [5].

Литература

1. Cherepy N.J., Kuntz J.D., Seeley Z.M., Fisher S.E., Drury O.B., et al., Proc. SPIE 7805, Hard X-Ray, Gamma-Ray and Neutron Detector Physics XII, 78050I (2010)
2. Fasoli M., Vedda A., Nikl M., Jiang C., Uberuaga B.P., Andersson D.A., McClellan K.J. and Stanek C.R., Phys. Rev. B 84, 081102(R), (2011)
3. Happek U., Basun S.A., Choi J., Krebs J.K. and Raukas M.J., Alloys Compounds 303 198, (2000)
4. Dorenbos P., J. of Luminescence, 134, 310-318, (2013)
5. Bartosiewicz K., Babin V., Kamada K., Yoshikawa A., Nikl M., J. of Luminescence, Vol. 166, pp. 117-122, (2015)

Abstract. Thermal quenching of X-ray luminescence was studied in mixed oxide garnets activated with Ce. Following compositions were used: $Y_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3, 4$) and $Gd_3Ga_xAl_{5-x}O_{12}:Ce^{3+}$ ($x=1, 2, 3$). It is shown that substitution of Al by Ga causes significant decrease in quenching temperature. For Gd containing samples, rise of X-ray luminescence intensity is observed at low temperatures.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГВГ В PPLN С ГРАДИЕНТОМ ПЕРИОДА

**В.В. Галуцкий, Е.В. Строганова, С.А. Шмаргилов,
Н.А. Яковенко**

*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149, тел. (861)2199-566
e-mail: galutskiy17v@mail.ru*

Хорошие электрооптические и нелинейно-оптические свойства обуславливают широкое применение кристаллов ниобата лития для создания интегрально-оптических устройств. Применение периодических доменных структур (PPLN) позволяет существенно расширить диапазон преобразования спектра лазерного излучения и реализовать режим квазисинхронизма для эффективной генерации второй гармоники [1], для параметрического преобразования частоты, в том числе и в терагерцевую область.

Одним из ограничивающих эффективность преобразования факторов является тепловое воздействие излучения накачки. В работе [2] было исследовано влияние температуры теплового объекта и параметров излучения накачки на спектр и эффективность преобразования излучения в кристалле ниобата лития при учете такого воздействия. Однако, как показано в [3] влияние состава кристалла ниобата лития или влияние градиента состава ниобата лития по длине преобразователя может смещать максимум эффективности преобразования относительно мощности накачки. Определенные градиенты концентрации лития в PPLN могут способствовать как появлению ярко выраженного максимума эффективности преобразования при определенной мощности накачки, так и сглаживанию эффекта температурных воздействий излучения накачки, делая график эффективности преобразования более пологим по координате мощность накачки. Данная зависимость обусловлена наличием градиента волновой расстройки по длине PPLN. Однако градиент волновой расстройки в ниобате лития можно создать и иначе, а именно, при постоянной концентрации лития вдоль PPLN

изменять период доменной структуры с некоторым градиентом. Причем второй способ может получаться и случайным неконтролируемым образом при приложении коэрцитивного электрического поля в пластине ниобата лития. Действительно при этом доменная структура появляется с некоторой вероятностью, в том числе локально может происходить нарушение периода следования доменов, образование подрешеток и т.д. В данной работе ставилась задача оценить изменение эффективности преобразования излучения накачки от мощности накачки при различных градиентах периода доменной структуры в PPLN (рис.1).

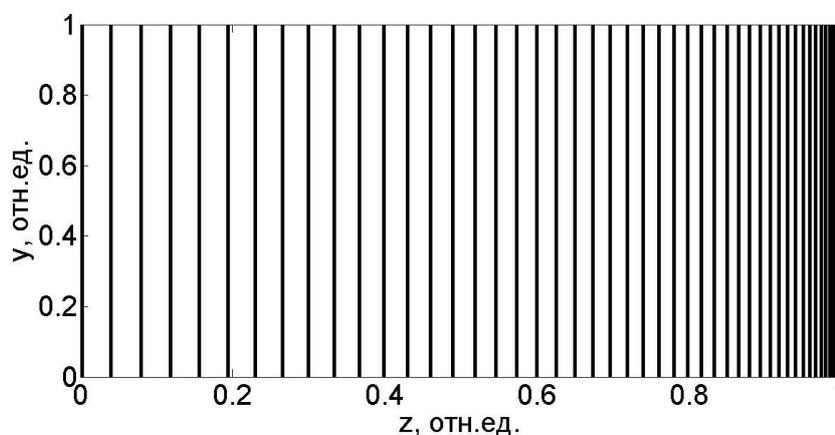


Рис.1. Относительное изменение периода PPLN

Для анализа влияния градиента периода вдоль PPLN на эффективность преобразования излучения накачки на длине волны 1,06 мкм во вторую гармонику использовалась схема, в которой PPLN размером 1x1x8 мм был помещен внутрь металлического бокса (рис.2). Температура бокса поддерживалась внешним терморегулятором постоянной и равной 30 °С. Для моделирования влияния температуры на процесс распространения излучения вдоль PPLN использовались традиционные уравнения для процесса преобразования излучения во вторую гармонику:

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{8\pi i \omega_1^2}{k_1 c^2} d(z) A_2 A_1^* \exp(-i\Delta k z) - 0.5 a_1 A_1, \quad (1)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{4\pi i \omega_2^2}{k_2 c^2} d(z) A_1^2 \exp(i\Delta k z) - 0.5(a_2 + \beta A_2 A_2^*) A_2, \quad (2)$$

где $k_{1,2} = n_{1,2} \omega_{1,2} / c$, $n_{1,2}$, $\omega_{1,2}$ и $a_{1,2}$ — модули волновых векторов, показатели преломления, частоты и коэффициенты собственного поглощения кристаллической матрицы для излучений первой и

второй гармоник соответственно; $\Delta k = 2k_1 - k_2$ – модуль волнового вектора рассогласования волн накачки и второй гармоники; β – коэффициент двухфотонного поглощения излучения второй гармоники; $d(z) = d_{\text{eff}} \text{sign}[\cos(2\pi/\Lambda)]$; $d_{\text{eff}} = 16$ пм/В – эффективный коэффициент нелинейности; $\Lambda(z)$ – зависимость периода регулярной доменной структуры от координаты;

$$A_1 = \left[\frac{2\pi I_0 f_1(x,y) f_2(t)}{n_1 c} \right]^{1/2}, A_2 = 0 \quad (3)$$

– входные амплитуды волн накачки и второй гармоники соответственно; I_0 – начальная интенсивность первой гармоники; $f_1(x, y) = \exp[-(x^2 + y^2)/r_0^2]$ – входное распределение интенсивности излучения лазерной накачки; r_0 – радиус пучка; $f_2(t) = 1$ и $f_2(t) = \exp[-(t - t_0)^2/\tau^2]$ – временные функции при непрерывной накачке и накачке лазерным импульсом; t – длительность импульса накачки; t_0 – начало импульса накачки.

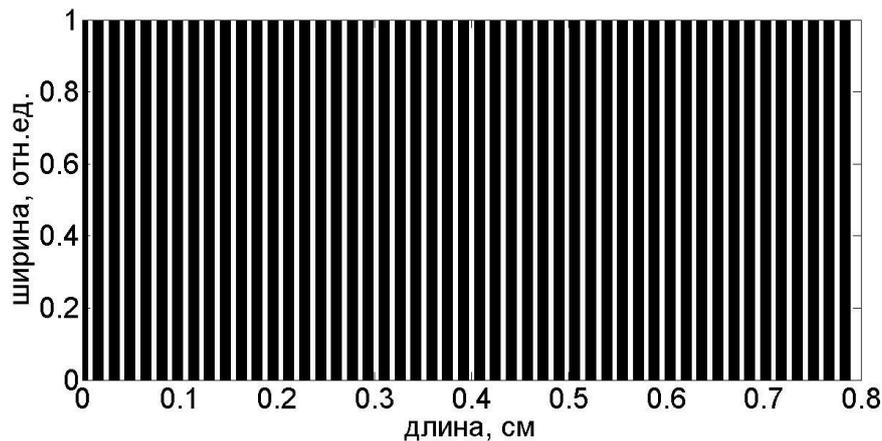


Рис.2. Внешний вид PPLN с градиентом периода

Концентрация лития в кристалле – величина постоянная, следовательно, показатель преломления n постоянный, и волновой вектор k постоянный, поэтому уравнения (1,2) имеют вид

$$\frac{dA_1}{dz} = \frac{8\pi i \omega_1^2}{k_1 c^2} d(z) A_2 A_1^* - 0.5 a_1 A_1, \quad (4)$$

$$\frac{dA_2}{dz} = \frac{4\pi i \omega_2^2}{k_2 c^2} d(z) A_1^2 - 0.5(a_2 + \beta A_2 A_2^*) A_2, \quad (5)$$

Локальные интенсивности излучения накачки и второй гармоники определяются выражением

$$I_{1,2}(x, y, z, t) = \frac{n_{1,2}^2 c}{2\pi} |A_{1,2}(x, y, z, t)|^2 \quad (6)$$

Поглощение излучения внутри PPLN кристаллической матрицей с коэффициентами поглощения $a_1 = 0,002 \text{ см}^{-1}$, $a_2 =$

0,025 см⁻¹ и коэффициентом двухфотонного поглощения $\beta = 5 \times 10^{-11}$ м/Вт приводит к разогреву PPLN. Температурное поле внутри PPLN учитывается путем численного решения методом конечных элементов уравнения теплопроводности

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T + q(x, y, z, t) \quad (7)$$

где $\rho = 4600$ кг/м³, $C = 650$ Дж × кг⁻¹ × К⁻¹, $K = 4,6$ Вт × м⁻¹ × К⁻¹ – плотность, теплоемкость и коэффициент теплопроводности ниобата лития; $q(x, y, z, t)$ – функция тепловых источников. На торцах PPLN теплообмен осуществляется с воздухом, и граничные условия выглядят следующим образом: $-K \nabla T = h(T - T_0)$, где $h = 10$ Вт × м⁻² × К⁻¹ – коэффициент теплообмена ниобата лития с воздухом при $T_0 \approx 20$ °С. Для решения уравнения теплопроводности использовались координатная сетка размером 30 × 30 × 20 точек и 400 точек для дискретизации временного интервала. Полученные значения температуры линейно интерполировались для системы уравнений (1), в которой использовалась координатная сетка размером 30 × 30 × 500 точек.

Распределение тепловых источников внутри PPLN описывалось выражением

$$q(x, y, z, t) = - \frac{d}{dz} [l_1(x, y, z, t) + l_2(x, y, z, t)] = a_1 l_1 + a_2 l_2 + \beta l_2^2 \quad (8)$$

Поскольку кривая рассогласования фазовых скоростей в PPLN определяется не только температурой, но и периодом PPLN за счет зависимости его показателя преломления от длины волны излучения, температуры кристалла и концентрации лития, то в ходе проведенных исследований были проанализированы различные градиенты доменной структуры в PPLN. Для этого в уравнения (4) вводились различные распределения периодов доменной структуры вдоль PPLN (рис.3).

Для всех видов распределений средняя концентрация лития в PPLN составляла 49,9 мол.%. Именно для этой концентрации рассчитывалось рассогласование волновых векторов взаимодействующих волн, и это рассогласование компенсировалось периодом регулярной доменной структуры $L = 2\pi/(2k_1 - k_2)$ при температуре 30°С. Эффективность преобразователей, изготовленных из кристаллов с указанными распределениями концентрации, представлены на рис.4,5. Видно, что использование различного вида градиентов периода

доменной структуры амплитудой до 0,1% от оптимального значения периода при $T=300\text{C}$ и концентрации лития 49,9 мол.% приводит к вариациям локализации максимума эффективности преобразования от 12 до 20 Вт мощности непрерывного лазера накачки. Значения эффективности преобразования меняются от 0,3 до 0,6. Наиболее пологая кривая в диапазоне мощностей непрерывной накачки получается для линейного спадающего профиля 1 с сохранением эффективности накачки в диапазоне 0,3..0,5. Наиболее острый максимум получается для градиента периода 2 при данном диапазоне мощностей накачки и геометрии PPLN.

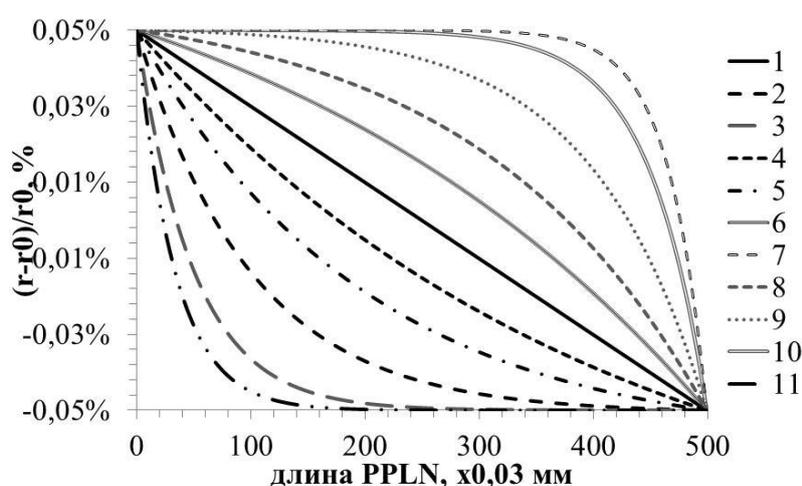


Рис.3. Градиенты периодов PPLN

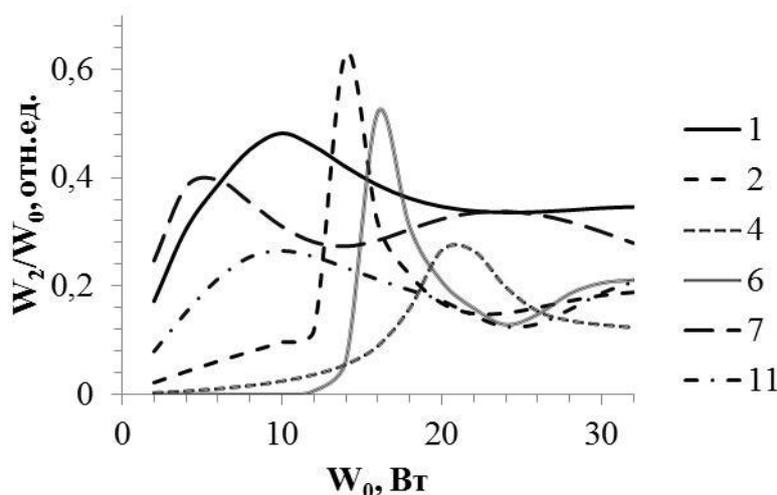


Рис.4. Эффективность преобразования для градиентов периода PPLN 1,2,4,6,7,11

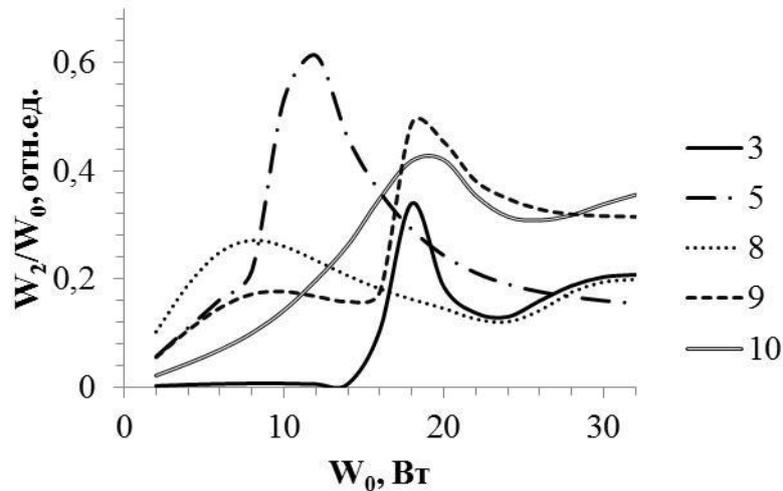


Рис.5. Эффективность преобразования для градиентов периода PPLN 3,5,8,9,10

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-48-230209 р_а.

Литература

1. L.I. Myers, R.C. Eckardt, M.M. Fejer, R.L. Byer, W.R. Bosenberg, J.W. Pierce. J. Opt. Soc. Am. B., 12, 2102-2116 (1995).
2. Louchev O.A., Yu Nan Ei, Kurimura Sunao, Kitamura Kenji. Appl. Phys. Lett., 87, 131101 (2005).
3. V.V. Galutskiy, E.V. Stroganova, S.A. Shmargilov, N.A. Yakovenko. Quantum Electronics, 44 (1), 30-33 (2014).

Abstract. The paper presents the results of calculation of the conversion efficiency of pump radiation to second harmonic PPLN structures with a gradient period. It is shown that the gentle curve in the power range of continuous pumping is obtained for a linear decreasing gradient with the preservation of the efficiency of pumping in the range 0.3..0.5.

КВАНТОВЫЕ МОДУЛЯТОРЫ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. I

Ф.Н. Игнатьев¹, Г.Д. Петрухин²

¹*Московский авиационный институт (Национальный
исследовательский университет),*

*Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Волоколамское ш., д. 4
e-mail: f.n.ignatyev@mail.ru, тел. +7(903)7208283*

²*г. Москва в.ч. 33965*

Поиск и разработка новых физических принципов преобразования оптических сигналов и создание на их основе элементов управления составляют предмет традиционно актуальных проблем оптической электроники. Управление оптическим сигналом, в широком смысле, предполагает возможность изменения его спектральных, энергетических, пространственных и временных параметров. Для осуществления изменений одного или нескольких параметров оптического сигнала требуются специально подготовленная среда распространения, свойства которой могут быть изменены внешним воздействием в обеспечение требуемого изменения оптического излучения.

В этой связи была разработана гетероструктура представляющая собой гибридную полупроводниковую сверхрешетку, «элементарная» ячейка которой формируется слоями InP , $Al_xIn_{1-x}As$ ($x=0,48$), $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ ($x=0,47$, $y'=0,5$), $Al_xIn_{1-x}As$ ($x=0,48$), согласованными по постоянной решетки. Представленный выбор композитных материалов предполагает работу с оптическими несущими актуальными в волоконно-оптических системах передачи информации.

Зонная диаграмма «элементарной ячейки» гетероструктуры приведена на Рис.1. Толщина LW_a слоя InP в направлении роста гетероструктуры, играющего роль «коллектора» фотонов рабочего излучения, выбирается, руководствуясь минимизацией времени пространственного разделения создаваемых излучением электронов и дырок, и составляет приблизительно 10 ...18 нм.

Число ячеек в сверхрешетке выбирается, руководствуясь энергетической эффективностью преобразования и требованием информационной эквивалентности сигнала на выходе структуры сигналу на входе или эталонному сигналу. Под информационной эквивалентностью сигналов следует понимать возможность их идентичного декодирования (идентификации) по единому критерию.

Толщина L_B слоя $Al_xIn_{1-x}As$, формирующего потенциальный барьер в зоне проводимости и являющегося частью квантовой ямы в валентной зоне, ограничена требованием минимизации времени туннельного переноса носителей из области поглощения преобразуемого излучения, слоя InP , в КЯ, формируемую слоями $Al_xIn_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, $Al_xIn_{1-x}As$. Время переноса должно быть много меньше длительности формируемого сигнала, в обеспечение минимизации межсимвольной интерференции. В обсуждаемой модельной структуре толщина слоя $Al_xIn_{1-x}As$ не превышает двадцати атомных слоев (около 3 нм), так что время переноса можно оценить 2-4 пикосекундами (см., например, [1]), т.е. существенно меньшим длительности типичных сигналов, используемых в современных волоконно-оптических системах связи.

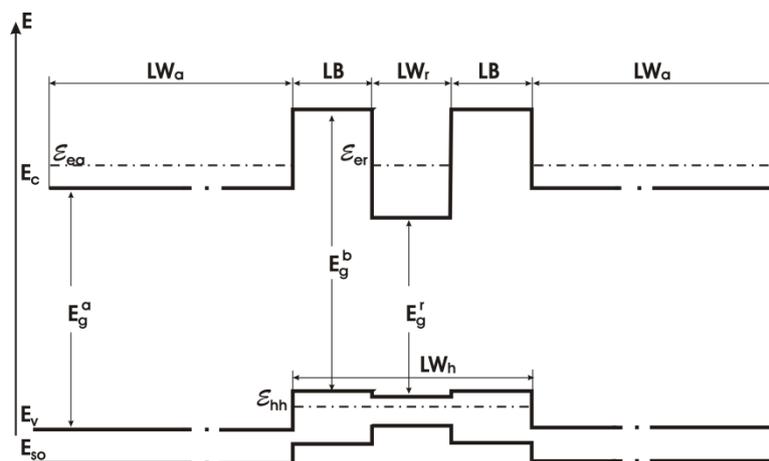


Рис.1. Зонная диаграмма «элементарной ячейки» гетероструктуры

Необходимые для анализа функциональных свойств ячейки параметры приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Параметр	<i>InP</i>	<i>Al</i> _{0.48} <i>In</i> _{0.52} <i>As</i>	<i>Ga</i> _{0.47} <i>In</i> _{0.53} <i>As</i> _{0.5} <i>P</i> _{0.5}
Постоянная решетки a_0 , Å	5.8697	5.8676	5.8688
Ширина запрещенной зоны в Γ точке при $T = 0$ $E_g^\Gamma(0)$, (eV)	1.4236	1.7044	1.1792
Коэффициент Варшни α (Γ), (meV/K)	0.3630	0.5683	0.3817
Коэффициент Варшни β (Γ), (K)	162	297.56	150.94
Энергия спин-орбитального расщепления, Δ_{so} (eV)	0.1200	0.2998	0.2398
Эффективная масса электрона, m^* , (m_0)	0.0795	0.0733	0.0613
Параметр Латтинжера, γ_1	5.080	12.2048	8.045
Параметр Латтинжера, γ_2	1.600	4.8136	2.890
Параметр Латтинжера, γ_3	2.100	5.4656	3.470
Параметр Кейна, E_p (eV)	20.700	22.5086	23.00
VBO (eV)	-0.9400	-0.7855	-0.7670
Постоянная решетки a_0 , ($T=300^0K$) Å	5.8697	5.8676	5.8688
$E_g^\Gamma(T) = E_g^\Gamma(0) - \alpha(\Gamma) \cdot T^2 / (T + \beta(\Gamma))$	1.3529	1.4499	1.0121
Эффективная масса дырки, m_{hh} (m_0)	0.5319	0.3997	0.4545
Эффективная масса дырки, m_{lh} (m_0)	0.1208	0.1029	0.0807

Качественно аналогичный вид имеет и зонная картина гетероструктуры $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / Al_xIn_{1-x}As / Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y} / Al_xIn_{1-x}As$. Ее функциональное отличие от обсуждаемой гетероструктуры заключается в возможности управления шириной запрещенной зоны не только в слое $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, но и в слое $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$. Результатом чего является возможность использования этой структуры для преобразования несущей в конечном диапазоне длин волн.

Приведенные в Таблице 1 материальные параметры твердых растворов рассчитаны с применением метода предложенного в [2], обеспечивающего учет их нелинейной зависимости от химического состава. Данные о значениях материальных параметров соединений A_3B_5 , используемых в твердых растворах, брались из [3].

Перечисленные гетероструктуры обладают оригинальными свойствами, составляющими основу приборных применений. Во-первых, структура обеспечивает эффективное пространственное разделение первичных возбуждений (электронно-дырочных пар) возникающих при поглощении модулируемого излучения в слое InP , препятствуя тем самым развитию процессов рекомбинации в этом слое. Во-вторых, обеспечивает эффективную генерацию излучения в слое $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ в виде спонтанной излучательной рекомбинации (возможны и иные механизмы генерации), которая в двухмерных структурах является «бимолекулярным» процессом [4], поэтому может быть учтена на стадии синтеза структуры. В-третьих, управление химическим составом композитных материалов и геометрическими параметрами гетероструктуры позволяет оптимизировать «вертикальный» перенос электронов и дырок.

Литература

1. Deveaud B., Chomette A., Clerot F., Auvray P., Regreny A., Ferreira R., and Bastard G. Phys. Rev. B42, 7021 (1990).
2. Mei T. J. Appl. Phys. 101, 013520 (2007).
3. Vurgaftman I., and Meyer J.R. J. Appl. Phys. 89, 5815 (2001).
4. Асрян Л.В. Квантовая электроника, 35 (12), 1117 (2005).

Abstract. Hybrid semiconductor heterostructures for a quantum optical modulator are discussed.

КВАНТОВЫЙ МОДУЛЯТОР ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ. II. МЕХАНИЗМ МОДУЛЯЦИИ

Ф.Н. Игнатьев¹, Г.Д. Петрухин²

¹*Московский авиационный институт (Национальный
исследовательский университет),*

Россия, 125993, Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское ш., д. 4.

e-mail: f.n.ignatyev@mail.ru, тел. +7(903)7208283

²*г. Москва в.ч. 33965*

С информационной точки зрения модуляция излучения предполагает формирование сигнала с заданной скоростью и требуемого качества. Для определенности рассмотрим формирование цифрового сигнала при помощи гибридной гетероструктуры, описанной в [1]. При этом будет предполагаться, что сигнальные импульсы должны иметь: неизменные амплитуды, длительности импульсов и пауз одинаковы и равны T .

В изучаемом процессе формирования сигнала можно выделить три этапа. На первом этапе, в результате поглощения модулируемого излучения, преимущественно в слое InP гетероструктуры, эффективная ширина запрещенной зоны E_{gi} которой удовлетворяет неравенству $E_{gi} \leq \hbar\omega_i$ (где \hbar - постоянная Планка, ω_i - частота несущей), создаются электронно-дырочные пары. На втором этапе, вследствие указанных в [1] особенностей потенциального рельефа валентной зоны, дырки, взаимодействуя с оптическими фононами, быстро (за время много меньше длительности типичных сигналов, например, для современных волоконно-оптических каналов передачи) захватываются квантовыми ямами, препятствуя развитию процессов рекомбинации в области поглощения. Электроны, при создании внешним (модулирующим) полем условий для туннельно-резонансного переноса переходят из слоя InP в слой $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, формируя условия для процессов излучательной рекомбинации электронов и дырок, составляющих содержание третьего этапа. В процессе рекомбинации формируется сигнал,

отвечающий 1. Отсутствие переноса электронов в течение тактового интервала приведет к формированию сигнала, идентифицируемого как 0.

В рамках обсуждаемой модели скорость и качество формирования сигнала в существенной мере определяются спонтанной излучательной рекомбинацией в наноразмерном слое $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$. Для описания спонтанной излучательной рекомбинации в квантоворазмерных гетероструктурах использовался метод разработанный в [2]. Согласно [2] скорость спонтанной излучательной рекомбинации R_{sp} в двумерной (2D) гетероструктуре определяется выражением

$$R_{sp} = B_r np, \quad (1)$$

где B_r - коэффициент излучательной рекомбинации электронно-дырочных пар, измеряемый в $см^2с^{-1}$, n и p - двумерные концентрации электронов и дырок, измеряемые в $см^{-2}$. Коэффициент спонтанной излучательной рекомбинации B_r в невырожденном двумерном материале определяется выражением

$$B_r = \frac{4}{3} \pi \alpha \sqrt{\varepsilon} \frac{\hbar}{(m_c + m_{hh}) k_B T} E_0 \left(\frac{P}{\hbar c} \right)^2. \quad (2)$$

Здесь $\alpha = e^2 / \hbar c$ - постоянная тонкой структуры, e - заряд электрона, \hbar - постоянная Планка, c - скорость света в вакууме, ε - диэлектрическая постоянная, m_c и m_{hh} - эффективные массы электрона и тяжелой дырки, k_B - постоянная Больцмана, T - температура, $E_0 = E_g + \varepsilon_n + \varepsilon_p$ - энергия оптического перехода, E_g - ширина запрещенной зоны объемного материала, ε_n и ε_p - энергии низших уровней размерного квантования электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне, отсчитываемые от краев соответствующих зон. Параметр Кейна P определяется выражением

$$P = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_c} - \frac{1}{m_0} \right) \frac{E_g (E_g + \Delta_0)}{E_g + 2\Delta_0 / 3}. \quad (3)$$

Здесь m_0 - масса свободного электрона, Δ_0 - энергия спин-орбитального расщепления. Необходимые для оценки коэффициента спонтанной излучательной рекомбинации материальные параметры приведены в Таблице 1[1].

Таким образом, процесс формирования сигнала может быть связан, с эволюциями концентраций электронов и дырок в слое $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, которые могут быть описаны системой стохастических уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = g(t) - \eta_n B_r np, \quad (4a)$$

$$\frac{dp}{dt} = g(t) - \eta_p B_r np. \quad (4б)$$

Здесь n и p - двумерные концентрации электронов и дырок, формируемые излучением, $g(t)$ - функция, описывает генерацию электронно-дырочных пар, η_n и η_p - коэффициенты, определяющие эффективность переноса первичных возбуждений в область рекомбинации.

Используя (4а,4б), можно оценить качество процесса формирования двоичного сигнала, руководствуясь, к примеру, критерием идеального наблюдателя [3].

Скорость формирования сигнала в рассматриваемой гетероструктуре, как отмечалось выше, ограничивается скоростью электронно-дырочной рекомбинации (1). Фигурирующие в этом уравнении концентрации электронов n и дырок p указывают на то, что спонтанная излучательная рекомбинация является бимолекулярным процессом. В этих условиях использование параметра «время спонтанной излучательной рекомбинации» является некорректным. Корректным параметров процесса является коэффициент излучательной рекомбинации B_r [2], который определяется материальными параметрами и спектром квантовой ямы, формируемой слоями $Al_xIn_{1-x}As$, $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$, $Al_xIn_{1-x}As$ (оцениваемый $\sim 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$).

Концентрации электронов и дырок определяются характером взаимодействия излучения с гетероструктурой. Принципиальной особенностью этого взаимодействия являются пространственная и временная ограниченности светового поля.

Для формирования сигнала в течение тактового интервала с минимальной вероятностью ошибки необходимо равенство создаваемых электронно-дырочных пар числу актов рекомбинации в течение тактового интервала, т.е.

$$\eta_i \frac{P_1}{\hbar\omega_s} T = B_r n p T S \quad (9)$$

Здесь предполагается, что в течение тактового интервала пространственное распределение электронов и дырок практически не изменяется. Последовательная оценка должна учитывать нестационарность рекомбинации, поэтому следует

писать
$$B_r \int_0^T dt \int_{S(t)} ds n(t,s) p(t,s)$$

Литература

1. Игнатъев Ф.Н. Вестник МАИ. 17, 4, 2010; Игнатъев Ф.Н., Петрухин Г.Д. Квантовые модуляторы лазерного излучения. Материалы XXII Международной конференции «ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД» 2016.
2. Асрян Л.В. Квантовая электроника. 35 (12), 1117 (2005).
3. Тихонов В.И. Оптимальный прием сигналов. – М.: Радио и связь, 1983.

Abstract. Physical principles of operating a quantum optical modulator on base of hybrid heterostructures are analyzed.

ПЛАЗМОННЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЭНЕРГИИ В НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА, ВНЕДРЕННЫХ В ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

Е.И. Константинова^{*}, К.И. Матвеева^{}, В.А. Слежкин^{*},
В.В. Брюханов^{**}, Я.А. Евтушенко^{**}**

** – Калининградский государственный технический университет, 236022, г. Калининград, Советский проспект, 1.*

*** – Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, 236041, Россия, г. Калининград, ул. Невского, 14.*

*E-mail: konstantinovaeliz@gmail.com, vslezhkin@mail.ru,
bryukhanov_v.v@mail.ru*

Оптические свойства металлических наночастиц, обусловленные плазмонным резонансом [1], широко применяются в нанофотонике с целью ускорения процесса передачи сигналов. В биомедицине и нанотехнологии наночастицы, имплантированные в диэлектрические матрицы, перспективны в качестве активных элементов для создания биофизических и биохимических сенсорных устройств [2]. Включение наночастиц в полимер приводит в результате взаимодействия π -электронов полимера с плазмонным полем вблизи частицы к длинноволновому сдвигу плазмонного резонанса. Изучение влияния внешнего тяжелого атома на плазмонный резонанс наночастиц, имплантированных в полимер, позволит судить как о механизмах безызлучательного переноса энергии, протекающих между наночастицей и полимером, так и получить информацию о звеньях матрицы, модифицированных наночастицами.

Для этой цели в качестве исследуемой полимерной матрицы была выбрана пленка поливинилового спирта (ПВС) толщиной ≈ 30 мкм, в которую по методике, описанной в работе [3], были имплантированы синтезированные наночастицы (НЧ) серебра и соли галогенов: KCl, KBr, KI и LiI. Концентрация НЧ в пленке ПВС составила $2,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л, концентрация соли варьировалась от $0,002 \cdot 10^{-3}$ до $22,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Размер НЧ серебра, синтезированные по методу химического восстановления [4], контролировался на фотокорреляционной установке FotoCor-Complex и составил $R_{cp}=38$ нм. Среднеквадратичное отклонение от среднего размера двух типов частиц составило 1 нм и 20 нм соответственно.

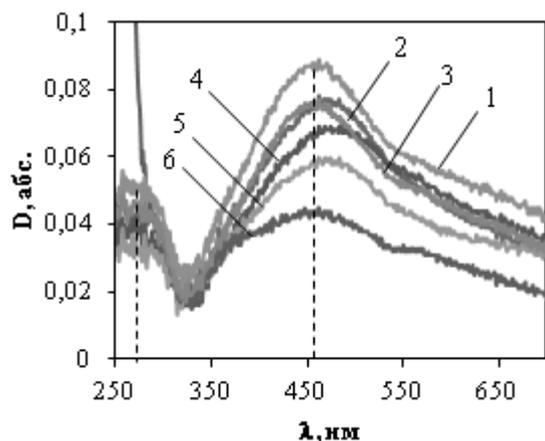


Рис. 1. Спектры поглощения наночастиц серебра ($R=32$ нм) в присутствии KI различной концентрации, моль/л : 1- без KI; 2 – $0,002 \cdot 10^{-3}$; 2 - $0,02 \cdot 10^{-3}$; 4 - $0,2 \cdot 10^{-3}$; 5 – $2,1 \cdot 10^{-3}$; 6 – $22,1 \cdot 10^{-3}$.

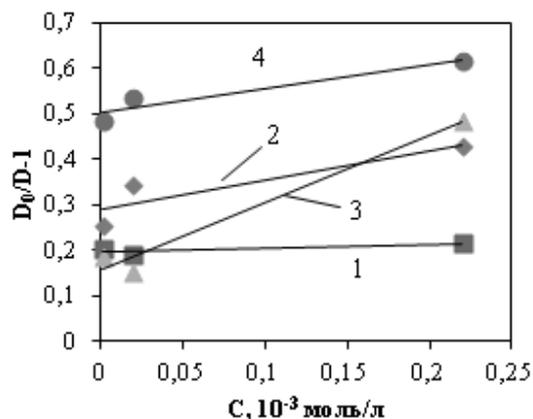


Рис. 2. График зависимости Штерна-Фольмера для оптической плотности НЧ серебра в присутствии ВТА (солей: KCl (1), KBr (2), KI (3), LiI (4)), зарегистрированной на длине волн $\lambda=457$ нм.

Проведенные оптические исследования на двухлучевом спектрофотометре Shyimadzu UV-2600 (Япония) в диапазоне 300 — 700 нм НЧ в присутствии соли KI в матрице ПВС (рис. 1) показали, что с увеличением концентрации соли максимум поверхностного плазмонного резонанса ($\lambda=457$ нм) [5] сдвигается в длинноволновую область на 5 — 25 нм, при этом поглощение НЧ падает. Аналогичные изменения в спектрах поглощения НЧ серебра наблюдаются в присутствии солей LiI, KCl и KBr, что может свидетельствовать о безызлучательных процессах, происходящих в полимере между НЧ и ионом. В области поглощения полимера [5], также обнаруживается ослабление оптической плотности D , но в отсутствии длинноволнового сдвига.

Ослабление интенсивности поглощения НЧ в присутствии солей галогенов характерное для тушения молекулярной

флуоресценции внешним тяжелым атомом имеет нелинейную природу. При малых концентрациях солей ($C=0,002\div 0,1\cdot 10^{-3}$ моль/л) происходит интенсивное ослабление сигнала поглощения НЧ, которое при больших концентрациях ($C=0,002\div 0,1$ моль/л) замедляется. Константы скорости тушения k_{dd} , рассчитанные по формуле Штерна-Фольмера для малых концентраций солей, в области длин волн $\lambda=457$ нм и $\lambda=270$ нм, приведены в таблице 1.

Увеличение константы тушения k_{dd} в ряду $Cl\rightarrow Br\rightarrow I$ на длине волны $\lambda=457$ нм, согласуется с зарядом ионов и с их размером. Соотношение констант $Cl:Br:I=1:6,3:15,9$ сравнимо с аналогичным соотношением для фактора спин-орбитальной связи $Cl:Br:I=1:4,1:8,6$ [8]. Усиление связи в присутствии внешнего тяжелого атома по-видимому происходит по обменно-резонансному механизму передачи π -электрона полимера на поверхностные плазмоны НЧ.

Константа скорости тушения плазмонов k_{dd} в ряду катионов $Li\rightarrow K$ также увеличивается, что согласуется с зарядом катионов.

Таблица.1. Константы скорости тушения k_{dd} плазмонов НЧ серебра в пленке поливинилового спирта в присутствии галогенид-ионов.

$k_{dd}, 10^{17} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$				
	KCl	KBr	KI	LiI
$\lambda=270$ нм	2,49	2,52	1,75	-
$\lambda=457$ нм	0,1	0,63	1,59	0,82

В УФ-области (на длине волны $\lambda=270$ нм) константа тушения k_{dd} для солей KCl и KBr имеет приблизительно одинаковое значение равное $2,5\cdot 10^{17} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, поэтому можно считать, что увеличение константы k_{dd} происходит в ряду $I\rightarrow Br\rightarrow Cl$, что соответствует энергии сродства к электрону для этих ионов. В результате передачи π -электрона полимера на ион происходит тушение с большей константой скорости, чем для области $\lambda=457$ нм.

Таким образом, безызлучательные процессы переноса, происходящие в матрице ПВС с внедренными НЧ серебра в присутствии внешнего тяжелого атома, определяются электростатическим взаимодействием иона с НЧ и полимером.

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

Литература

1. Климов В. В. Наноплазмоника. Москва. Физматлит. 2009
2. Gradess R., Abargues R., Habbou A., Canet-Ferrer J., Pedrueza E., Russell A., Valdes J. L., Martinez-Pastor J. P. Localized surface plasmon resonance sensor based on Ag-PVA nanocomposite thin film. *J. Mater. Chem.* 2009 19 9233-9240
3. Константинова Е.И., Слежкин В.А., Брюханов В.В. Влияние оболочки наночастиц серебра на поверхностный плазмонный резонанс и флуоресценцию родамина бж в пленке поливинилового спирта./ Балтийский Морской Форум, XIII Международная научная конференция: «Инновации в науке, образовании и предпринимательстве - 2015», г. Калининград/ Тезисы докладов, с.13-16
4. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / *Успехи химии.* 2008.- Т.77.-№ 3.- С. 242-269.
5. Badr Y., Mahmoud M.A. Enhancement of the optical properties of poly vinyl alcohol by doping with silver nanoparticles. *Journal of applied polymer science* 2006 99 6 3608-3614
7. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград. Наука. 1977
8. Мак–Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. Москва. Мир. 1972

Abstract. The quenching of the silver nanoparticles plasmons of the citrate hydrosol in the alcohol polyvinyl matrix as a result of a nanoparticles interaction with halide anions was found by the spectral method.

ЛАЗЕРНОЕ РАЗРУШЕНИЕ ОБРАЗЦА, НАХОДЯЩЕГОСЯ В ЖИДКОСТИ

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, А.В.Копыцкий

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», 230023, Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, тел.: +375152441990, e-mail: ion_ne@mail.ru

Излучение рубинового лазера ГОР-100М, работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \sim 1,2$ мс, длина волны $\lambda = 0,694$ мкм), пройдя через фокусирующую систему, направлялось на образец, располагавшийся в кювете с водой. Диаметр D полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Для изучения пространственной и временной эволюции лазерного факела в ходе воздействия ЛИ на образец использовался метод скоростной голографической киносъемки. Межэлектродный промежуток помещался в одно из плеч интерферометра Маха-Цендера. Интерферометр освещался излучением рубинового лазера ($\lambda = 0,694$ мкм), работавшего в режиме свободной генерации. Длительность импульса излучения зондирующего лазера составляла ~ 400 мкс. Селекция поперечных мод зондирующего лазера осуществлялась диафрагмой, помещенной внутрь резонатора, а продольных – эталоном Фабри-Перо, использовавшимся в качестве выходного зеркала. Зондирующее излучение направлялось в коллиматор, позволявший получать параллельный световой пучок диаметром до 3 см, что позволило наблюдать за развитием пароплазменного облака. Интерферометр был состыкован со скоростной фоторегистрирующей камерой СФР-1М, плоскость фотопленки в которой была сопряжена с меридиональным сечением воздействующего на образец лазерного луча при помощи объектива. Скоростная камера работала в режиме лупы времени. Описанная схема позволяла регистрировать развернутые во времени голограммы сфокусированного изображения лазерного факела. Полученные отдельные кадры голограмм обеспечивали временное разрешение не хуже 0,8 мкс (время экспозиции одного

кадра) и пространственное разрешение по полю объекта ≈ 50 мкм.

Экспериментальные исследования показали, что топография кратера, полученного при воздействии лазерного излучения на свинцовый образец, погруженный в воду, существенно отличается от формы поверхности кратера, сформировавшегося в результате воздействия лазерного импульса с теми же параметрами на аналогичный образец, окруженный воздухом при нормальном давлении (10^5 Па).

У поверхности облучаемого образца формируется парогазовое образование («пузырь»), форма которого первоначально близка к сферической. Образование быстро увеличивается в размерах, особенно на ранних стадиях процесса. Приблизительно через 1 мс после начала воздействия форма «пузыря» начинает изменяться, на оси лазерного пучка формируется выпуклость. После прекращения воздействия ($\sim 1,2$ мс) размеры парогазового образования стабилизируются, и только через $\sim 1,5$ мс начинается его медленный распад. Существенно, что при этом не только уменьшаются размеры «пузыря», но и случайным (не повторяющимся от одного эксперимента к другому) образом изменяется его форма. Но даже через 3 мс после начала воздействия лазерного излучения на поверхность металла (то есть через $\sim 1,8$ мс после прекращения воздействия) пароплазменное образование не исчезает.

Решение системы уравнений движения двухкомпонентной (пары свинца и воды) системы показало, что существенное отличие формы поверхности кратера, сформировавшегося в результате воздействия лазерного импульса с одинаковыми параметрами на одинаковые образцы, окруженной воздухом и водой, определяется принципиально различным характером течения плазмы и парогазовой смеси в указанных случаях.

A.Yu.Ivanov, A.V.Kopitski.V.Vasiliev, LASER DESTRUCTION OF A SAMPLE IN LIQUID

Abstract. Evolution of nanoparticle gel and steam and gas plume generation on the surface of the irradiated metal was investigated experimentally. The features of steam and gas plume form and dimensions evolution on different stages of the process (even after laser treating of the

material completing) were investigated. It is shown that on using GOR-100M operating in free oscillating regime (pulse duration 1.2 mc, laser radiation flux density $\sim 10^6 \text{ W cm}^{-2}$) the form of a crater developed on being in water the irradiated target surface differs in essence from the topography of the crater developed on processing by laser pulse with the same parameters of the analogical target surrounded by air on normal pressure (10^5 Pa). It is pointed that the substantial difference of the forms of crater surfaces developed as a result of processing of the identical targets by laser pulses with the identical parameters of the identical targets being in water or air determines by principally different character of plasma and steam and gas mixture flow in the mentioned cases.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ЖИДКОКАПЕЛДНОЙ ФАЗЫ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ МЕТАЛЛОВ

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов

Учреждение образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», 230023, Беларусь, г. Гродно, ул. Ожешко, 22, тел.: +375152441990, e-mail: ion_ne@mail.ru

Излучение рубинового лазера ГОР-100М (далее – ЛИ), работавшего в режиме свободной генерации (длительность импульса $\tau \sim 1,2$ мс, $\lambda = 0,694$ мкм) пройдя через фокусирующую систему, направлялось через отверстие в электроде на образец, который сам являлся вторым электродом. Образец располагался в воздухе при давлении 10^5 Па. Диаметр D полученного таким образом пятна излучения с резкими краями варьировался в ходе экспериментов от 1 до 2 мм. Энергия лазерных импульсов E_0 варьировалась в пределах от 5 до 60 Дж. Напряжение на электроды подавалось от источника, созданного на базе умножителя напряжения УН 9/27-13 блока ТВС-110. Источник позволял изменять напряжение в пределах до 25 кВ и при этом поддерживать его стабильным во время проведения эксперимента.

Экспериментальные исследования показали, что при любой полярности приложенного напряжения (на облучаемый образец подавался как положительный, так и отрицательный потенциал относительно «внешнего» электрода) топография кратера практически идентична и определяется распределением энергии по пятну фокусировки лазерного излучения. Полученные данные по распределению плотности свободных электронов плазмы испаренного металла в различные моменты времени показывают, линии равной концентрации электронов имеют практически гладкий вид, что свидетельствует об относительно однородной ионизации паров эродированного вещества. Существенно, что, несмотря на значительное увеличение во времени объема плазменного образования, средняя плотность электронов в факеле остается практически неизменной и даже несколько

увеличивается, что может быть связана как с постоянным увеличением массы вынесенного вещества, так и с вторичной ионизацией плазмы ЛИ. Отметим, что наличие внешнего электрического поля слабо влияет на концентрацию электронов в лазерном факеле.

При подаче как положительного, так и отрицательного потенциала на образец на его поверхности после лазерного воздействия наблюдается множество мелких капель. В частности, при энергии ЛИ $E = 20$ Дж, диаметре пятна фокусировки излучения $D = 2$ мм и напряженности электрического поля 10^6 В/см наблюдался вынос капель со средним характерным размером менее 0,1 мм на расстояние от 0 до 2 см от центра лунки. Максимальный характерный размер капель равнялся $\sim 0,4$ мм. При отсутствии внешнего электрического поля средний размер капель составлял $\sim 0,4$ мм. Капли были заметны на расстоянии до ~ 1 см от центра лунки.

В соответствии с приведенными выше результатами динамика процессов, происходящих на поверхности образца, помещенного во внешнее электрическое поле с напряженностью от 0 до 10^6 В/м и подвергающегося воздействию импульсного ЛИ с указанными выше параметрами, представляется следующей. Первичное плазмообразование и начальные стадии развития лазерного факела принципиально не отличаются от наблюдаемых в отсутствие внешнего электрического поля. Металл плавится и испаряется. За счет локального паро- и плазмообразования начинается формирование эрозионного факела с мелкодисперсной жидко-капельной фазой. При плотностях потока $q \sim 10^6 - 10^7$ Вт/см² объемное парообразование характерно для всех использованных в экспериментах металлов. Разумеется, наличие внешнего электрического поля влияет (увеличивает или уменьшает в зависимости от направления вектора напряженности поля) скорость перемещения плазменного фронта и несколько искажает форму плазменного облака, но эти отличия не являются качественными. Существенно, что указанные отличия (при рассматриваемых параметрах ЛИ) наблюдаются только на начальной стадии развития лазерного факела, поскольку после достижения пароплазменным облаком «внешнего» электрода

происходит электрический пробой (короткое замыкание) и внешнее поле в межэлектродном промежутке исчезает.

A.Yu.Ivanov, S.V.Vasiliev, INFLUENCE OF AN ELECTRIC FIELD ON MELTED DROPS GENERATION DURING LASER PROCESSING OF METALS

Abstract. It is shown that by varying the external electric field with different polarity from 0 to 10^6 V/m⁻¹ in the course of laser processing with the mean radiation flux density $\sim 10^6$ W/cm⁻² the change in the evolution features of the plasma torch at the surface of some metals (Cu, Al, Sn, Pb) at early stages is quantitative rather than qualitative. At the same time the characteristic size of the target material droplets, carried out from the irradiated zone, becomes essentially (by several times) smaller as the amplitude of the external electric field strength grows, independently of its polarity.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В ВИСМУТЕ, ЛЕГИРОВАННОМ ДОНОРНЫМИ И АКЦЕПТОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ

А.С. Мальцев

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

В металлах процессы обусловленные изменением связности поверхности Ферми, Лифшицем [1] были определены как фазовые переходы 2,5 рода, так как они приводят к резким изменениям свойств в окрестности перехода. В области низких температур представление о фазовых переходах Лифшица может быть применено и к полуметаллам. При более высоких температурах, когда поверхность Ферми несколько размыта, особенности физических явлений сглаживаются, и в этих условиях вместо понятия фазового перехода более корректным является термин «электронно-топологический переход» (ЭТП), который используется в настоящей работе.

Экспериментальное выявление характерных для ЭТП особенностей физических явлений может быть использовано как один из наиболее существенных признаков наличия дополнительных экстремумов зон, не эквивалентных основным.

Целью настоящей работа является установление связи оптических явлений в области плазменных эффектов с зонной структурой анизотропных полуметаллических кристаллов висмута с разным уровнем легирования донорными примесями теллура, акцепторными олова и электронно-топологических переходов наблюдаемых при прохождении уровня химического потенциала через экстремумы зон при температуре $T = 78$ К.

Монокристаллические слитки висмута с различным содержанием наиболее эффективного донора -теллура и акцептора – олова в виде легирующей добавки были получены методом горизонтальной зонной перекристаллизации. По предварительным расчетам необходимо было вырастить кристаллы с атомным содержанием Te и Sn до 1%. Из монокристаллов на электроэрозионной установке вырезались

образцы в виде прямоугольных параллелепипедов размерами 5x5x25 мм, грани которых ориентировались вдоль кристаллографических осей C_1 , C_2 , C_3 с точностью $\pm 1^\circ$. Перед измерением удельного сопротивления ρ_{11} и ρ_{33} , коэффициента Холла R_{231} производилось травление поверхности образцов в смеси 50% C_2H_5OH и 50% HNO_3 . Для оптических исследований образцы вырезались из той же части слитка, что и для контактных измерений. Поверхность образцов, от которой регистрировалось отражение ИК-излучения химически полировалась. Постоянная Холла определялась при индукции магнитного поля 1,5 Тл и использовалась для определения концентрации носителей заряда.

В работах [2,3] в рамках интерполяционной р-модели разработан теоретический метод, позволяющий связать электронные свойства полуметаллов группы V с особенностями их кристаллической структуры и объяснить природу происхождения энергетического спектра носителей заряда. В основе теории лежит идея о том, что пространственную решетку мышьяка, сурьмы и висмута можно получить из простой кубической путем малого сдвига чередующихся слоев атомов, расположенных в перпендикулярных к тригональной оси плоскостях (удвоение периода) с последующей ромбоэдрической деформацией двух образовавшихся подрешеток. Смещения атомов составляют примерно 1/20 от межатомных расстояний у висмута. Вблизи точек, в которых снимается вырождение, появляются малые группы носителей. Дырки располагаются на пересечении тригональной оси кристалла (ось C_3) с границами зоны Бриллюэна (точки T), а их изоэнергетическая поверхность обладает симметрией D_{3d} . Электроны – вблизи точек, в которых пересекаются с границами зоны оси симметрии третьего порядка (точки L). Собственная симметрия этих точек есть C_{2h} , а повороты вокруг оси C_3 переводят их друг в друга. В целом на зону Бриллюэна (близкая к 3Б гранецентрированной кубической решетки) приходится одна дырочная и три электронных участка поверхности Ферми (Рис. 1).

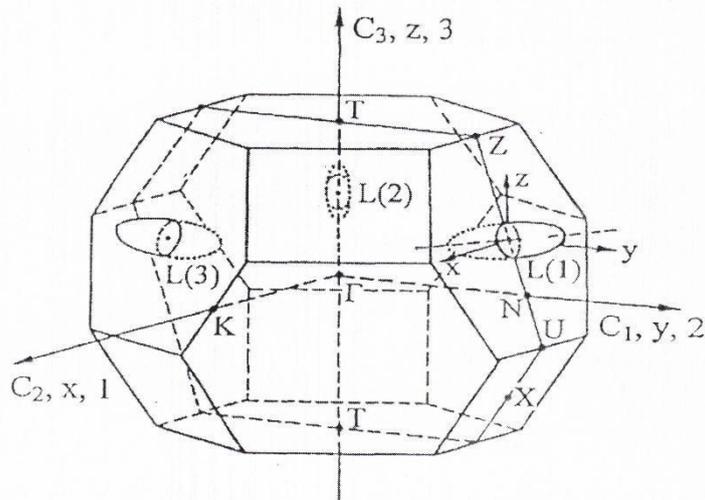


Рис. 1. Зона Бриллюэна решетки типа Bi [2]

Дорофеев и Фальковский [3] описали электронный энергетический спектр Bi в аналитическом виде как в окрестности экстремумов зон проводимости и валентной. На рис.2 представлен полученный авторами работы [3] при диагонализации эффективного гамильтониана для основных направлений в зоне Бриллюэна электронный спектр в шести двукратно вырожденных по спину зонах.

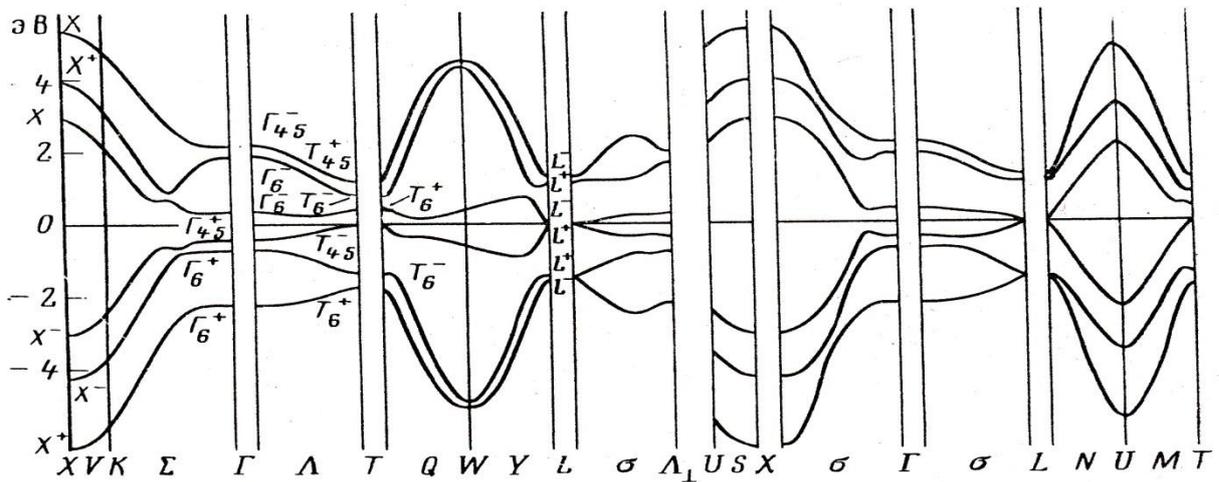


Рис.2. Зонная структура висмута по Дорофееву и Фальковскому

Как видно из рис. 2, электроны действительно находятся в окрестности точки L (терм L^- , а дырки в T (терм T_{45}^-).

Исследования различных свойств кристаллов висмута и его сплавов с сурьмой привели к модели « жестких зон», в

соответствии с которой законы дисперсии носителей заряда описываются параметрами, не зависящими от уровня легирования, которое приводит только к изменению концентрации свободных носителей заряда и смещению уровня энергии Ферми в зонах [5].

В оптических экспериментах наиболее актуальными в симметричных точках зоны Бриллюэна могут быть значения уровней энергии, приведенные в таблице 1.

Таблица 1. Значения уровней энергии (в эВ) в симметричных точках зоны Бриллюэна. За начало отсчета принят уровень Ферми

Γ_{45}^-	2.1593	T_{45}^+	1.1455	$L^-(1)$	1.2911	$X^-(1)$	5.3063
$\Gamma_6^-(1)$	1.8699	$T_6^-(1)$	0.8310	$L^+(1)$	1.1198	$X^+(2)$	3.9226
$\Gamma_6^-(2)$	0.3512	$T_6^+(1)$	0.3906	$L^-(2)$	-0.0295	$X^+(1)$	2.8581
Γ_{45}^+	-0.4050	T_{45}^-	0.0108	$L^+(2)$	-0.0408	$X^-(2)$	-3.0370
$\Gamma_6^+(1)$	-0.6944	$T_6^-(2)$	-1.36668	$L^+(3)$	-1.4960	$X^-(3)$	-4.2247
$\Gamma_6^+(2)$	-2.2131	$T_6^+(2)$	-1.7371	$L^-(3)$	-1.5707	$X^+(3)$	-6.1470

Наиболее общая модель закона дисперсии носителей в L точке зоны Бриллюэна, позволяющая описать с высокой точностью электронную поверхность у висмута предложена МакКлором и Чоем [4]. Если энергию отсчитывать от середины запрещенной зоны, то уравнение, соответствующее этой модели имеет в системе единиц Хартри вид:

$$E_+ \cdot E_- = f, \quad (1)$$

$$\text{где } E_+ = E + \frac{1}{2}(E_{gL} + \alpha_{v11}k_x^2 + \alpha_{v22}k_y^2 + \alpha_{v33}k_z^2 + 2\alpha_{v23}k_yk_z),$$

$$E_- = E - \frac{1}{2}(E_{gL} + \alpha_{c11}k_x^2 + \alpha_{c22}k_y^2 + \alpha_{c33}k_z^2 + 2\alpha_{c23}k_yk_z),$$

$$f = Q_{11}^2k_x^2 + Q_{22}^2k_y^2 + Q_{33}^2k_z^2 + P_{2222}k_y^4 + P_{2223}k_y^3k_z + (P_{2233}k_z^2 + P_{1122}k_x^2)k_y^2$$

Основные параметры этой модели E_{gL} , Q_{11} , Q_{22} , Q_{33} , α_{v22} , α_{c22} , α_{v23} , α_{c23} по результатам теоретических и экспериментальных исследований слабо легированных донорными и акцепторными примесями определены в работах [5,6,7].

Исследования плазменного отражения, проведенные автором настоящей работы [8] показали, что их результаты удовлетворят дисперсионному соотношению:

$$\frac{E^2}{E_g} + E = \frac{1}{4E_g} \left(\sum_1^3 \alpha_{ii} k_i^2 \right)^2 + \sum_1^3 \alpha_{ii} k_i^2 = \frac{1}{E_g} \sum_1^3 Q_{ii}^2 k_i^2 \quad (2).$$

Это соотношение следует из (1), если: 1) учесть малость угла наклона эллипсоидов носителей ($\theta \cong 6,5^0$) в L точке зоны Бриллюэна относительно положительного направления биссекторной оси C_1 , т.е. считать $\alpha_{v23} = 0, \alpha_{c23} = 0$; 2) пренебречь всеми значениями P_{ijkl} ; 3) спектры электронов в L- и дырок в L+ зонах считать зеркальными, то есть $\alpha_{cii} = \alpha_{vii} = \alpha_{ii}$; 4) энергию связывать с дном соответствующей зоны, т.е. положив $E \equiv E + \frac{1}{2} E_g$. При обработке экспериментальных результатов значения величин $E_{gL}, Q_{11}, Q_{22}, Q_{33}, \alpha_{v22}, \alpha_{c22}$ использовались те же, что и в работах [5,6,7]. Однако в отличие от работ [5,6,7], значения величин α_{11} и α_{33} полагались для хорошего совпадения экспериментальных данных с теоретическими расчетами не равными нулю, а значениям $\alpha_{11} \cong 24, \alpha_{33} \cong 12$, что эквивалентно переходу закона дисперсии L-электронов в области больших концентраций к квадратичному.

Для описания энергетического спектра в точках T зоны Бриллюэна в последних опубликованных работах используется эллипсоидальная непараболическая модель (ЭНП), учитывающая взаимодействие двух ближайших зон:

$$E_{FT} \left\{ 1 + \frac{E_{FT}}{E_{gT}} \right\} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m_1} + \frac{p_3^2}{2m_3} \quad (3)$$

Здесь E_{FT} – энергия Ферми электронов (дырок), отсчитанная от потолка (дна зоны), E_{gT} – энергетический зазор до ближайшего вышележащего уровня в точке T, p_i – компоненты квазиимпульса. Если $E_{gT} \Rightarrow \infty$ ЭНП модель (3) переходит в эллипсоидальную параболическую модель:

$$E_{FT} = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m_1} + \frac{p_3^2}{2m_3} \quad (4)$$

Определить E_{gT} из экспериментальных данных оказалось достаточно трудным и поэтому в литературе приводятся значительно различающиеся значения ширины запрещенной зоны в точке T, колеблющиеся в пределах $150 < E_{gT} < 700$ мэВ [2,9].

Исследование спектров отражения от плоскостей содержащих оптическую ось кристалла C_3 с применением линейно поляризованного излучения обеспечивает выполнение

условий $\vec{k} \perp C_3$, $\vec{E} \parallel C_3$, $\vec{E} \perp C_3$, где \vec{k} – волновой вектор, а \vec{E} – вектор напряженности электрического поля электромагнитной волны, позволяет определить оба компонента коэффициента отражения R_{\perp} и R_{\parallel} , диэлектрической проницаемости ϵ_{\perp} и ϵ_{\parallel} , плазменные частоты $\omega_{P\perp}$ и $\omega_{P\parallel}$, оптические эффективные массы m_{11} и m_{33} .

На рис. 3 представлена схема расположения важнейших зон вблизи уровня Ферми чистого висмута, на которой цифрами от 1 до 6 указаны возможные электронные топологические переходы. В результате исследования спектров плазменного отражения в чистом висмуте и в висмуте легированном донорными и акцепторными примесями изучены ЭТП 1-4 (Рис.4).

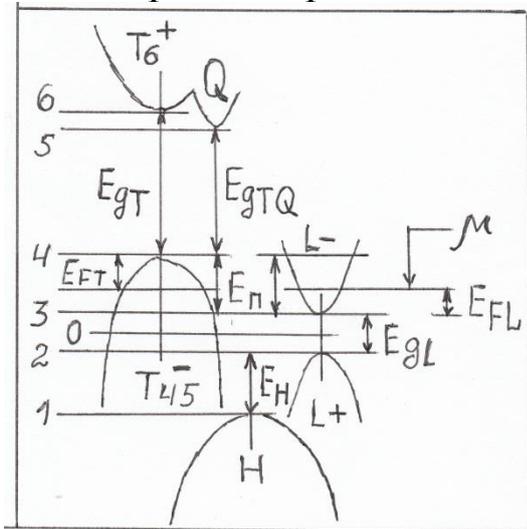


Рис.3

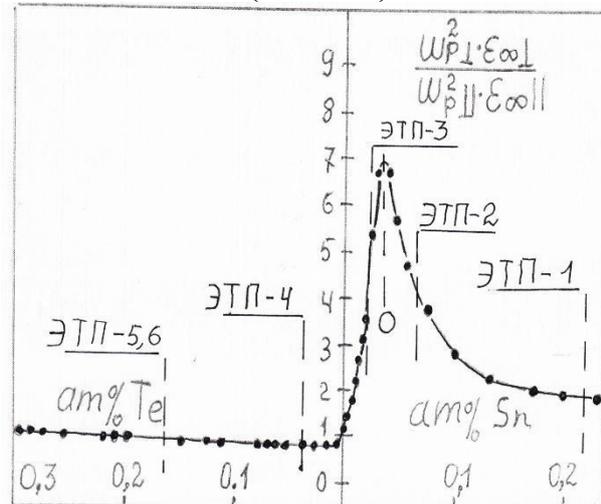


Рис.4

Большая анизотропия плазменных частот $\omega_{P\perp}^2$ и $\omega_{P\parallel}^2$ имеющая в чистом висмуте (Рис. 4) обусловлена наличием двух неэквивалентных групп носителей в L_+ и T_{45}^- зонах. Введя достаточное количество теллура, можно поднять уровень Ферми до потолка T_{45}^- зоны (ЭТП-4). После этого спектры отражения определяются только L_+ электронами, т.е. достигается состояние однозонности.

Анализ последних опубликованных работ потребовал провести более детальное исследование спектров отражения изучаемых кристаллов, сильнолегированных донорной примесью теллура, в которых проявляется электронные топологические переходы ЭТП – 5 и ЭТП – 6, которые ранее не были изучены.

За краем , где вклад в диэлектрическую функцию уже не дают дырки T_{45}^- экстремума, но возможен вклад как L_S электронов, так и T_6^+ электронов, т.е. для двух типов носителей (двухкомпонентная плазма) частотная дисперсия действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости может быть представлена в виде (для геометрии $\vec{k} \perp C_3, \vec{E} \perp C_3$)

$$\varepsilon_{1\perp}(\omega) = \varepsilon_{\infty\perp} \left(1 - \gamma_{L\perp} \frac{\omega_{PL\perp}^2}{\omega^2 + \tau_{L\perp}^{-2}} \right) + \varepsilon_{\infty\perp} \left(1 - \gamma_{T\perp} \frac{\omega_{PT\perp}^2}{\omega^2 + \tau_{T\perp}^{-2}} \right) \quad (5)$$

$$\varepsilon_{2\perp}(\omega) = \varepsilon_{\infty\perp} \left(\gamma_{T\perp} \frac{1}{\omega\tau_{L\perp}} \cdot \frac{\omega_{PL\perp}^2}{\omega^2 + \tau_{L\perp}^{-2}} \right) + \varepsilon_{\infty\perp} \left(\gamma_{T\perp} \frac{1}{\omega\tau_{T\perp}} \cdot \frac{\omega_{PT\perp}^2}{\omega^2 + \tau_{T\perp}^{-2}} \right)$$

$$\omega_{PL}^2 = \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \frac{N_L}{m_{L11}}, \quad \omega_{PT}^2 = \frac{q^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty} \frac{N_T}{m_{T33}} \quad (6)$$

N_j m_j – концентрация и эффективная масса легких ($j=L$) и тяжелых ($j=T$) электронов; τ_j - усредненное время релаксации носителей по импульсу; γ_{1j} и γ_{2j} - кинетические коэффициенты, зависящие от механизма релаксации и степени вырождения газа носителей; ε_∞ - высокочастотная диэлектрическая проницаемость; q – заряд электрона; ε_0 – электрическая постоянная. Заменяв индекс \perp на \parallel , получим выражения для геометрии $\vec{k} \perp C_3, \vec{E} \parallel C_3$.

Учитывая, что в сильнолегированном висмуте носители заряда находятся в вырожденном состоянии, можно считать что $\gamma_{2j} = \gamma_{1j} = 1$.

Анализируя равенства (5), можно показать, что в общем случае, когда $\tau_L \neq \tau_T$, нельзя ввести единую для двух подзон эффективную плазменную частоту и время релаксации, которые определялись бы только комбинациями $\omega_{PT}, \omega_{PL}, \tau_T, \tau_L$ и не зависели от текущей частоты. Однако, как видно из рис.5, на котором представлены спектры отражения линейно поляризованного излучения кристалла висмута, легированного донорной примесью теллура 0,3 ат.%, от плоскости содержащей оси C_1, aC_3 , т.е. в геометрии $\vec{k} \perp C_3, \vec{E} \parallel C_3, \vec{E} \perp C_3$, спектры отражения ИК- излучения плазмopodobны. Математическое моделирование теоретических спектров и сопоставление их с экспериментальными на основе диэлектрических функций (5), показало, что их спектры отражения удовлетворительно

описываются введением некоторой эффективной плазменной частоты

$$\omega_p^2 = \omega_L^2 + \omega_T^2 \quad (7)$$

и единым временем релаксации τ_{OPT} .

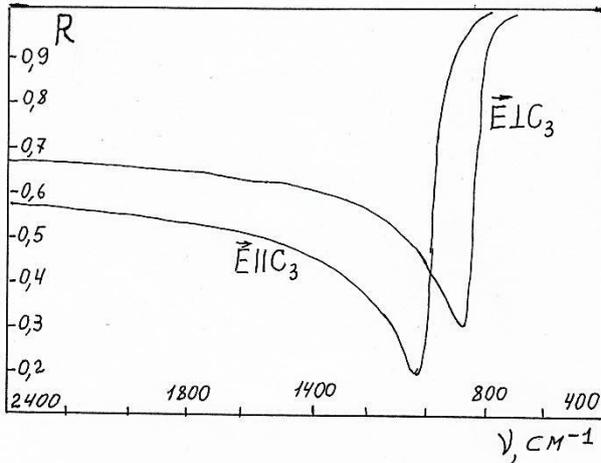


Рис.5

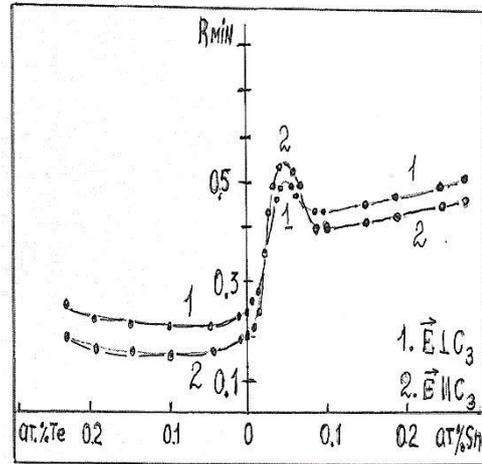


Рис.6

На рис. 7 представлены концентрационные зависимости компонент тензора удельного сопротивления $\rho_{11}(n)$ и $\rho_{33}(n)$ исследованных образцов для интервала $n = 1,9 \cdot 10^{24} \div 150 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$, который можно разбить на два диапазона. В первом анизотропия удельных сопротивлений в области концентраций $n = 1,9 \cdot 10^{24} \div 20,9 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ достаточно мала ($\rho_{33}/\rho_{11} \approx 1,04$), но абсолютные величины удельных сопротивлений уменьшаются. В диапазоне концентраций $n = 30 \cdot 10^{24} \div 150 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ удельные сопротивления начинают увеличиваться с ростом концентрации электронов. При этом увеличивается и анизотропия удельных сопротивлений и при $n = 150 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ достигает значения $\rho_{33}/\rho_{11} \approx 1,3$. На рис. 8 представлены зависимости плазменных частот $\omega_{p\perp}^2$ и $\omega_{p\parallel}^2$ от концентрации электронов, на которых отчетливо видно, что в области больших концентраций их ход не совпадает с ходом в состоянии однозонности.

Обнаруженные особенности поведения плазменных частот и удельного сопротивления в области больших концентраций теллура свидетельствует о том, что в сильно легированных кристаллах висмут-теллур осуществляется примесный электронный топологический переход. При легировании теллуrom уровень Ферми поднимается в зоне проводимости и

при некотором критическом значении касается дна новой зоны. Как видно из рис.2 и таб.1, из зон близко расположенных к уровню Ферми таким требованиям удовлетворяет зона T_6^+ . Причем, как видно из схемы зонной структуры висмута (Рис.2) заполнение ее электронами может начаться не обязательно в точке высокой симметрии, а с небольшим отклонением по линии $T - W$. Поэтому на схемезонной структуры висмута (рис. 3) показаны два возможных топологических переходов (ЭТП-5 и ЭТП-6). На появление новой группы носителей указывает и рост коэффициента отражения в области плазменного минимума для обеих поляризаций электромагнитного излучения (Рис. 4), так как в соответствии с общей теорией плазменного отражения

$$R_{min} \propto \frac{m}{\mu n}, \quad (8)$$

где μ - подвижность носителей заряда.

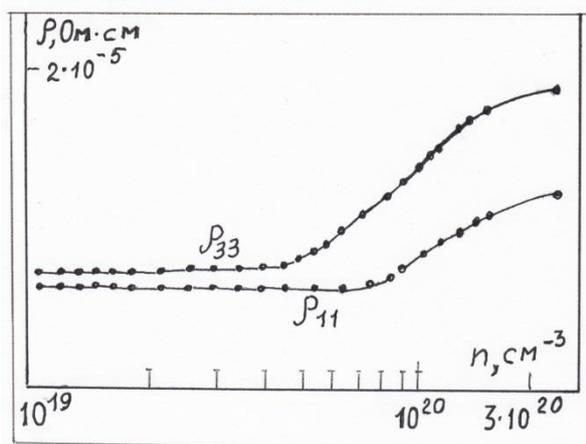


Рис. 7

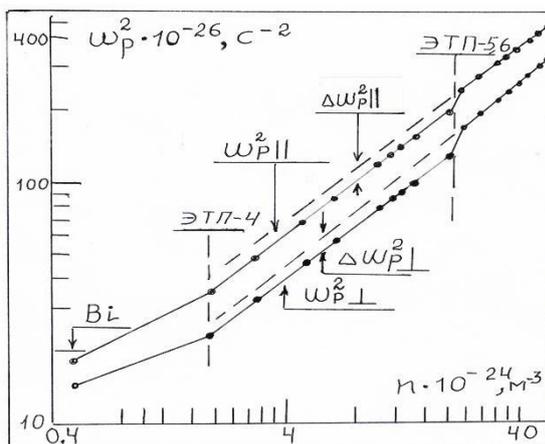


Рис. 8

Еще одной особенностью кристаллов с большим содержанием теллура является увеличение значения ϵ_∞ до величин : $\epsilon_\infty \perp \approx 125$, $\epsilon_\infty \parallel \approx 85$.

Из рис. 8 видно, что значения $\omega_{p\perp}^2$ и $\omega_{p\parallel}^2$ не попадают на прямую, характерную для состояния однозонности. Предполагая, что изменение обусловлено T_6^+ зоной электронов, можно оценить их вклад в $\omega_{p\perp}^2$ и $\omega_{p\parallel}^2$. Для этого воспользуемся тем, что в соответствии с (7), в области однозонности

$$\omega_{p\perp}^2 \propto [n_{L-} \cdot (m_{11L-})^{-1}] \quad \text{и} \quad \omega_{p\parallel}^2 \propto [n_{L-} \cdot (m_{33L-})^{-1}]$$

В случае вклада второй группы носителей

$$\omega_{P\perp}^2 \propto [n_{L-} \cdot (m_{11L-})^{-1}] + [n_{T_6^+} \cdot (m_{11T_6^+})^{-1}]$$

$$\omega_{P\parallel}^2 \propto [n_{L-} \cdot (m_{33L-})^{-1}] + [n_{T_6^+} \cdot (m_{33T_6^+})^{-1}]$$

Используя экспериментальные зависимости от концентрации и используя закон дисперсии Мак-Клюора (2) для L_S электронов и связь энергии с концентрацией электронов в рамках модели Мак-Клюора можно определить энергетическое положение T_6^+ - зоны относительно дна L_S -зоны. Тогда в приближении модели жестких зон $E_{gT} \cong 180$ мэВ. По симметрии, анизотропии и плотности состояний дополнительный экстремум подобен экстремуму T -дырок висмута.

Наличие дополнительного экстремума в зоне проводимости висмута следует также из результатов исследований особенностей явлений переноса при его легированием теллуrom, выполненными в работах [9,10], в соответствии с которыми в кристаллах $Bi_{1-x}Sb_x$ ($0 < x < 0,22$ ат. %) , в зависимости от концентрации легирующих примесей теллура обнаружено сначала исчезновение, а затем появление анизотропии термоэдс. На основе этого сделан вывод о наличии в зоне проводимости как висмута, так и его сплавов с сурьмой, дополнительного экстремума. По симметрии, анизотропии и плотности состояний дополнительный экстремум подобен экстремуму T -дырок висмута.

Литература.

1. Лифшиц И.М. Об аномалиях электронных характеристик металла в области больших давлений. ЖЭТФ, 1960. Т.38, № 5., С. 1569 – 1576.
2. Фальковский Л.А. Физические свойства висмута. УФН. 1968. Т. 94, № 1, С. 3-41.
3. Дорофеев Е.А., Фальковский Л.А. Электронная структура висмута. Теория и эксперимент. ЖЭТФ, 1984. Т.87 , № 6(12), С. 2202 -2213.
4. McClure J.W., Choi K.H. Energy band model and properties of electrons in bismuth. Sol. St. Comm., 1977, V.21, P. 1015 – 1018.
5. Эдельман В.С. Свойства электронов в висмуте. УФН. 1977. Т .123, № 2, С. 257-287.

6. Пономарев Я.Г. Энергетический спектр носителей заряда в узкощелевых полупроводниках и полуметаллах. Дис. ...докт. физ. мат. наук. – М., МГУ, 1984, 605 с.
7. Миронова Г.А., Судакова М.В., Пономарев Я.Г. Исследование зонной структуры полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. ЖЭТФ, 1980, Т.78, № 5, С. 1830-1851.
8. Мальцев А.С. Анизотропия плазменного отражения и зонная структура висмута, легированного донорными и акцепторными примесями. Дис. ... канд. физ. мат. Наук. – Л.: ЛГПИ, 1983. – 163 с.
9. Родионов Н.А. Механизмы релаксации электронов и фононов при переносе заряда и тепла в твердых растворах на основе висмута. Дис. ...докт. физ. мат. наук. – Благовещенск, БГПУ, 2004, 450 с.
10. Бойко М.П., Редько Н.А., Польшин В.И., Родионов Н.А. Примесный фазовый переход Лифшица в висмуте. Письма в ЖЭТФ, 1986, Т.43, № 1, с.41-43.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**М.Н. Маякова, Ю.А. Рожнова, С.В. Кузнецов,
Д.В. Поминова, А.В. Рябова, В.В. Воронов, П.П. Федоров**
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38
e-mail: mn.mayakova@gmail.com, тел. (499)503-83-71

Неорганические нанофториды привлекают к себе большое внимание в последние годы. Одним из активно развивающихся направлений является исследование ап-конверсионных люминофоров, позволяющих преобразовывать ближнее инфракрасное излучение (БИК) в видимый диапазон света. Привлекательность этого класса веществ в рамках данной проблемы объясняется малой энергией фононов кристаллической решетки фторидов, что способствует получению высокоэффективных люминофоров. Данные материалы интересны для применения в медицине, для создания источников белого света и в качестве компонентов, позволяющих увеличить КПД кремниевых солнечных батарей.

Целью данной работы являлась разработка методики синтеза однофазных порошков на основе фторидов кальция, стронция или бария легированных парами $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ и $\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}$; исследование физико-химических и люминесцентных характеристик порошков фторидов щелочноземельных элементов, легированных редкоземельными ионами. Легирование проводилось с целью создания люминофора обладающего высокой эффективностью ап-конверсии излучения ИК диапазона (970-980 нм) в видимый. Для получения нанокристаллических фторидов металлов наиболее часто используются методы синтеза, основанные на осаждении малорастворимых фторидов из водных растворов солей металлов действием фторирующих агентов. В рамках данной работы проводилось соосаждение из

нитратных водных растворов с использованием в качестве фторирующего агента фтороводородной кислоты.

Данная методика синтеза позволяет влиять на характеристики получаемого порошка путем изменения параметров синтеза: варьируя концентрации исходных растворов, порядок подачи реагентов, температуру растворов и длительность выдерживания осадка под маточным раствором можно синтезировать образцы с различной морфологией, размером частиц и распределением частиц по размеру. Дополнительно необходимо проводить дегидратацию образцов с помощью термообработки при 600°C чтобы предотвратить тушение люминесценции молекулами воды. Фазовый состав образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). На основе данных РФА проводился расчет параметров решетки и областей когерентного рассеяния (ОКР). Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) исследована морфология частиц.

В результате были синтезированы однофазные порошки твердых растворов $\text{M}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{R}_y\text{F}_{2+x+y}$ (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{R} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Ho}$) со структурой флюорита, причем содержание редкоземельных элементов (РЗЭ) варьировалось в широком диапазоне концентраций (" $\text{Yb}^{3+}_x\text{Er}^{3+}_y$ ": $x = 1\div 15$; $y = 0.1\div 5$ мол. %; " $\text{Yb}^{3+}_x\text{Tm}^{3+}_y$ ": $x = 1\div 30$; $y = 0.1\div 10$ мол. %, (" $\text{Yb}^{3+}_x\text{Ho}^{3+}_y$ ": $x = 1\div 10$; $y = 0.1\div 5$ мол. %). Твердый раствор на основе фторида бария не образуется. При синтезе образцов номинального состава $\text{Ba}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Er}_y\text{F}_{2+x+y}$ (где $x = 5\div 10$, $y = 1\div 2$ мол. %) фактически осаждается фаза идеализированного состава $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (где $\text{R} = \text{Yb}+\text{Er}$). Соотношение иттербия и эрбия сохраняется, а "лишний" барий в виде непрореагировавшего нитрата остается в маточном растворе. Это объясняется невозможностью образования на этапе осаждения фторида бария, обладающего высокой изоморфной емкостью к редкоземельным ионам при осаждении из нитратных растворов фтороводородной кислотой. Возможно осаждение только гидрофторида бария $\text{BaF}_2\cdot\text{HF}$ не образующего твердые растворы. Данная проблема решается заменой матрицы BaF_2 на матрицу $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$. Иттрий в данном случае замещается на иттербий и эрбий, что позволяет получать образцы с желаемым

соотношением легирующей примеси (по данным РФА и РСМА полученные образцы однофазны и соответствуют заданному составу на основе матрицы $Ba_4Y_3F_{17}$).

В результате работы проанализирована зависимость энергетического выхода ап-конверсионной люминесценции для порошков на основе фторидов кальция и стронция, а так же соединения $Ba_4Y_3F_{17}$ легированных парами $Yb^{3+}:Er^{3+}$ и $Yb^{3+}:Tm^{3+}$ в зависимости от содержания РЗЭ. Определены перспективные составы ап-конверсионных люминофоров, которые могут обеспечить ап-конверсионную люминесценцию с энергетическим выходом более 5 % при накачке полупроводниковым лазером на длине волны 974 нм и плотности мощности накачки 1 Вт/см².

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-32-00654 мол_а и №15-32-21152 мол_а_вед.

Abstract. The work is devoted to the powder synthesis and study of luminescence properties of alkaline earth fluoride doped with rare earth ions in order to create a phosphor having a high energy yield of up-conversion of infrared (970-980 nm) in the visible range. We were obtained single-phase samples based on CaF_2 , SrF_2 and $Ba_4Y_3F_{17}$, doped " $Yb^{3+}:Er^{3+}$ " and " $Yb^{3+}:Tm^{3+}$ " pairs. We were developed the synthesis technique by determined the synthesis conditions and conditions of the subsequent heat treatment of powders. It was obtained samples with the value of the energy yield of up-conversion luminescence of more 5%.

МОДЕЛИРОВАНИЕ S-ФУНКЦИЕЙ СПЕКТРАЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ СЭ ПРИ ПРОТОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ

С.А. Онищук

Кубанский государственный университет

Изготовлению солнечных элементов (СЭ), их характеристик и деградации под воздействием различных частиц посвящено немало работ [1-5]. Наиболее важными характеристиками являются световые и темновые ВАХ и спектральная чувствительность, которые определяют в конечном счете эффективность СЭ.

Спектральная чувствительность представляет собой отношение тока, генерируемого солнечным элементом к мощности света, падающего на элемент. Идеальная спектральная чувствительность ограничена при больших длинах волн неспособностью полупроводника поглощать фотоны с энергией меньше ширины запрещенной зоны.

Идеальная и реальная спектральные чувствительности показаны на рис. 1. В коротких волнах ниже 400 нм стекло поглощает большую часть света и спектральный ответ очень низок. При промежуточных длин волн ответ приближается к идеалу. При больших длинах волн ответ падает до нуля. Кремний проявляет косвенную зависимость от запрещенной зоны полупроводника, поэтому в реальном случае нет резкого спада на длине волны, соответствующей запрещенной зоне ($E_g = 1,12$ эВ).

Таким образом реальную спектральную чувствительность СЭ можно представить состоящей из двух частей: прямой, возрастающей в диапазоне 400 – 800 нм и изогнутой кривой. Аппроксимируя обе части можно получить математическое выражение для спектральной чувствительности СЭ.

Цель работы: анализ спектральной чувствительности СЭ методом подбора функции для изогнутой составляющей спектральной чувствительности и расчет параметров для прямой и кривой частей характеристики. Объект исследования – СЭ на монокремнии.

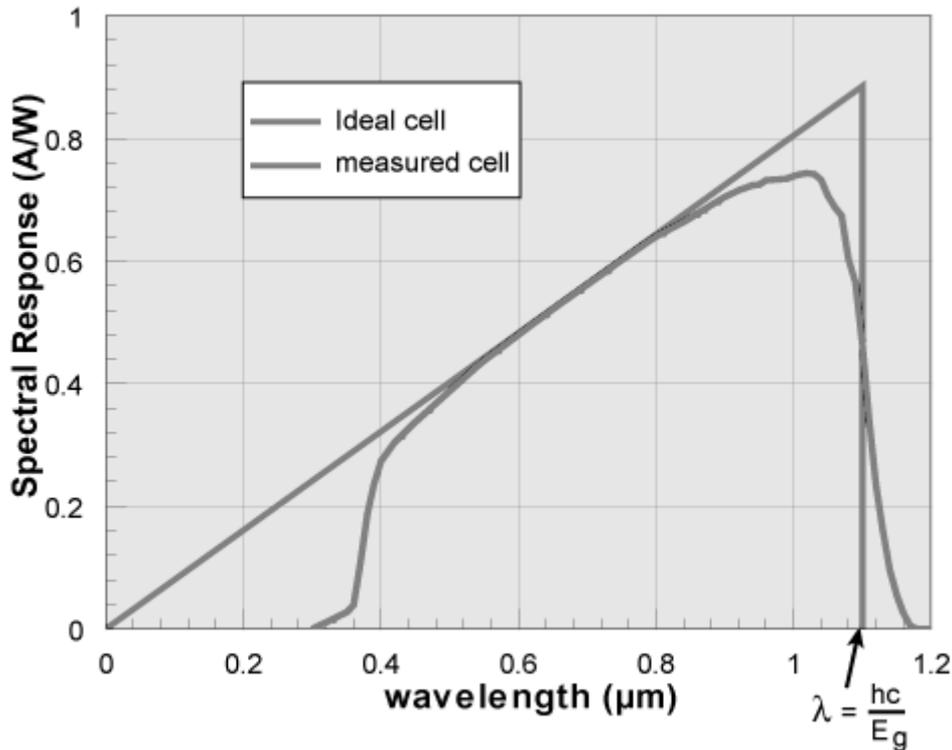


Рис. 1. Спектральный отклик кремниевого солнечного элемента под стеклом

Для этого была измерена спектральная чувствительность реального СЭ на кремнии p -типа, полученного по технологии производства СЭ для наземных солнечных батарей. Для аппроксимации кривой части характеристики использовалась S -функция, ранее применявшаяся в биологических исследованиях:

$$S = HGe^{1-G} + S_{st}, \text{ где } G = D^c - u^c + 1, \text{ а } D = u \frac{x-a}{b-a},$$

где S_{st} – значение показателя на стабилизационном уровне, являющимся горизонтальной асимптотой, к которому приближается значение показателя при адекватном восполнении запасов железа; a – значение первого экстремума функции; b – значение второго экстремума функции; $H = M - S_{st}$, где M – значение функции в экстремуме; u – параметр, определяющий разницу между значениями S_{st} и S_0 (значением показателя на исходном уровне); c – параметр, определяющий форму функции (островершинность или пологость).

В данном конкретном случае S -функцию можно упростить, полагая $S_{st} = 0$, а $u = 1$. Тогда останется подобрать лишь 4 параметра: a , b , H и c .

На рисунке 2 представлены спектральная чувствительность реального СЭ, прямая и S -функция.

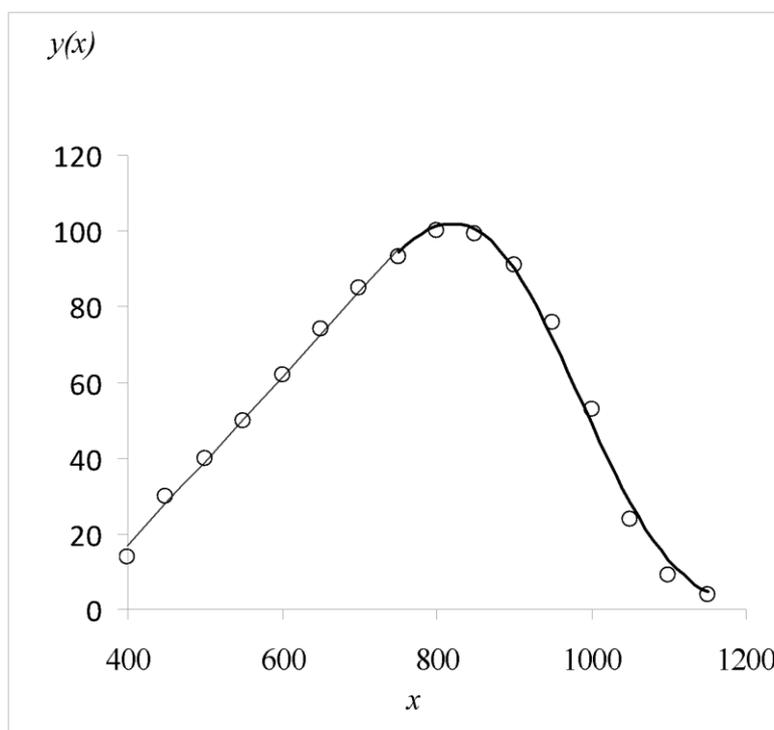


Рис. 2. Аппроксимация реальной спектральной чувствительности СЭ математическими функциями. В качестве x выступает длина волны в нм, в качестве $y(x)$ - спектральная чувствительность в мкА/мВт

Для прямой методом наименьших квадратов вычислены наклон прямой $k=0,224$; отсекаемый отрезок $q=-73$. Параметры S -функции установлены следующие: $H=102$, $a=-700$, $b=820$, $c=9$.

Таким образом, цель работы была достигнута, показаны параметры для прямой и кривой частей характеристики, описывающей спектральную чувствительность.

Далее подобраны параметры спектральных функций для облученных СЭ. Они показаны в таблице 1. Из таблицы видно, что величина максимума реальной спектральной чувствительности СЭ практически линейно падает от логарифма флюенса, так же, как и положение максимума. Графики этих зависимостей представлены на рис. 4 и 5. Остальные параметры меняются в соответствии с S -функцией.

Таким образом, в результате проделанной работы установлена динамика параметров функции, описывающей спектральную чувствительность СЭ при облучении протонами.

Это позволяет с высокой точностью предсказать данную характеристику для любого флюенса протонов в пределах исследованного диапазона.

Таблица 1. Параметры модельных функций

	н	10^{10}	11^{10}	12^{10}	13^{10}
<i>H</i>	590	570	410	305	250
<i>a</i>	-1000	-1300	-900	-700	-500
<i>b</i>	820	755	700	630	550
<i>c</i>	11	11	9	7	5
<i>Sst</i>	0	0	0	0	0
<i>u</i>	1	1	1	1	1
<i>k</i>	1,294	1,52	1,378	1,281	1,269
<i>q</i>	-421	-484	-465	-431	-427

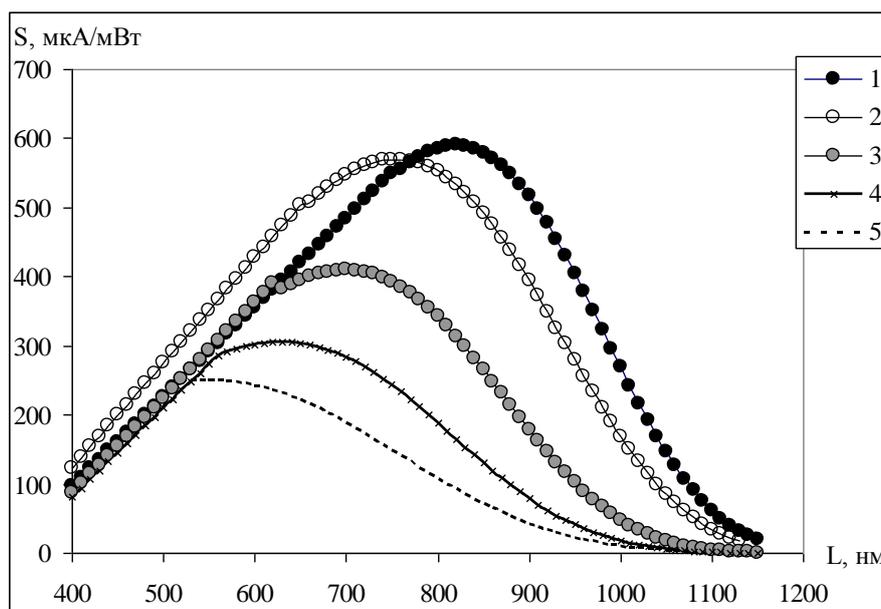


Рис. 3. Аппроксимации реальной спектральной чувствительности СЭ, облученных протонами: 1 – необлученные, 2, 3, 4, 5 – облученные флюенсами 10^{10} , 10^{11} , 10^{12} и 10^{13} пр/см²

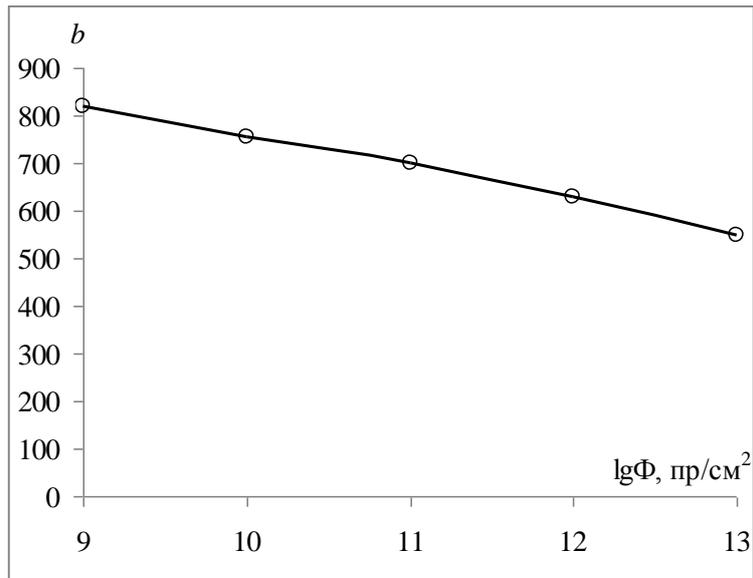


Рис. 4. Зависимость положения максимума реальной спектральной чувствительности СЭ, облученных протонами, от логарифма флюенса

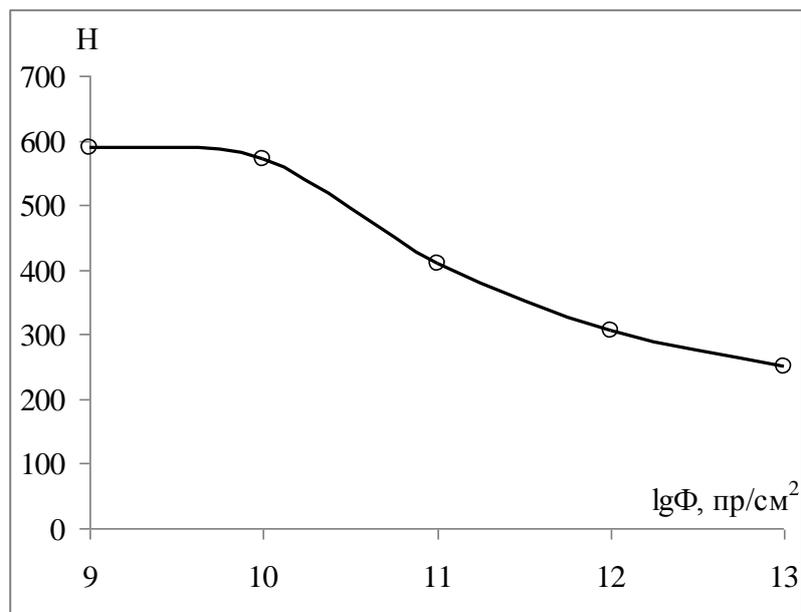


Рис. 5. Зависимость величины максимума реальной спектральной чувствительности СЭ, облученных протонами, от логарифма флюенса

Литература

1. Norton B., Eames P.C., Mallick T.K., Huang M.J., McCormack S., Mondol J.D., Yohanis Y.G. Enhancing the performance of building integrated photovoltaics. Solar Energy, 2011. V. 85.P/1629-1664.

2. Hazdra P., Komarnitsky V. Radiation Defects in Silicon: Effect of Contamination by Platinum Atoms. *Solid State Phenomena*, 2010. Vol. 156-158. P. 167-172.
3. S. W. Glunz. High-Efficiency Crystalline Silicon Solar Cells. *Advances in OptoElectronics*, 2007. 15 pages.
4. S. Dauwe, L. Mittelstädt, A. Metz, J. Schmidt, and R. Hezel, “Low-temperature rear surface passivation schemes for >20% efficient silicon solar cells,” in *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, vol. 2, pp. 1395–1398, Osaka, Japan, May 2003.
5. W. Warta, S. W. Glunz, J. Dicker, and J. Knobloch, “Highly efficient 115- μm -thick solar cells on industrial Czochralski silicon,” *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 8, no. 5, pp. 465–471, 2000.

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТРАНЗИСТОРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaN/Al(Ga)N С ДВОЙНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ОГРАНИЧЕНИЕМ

Е. В. Луценко¹, Н. В. Ржеуцкий¹, В. Н. Павловский¹,
Г. П. Яблонский¹, К. С. Журавлев²

¹Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072,
пр. Независимости, 68, +375 17 2949025,
m.rzheutski@ifanbel.bas-net.by

²Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
Россия, Новосибирск 630090, пр. ак. Лаврентьева, 13

Нитрид галлия (GaN) является перспективным материалом приборов силовой и высокочастотной электроники, поскольку по величине теплопроводности, электрической прочности, дрейфовой скорости электронов превосходит своих конкурентов – кремний и арсенид галлия. Гетероструктуры AlGaN/GaN применяются для транзисторов с высокой подвижностью электронов, работа которых основана на управлении проводимостью канала, образующегося в слое GaN вблизи гетерограницы AlGaN/GaN. Одним из путей улучшения характеристик таких транзисторов, является использование структур с двойным электронным ограничением AlGaN/GaN/AlGaN. Применение тонкого канального слоя GaN дает возможность использовать более короткий затвор транзистора, а также уменьшить вероятность возникновения паразитных проводящих каналов в GaN.

В работе исследовалась серия транзисторных гетероструктур с двойным электронным ограничением AlGaN/GaN/AlGaN с различной толщиной канального слоя GaN $d_{\text{GaN}} = 5 \text{ нм}, 100 \text{ нм}, 1500 \text{ нм}$, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии на сапфировых подложках. Схемы активной области исследуемых структур приведены на рис. 1. Измерялись спектры фотолюминесценции (ФЛ), а также кинетики ФЛ в зависимости от температуры ($T = 10 - 320 \text{ К}$) при возбуждении излучением непрерывного HeCd лазера ($\lambda_{\text{возб}} = 325 \text{ нм}$, $I_{\text{возб}} \sim 5 \text{ Вт/см}^2$) и импульсного Yb:KYW лазера ($\lambda = 260 \text{ нм}$, $\tau_{\text{имп}} = 140 \text{ фс}$, $f = 60 \text{ кГц}$, $E_{\text{имп}} = 6 \text{ мкДж/см}^2$) соответственно.

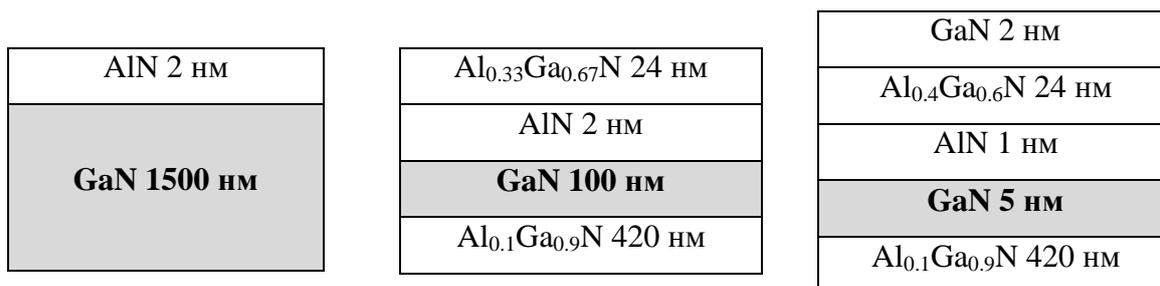


Рис. 1. Схемы активной области исследуемых гетероструктур

На рис. 2 приведены спектры ФЛ для исследуемых гетероструктур, измеренные при разных температурах.

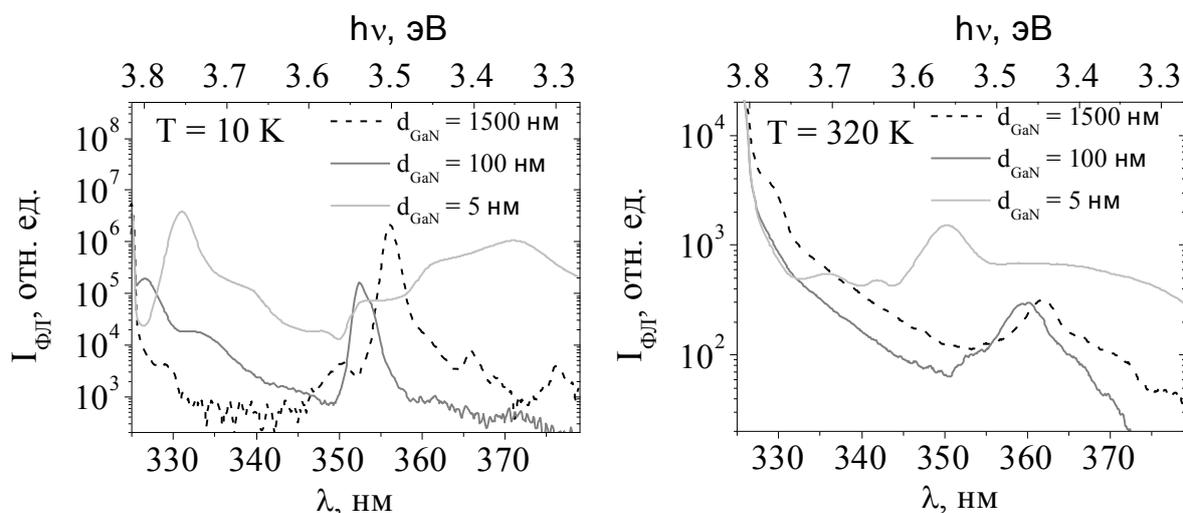


Рис. 2. Спектры ФЛ исследуемых гетероструктур при различных температурах

В спектрах ФЛ можно выделить две полосы: первая в области 325 – 340 нм, соответствующая излучению барьерного слоя Al_{0.1}Ga_{0.9}N, и вторая в области 345 – 370 нм, соответствующая излучению канального слоя GaN. Видно, что с уменьшением d_{GaN} происходит смещение спектра ФЛ в коротковолновую сторону, что вызвано увеличением упругих сжимающих напряжений в канальном слое GaN с уменьшением его толщины. Для структуры с $d_{\text{GaN}} = 5$ нм вклад в коротковолновое смещение полосы ФЛ вносит также квантоворазмерный эффект. Полоса ФЛ барьерного слоя для структур с $d_{\text{GaN}} = 5$ нм и 100 нм наблюдается только при низких температурах, что обусловлено увеличением интенсивности транспорта неравновесных носителей заряда (ННЗ) с повышением температуры. Интенсивность этой полосы выше для

структуры с тонким слоем GaN $d_{\text{GaN}} = 5$ нм, что объясняется меньшим поглощением возбуждающего излучения в GaN. В то же время полоса ФЛ слоя GaN для этой структуры отсутствует при низкой температуре и становится самой интенсивной при комнатной температуре. На рис. 3 приведены температурные зависимости интегральной интенсивности полосы ФЛ канального слоя GaN для исследуемых гетероструктур. Для структуры с $d_{\text{GaN}} = 5$ нм зависимость носит немонотонный характер: при росте температуры от 100 до 200 К наблюдается увеличение интенсивности ФЛ, обусловленное вкладом транспорта ННЗ из барьерного слоя $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$, далее при росте температуры от 200 до 320 К происходит спад интенсивности ФЛ, вызванный температурной активацией центров безызлучательной рекомбинации в слоях GaN и $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$.

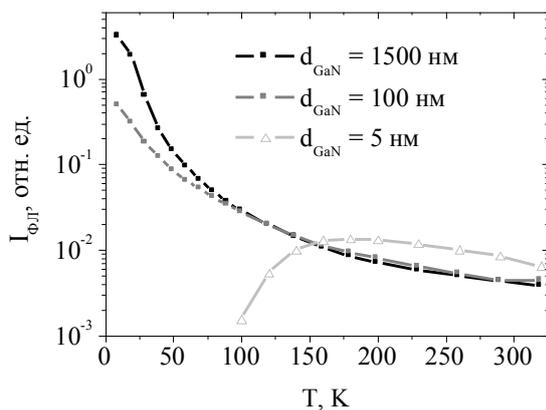


Рис. 3. Интегральная интенсивность ФЛ полосы канального слоя

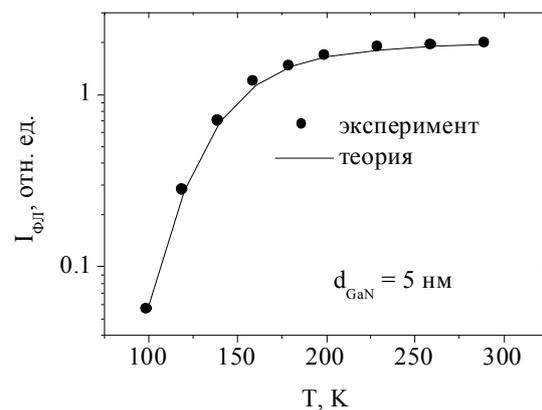


Рис. 4. Температурная зависимость скорости транспорта из слоя $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$

В предположении близких температурных зависимостей скорости безызлучательной рекомбинации для всех трех гетероструктур (по крайней мере, в области температур 100 – 320 К) была определена температурная зависимость скорости транспорта ННЗ из барьерного слоя $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ в канальный слой GaN для структуры с $d_{\text{GaN}} = 5$ нм как отношение температурных зависимостей интенсивности ФЛ слоя GaN для структуры с $d_{\text{GaN}} = 5$ нм к аналогичной зависимости для структуры с $d_{\text{GaN}} = 100$ нм (рис. 4). Для теоретического описания температурной зависимости скорости транспорта использовалась статистика Ферми-Дирака, выражающая долю делокализованных ННЗ через

энергию их локализации $E_{\text{лок}}$, которая характеризует неоднородность состава барьерного слоя $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$. Для структуры с $d_{\text{GaN}} = 5$ нм получено значение $E_{\text{лок}} = 84 \pm 4$ мэВ.

Наличие эффективного транспорта ННЗ из барьерного слоя AlGaN в канальный слой GaN для структуры с $d_{\text{GaN}} = 5$ нм подтверждается измерениями времени затухания ФЛ в зависимости от температуры (рис. 5). Из представленных зависимостей видно, что уменьшению времени затухания полосы ФЛ $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ при росте температуры до 100 К соответствует уменьшение времени затухания ФЛ GaN , что объясняется наличием транспорта ННЗ. При температуре выше ~ 150 К транспорт насыщается, что соответствует поведению интенсивности ФЛ GaN .

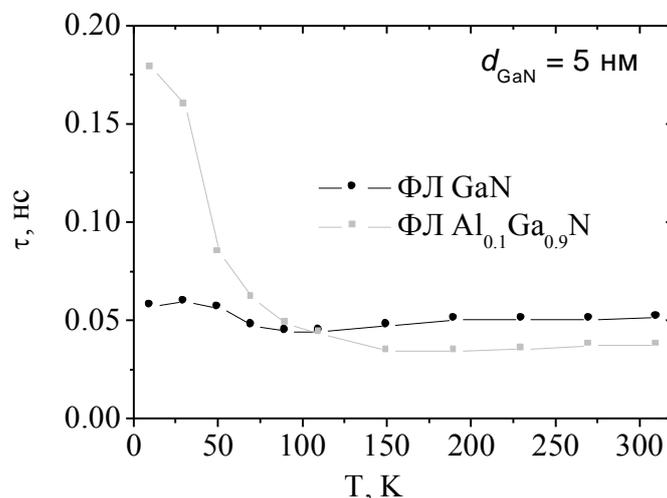


Рис. 5. Температурные зависимости времени затухания различных полос ФЛ для структуры $d_{\text{GaN}} = 5$ нм

Таким образом, показано, что существенный вклад в ФЛ дает транспорт неравновесных носителей заряда из барьерного слоя. Для структуры с тонким канальным слоем GaN ($d_{\text{GaN}} = 5$ нм), насыщение транспорта ННЗ в этот слой происходит при температуре ~ 200 К. Из температурной зависимости ФЛ этой структуры определена энергия локализации неравновесных носителей заряда в барьерном слое $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ $E_{\text{лок}} = 84 \pm 4$ мэВ.

Работа выполнена при поддержке гранта БРФФИ (проект №Ф15СО-052).

Abstract. In the work, temperature- and time-resolved photoluminescence (PL) of a series of Al(Ga)N/GaN/AlGaN-based high electron mobility transistor heterostructures was investigated. The heterostructures had different thickness of GaN channel layer ($d_{\text{GaN}} = 5 \text{ nm}$, 100 nm and 1500 nm). It was shown, that PL intensity is essentially influenced by transport of photogenerated carriers from $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ barrier layer to GaN channel layer. For the heterostructure with thin channel layer ($d_{\text{GaN}} = 5 \text{ nm}$), saturation of the transport occurs at temperature of $\sim 200 \text{ K}$. From the temperature-dependent PL of the heterostructure, localization energy of photogenerated carriers within the $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ barrier layer was estimated as $84 \pm 4 \text{ meV}$.

УЛУЧШЕНИЕ ВЫХОДНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖЕЛТО-ЗЕЛЕННЫХ Cd(Zn)Se/ZnSe ЛАЗЕРОВ ЗА СЧЕТ ОТРАЖАЮЩИХ И ПРОСВЕТЛЯЮЩИХ ОПТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Е. В. Луценко¹, А. Г. Войнилович¹, В. Н. Павловский¹, Г. П. Яблонский¹, Ahmed Alyamani², Maher Aljohani², Abdulaziz Aljariwi², С. В. Сорокин³,

И. В. Седова³, С. В. Гронин³, Г. В. Климко³, С. В. Иванов³

¹*Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072,
пр. Независимости, 68, +375 17 2840435,*

e.lutsenko@ifanbel.bas-net.by

²*National Nanotechnology Centre, King Abdulaziz City for Science
and Technology, PO Box No. 6086, 11442 Riyadh, Saudi Arabia*

³*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Россия,
Санкт-Петербург, 194021, ул. Политехническая, 26, +7 (812)
2927124*

Значительные достижения в технологии эпитаксиального роста гетероструктур с квантовыми ямами InGaN привели к промышленному выпуску зеленых лазерных диодов (ЛД) на их основе ($\lambda \sim 520$ нм). Однако увеличение длины волны излучения InGaN ЛД ($\lambda > 540$ нм) приводит к резкому уменьшению их эффективности и надежности. В то же время оптически накачиваемые гетероструктуры II-VI с квантовыми точками Cd(Zn)Se, выращенные на подложках GaAs, позволяют получить эффективное лазерное излучение не только в зеленом, но также и в желтом спектральном диапазоне ($\lambda = 500-570$ нм) [1]. На их основе созданы миниатюрные лазерные конвертеры, в которых гетероструктура II-VI является активным элементом, а для ее накачки используется сфокусированное микролинзой излучение InGaN ЛД ($\lambda = 400-450$ нм). При этом все устройство удалось поместить в корпус ЛД [2]. Однако в таком лазере оба выходных зеркала оптического резонатора были сформированы лишь за счет естественных (сколотых) граней II-VI кристалла, что практически означает потерю половины генерируемой мощности. В настоящей работе проведено нанесение отражающих (HR) и

просветляющих (AR) диэлектрических покрытий на рабочие грани II-VI лазеров и исследованы их выходные характеристики.

Лазерная гетероструктура с активной областью в виде одной вставки квантовых точек ZnCdSe в квантовой яме ZnSe, расположенной внутри варизонного оптического волновода, была выращена методом МПЭ на подложке GaAs (001). Особенности эпитаксиального роста и дизайна гетероструктуры были ранее изложены в работе [3]. Образцы лазеров с различной длиной резонатора ($L_{рез} = 100-600$ мкм) были получены скалыванием по направлению (110). На рабочие грани лазеров были нанесены HR и AR покрытия методом электронно-лучевого испарения в вакууме при температуре подложки $\sim 120^\circ\text{C}$. Для создания “глухого” зеркала на одну из сколотых граней кристалла было нанесено многослойное оптическое покрытие на основе четвертьволновых слоев $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Коэффициент пропускания для полученного покрытия составил не более 1% в спектральной области $\lambda=500-570$ нм (рис. 1). Для минимизации потерь на отражение излучения накачки ($\lambda=400-450$ нм) на ростовую поверхность кристалла было нанесено однослойное просветляющее покрытие двух видов - на основе пленок Al_2O_3 и SiO_2 (рис. 2). Пленка Al_2O_3 позволяет получить меньший коэффициент отражения (среднее значение $R=2.6\%$) и при этом имеет хорошую адгезию к поверхности II-VI гетероструктуры.

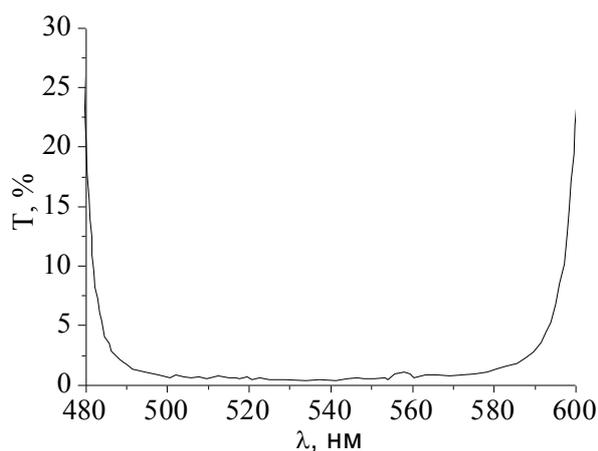


Рис. 1. Спектр пропускания глухого зеркала

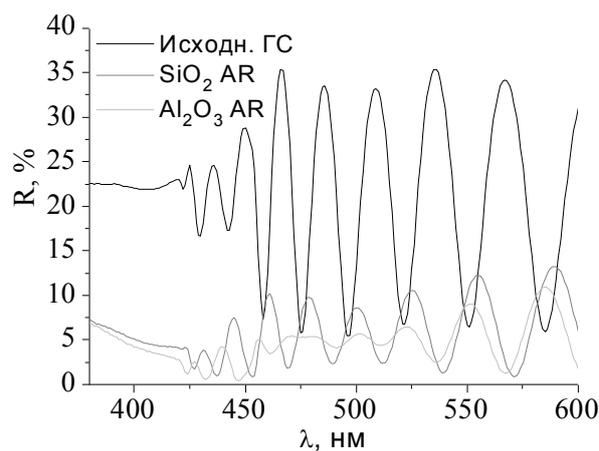


Рис. 2. Спектры отражения гетероструктуры II-VI без просветления и с просветляющими пленками SiO_2 и Al_2O_3

Лазерное излучения в исследуемых образцах было получено при комнатной температуре при накачке излучением импульсного

InGaN ЛД ($\lambda=443$ нм, $\tau_{\text{имп}}=50$ нс, $\nu=1$ кГц) сфокусированным в полосу ~ 10 мкм. На рис. 3(a,b) представлены спектры излучения двух лазеров с длиной резонатора $L_{\text{cav}} \sim 240$ мкм, один из которых не имеет оптических покрытий (реперный), а на грани второго нанесены HR и AR покрытия.

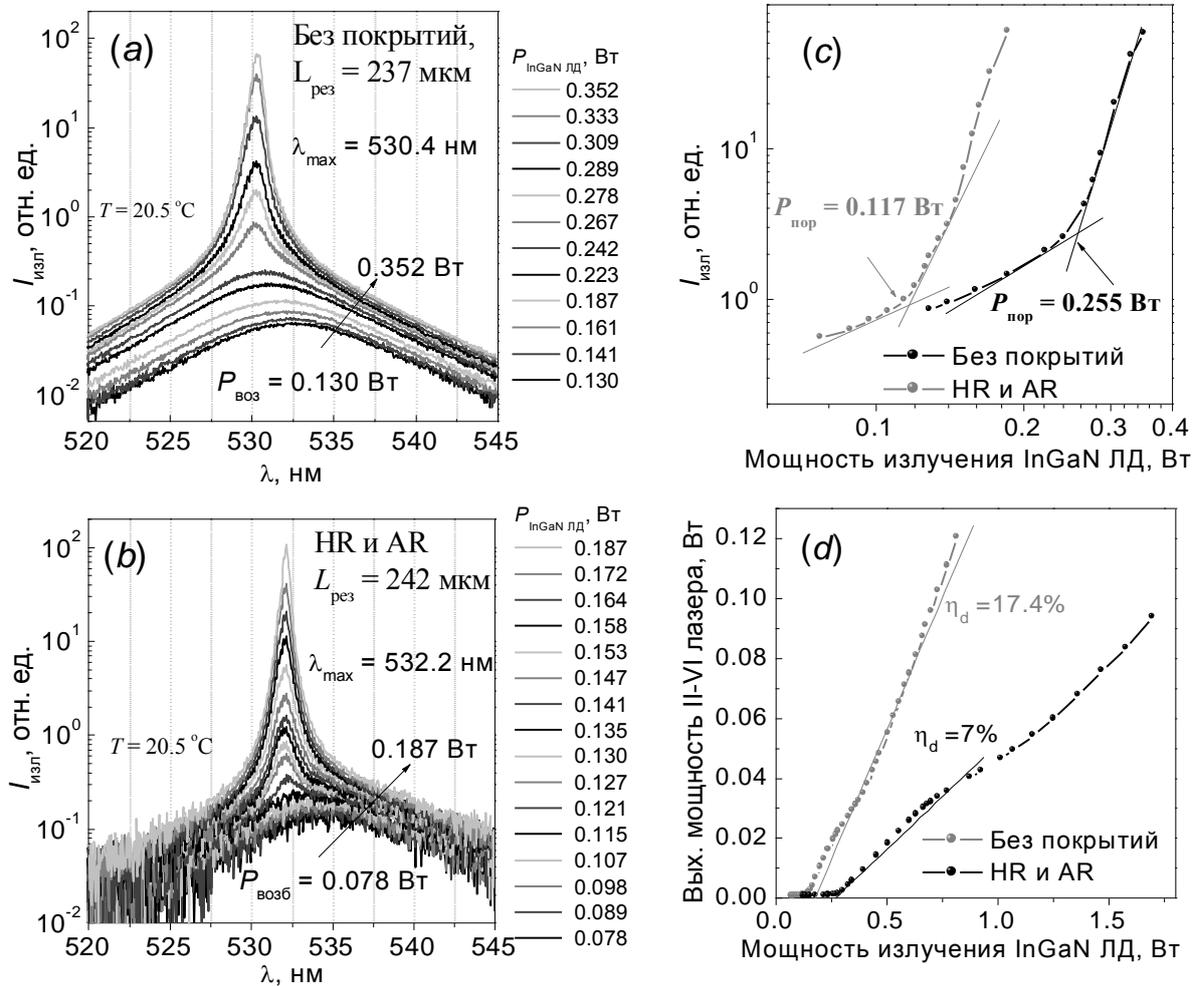


Рис. 3. Спектры излучения II-VI лазера с оптическими покрытиями (б) и без (а) при различной мощности накачки. Интегральная интенсивность излучения (с) и выходная оптическая мощность (д) II-VI лазеров в зависимости от мощности накачки

В обоих случаях наблюдается четкий порог генерации, выраженный в значительном сужении ширины спектра излучения и резком увеличении его интенсивности. На рис. 3(с) представлены зависимости интегральной интенсивности излучения в относительных единицах от мощности возбуждения. Эти кривые имеют характерный излом, соответствующий порогу генерации зеленого излучения при $P_{\text{thr}}=0.255$ Вт и $P_{\text{thr}}=0.117$ Вт для реперного и модифицированного образцов, соответственно.

То есть, для лазера с длиной резонатора ~ 240 мкм нанесение оптических покрытий привело к двукратному уменьшению порога. При этом длина волны генерации для реперного лазера составила $\lambda=530.4$ нм, в то время как лазера с напылениями - $\lambda=532.2$ нм. Увеличение длины волны генерации обусловлено смещением в область меньших энергий максимума спектра усиления гетероструктуры в условиях меньшей интенсивности возбуждения, необходимой для накачки резонатора с более высокой добротностью. На рис. 3(d) представлены зависимости выходной импульсной мощности лазеров от мощности накачки. При мощности накачки 0.8 Вт выходная мощность излучения составила 120 мВт для образца с напылениями и лишь ~ 40 мВт для реперного образца. При этом внешняя дифференциальная эффективность генерации лазера с напылениями составила 17.4%, что примерно в два раза больше по сравнению с выходом с одного торца для реперного лазера.

Таким образом, нанесение HR и AR покрытий на рабочие грани II-VI лазера привело к двукратному уменьшению порога и двукратному увеличению дифференциальной эффективности генерации при накачки излучением InGaN ЛД ($\lambda = 443$ nm). Эти результаты являются важным этапом для создания высокоэффективных лазерных микрочип-конверторов, излучающих в желто-зеленом спектральном диапазоне.

Литература

1. A. Alyamani et al, Phys. Status Solidi B **8**, 1490 (2016)
2. A. Vainilovich et al, Phys. Status Solidi B **8**, 1498 (2016).
3. S. V. Ivanov et al, MBE of wide-gap II-VI laser heterostructures, in: MBE, edited by M. Henini (Elsevier, Amsterdam 2013).

Abstract. Highly reflective and anti-reflective optical coatings were deposited on the working facets of the optically pumped green-emitting II-VI heterostructure laser. A blind mirror was formed on the one cleaved facet of the crystal by deposition of SiO₂/ZrO₂ DBR coating, while single Al₂O₃ layer AR coating was deposited on its top surface. As a result, the laser showed nearly two-fold reduction in the lasing threshold pumping power and an increase of the differential efficiency. These results are an important milestone to high efficiency microchip laser converters emitting in the green-yellow spectral range.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ И КИНЕТИКИ СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЙ ПАРЫ ДИБРОМДИФЕНИЛЕНСУЛЬФИД – АЦЕНАФТЕН В Н-ГЕКСАНЕ ПРИ 77 К.

М.И. Дерябин, Н.В. Жданова, Е.Н. Беляева

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

При исследовании тушения квазилинейчатого спектра фосфоресценции дибромдифениленсульфида (ДБДФС) молекулами аценафтена (АН) в н-гексане при 77 К [1] было показано, что интенсивность коротковолнового мультиплета (рис. 1) уменьшается больше, чем длинноволнового в присутствии АН – акцептора энергии триплетного возбуждения. Высказано два предположения о возможных причинах такого перераспределения интенсивности между компонентами мультиплета ДБДФС.

1. Число донорно-акцепторных пар, ответственных за различные компоненты мультиплета одинаково. В этом случае перераспределение интенсивности между компонентами мультиплета обусловлено различной вероятностью переноса энергии в этих парах.

2. Вероятность переноса энергии одинакова для всех пар. В этом случае перераспределение интенсивности между компонентами мультиплета обусловлено различной концентрацией донорно-акцепторных пар, образованных из молекул ДБДФС, ответственных за различные компоненты мультиплета, и молекул АН. Иначе говоря, вероятность образования донорно-акцепторной пары зависит от положения молекулы ДБДФС в кристаллической решетке н-гексана, поскольку возникновение мультиплетов обусловлено этим фактором [2].

Представляло интерес исследовать возможность использования особенностей спектра и кинетики сенсibilизированной фосфоресценции (СФ) АН в н-гексане при 77 К, обусловленной переносом энергии триплетных

возбуждений от ДБДФС, для ответа на вопрос какая из этих причин лежит в основе указанного перераспределения интенсивности между компонентами мультиплета.

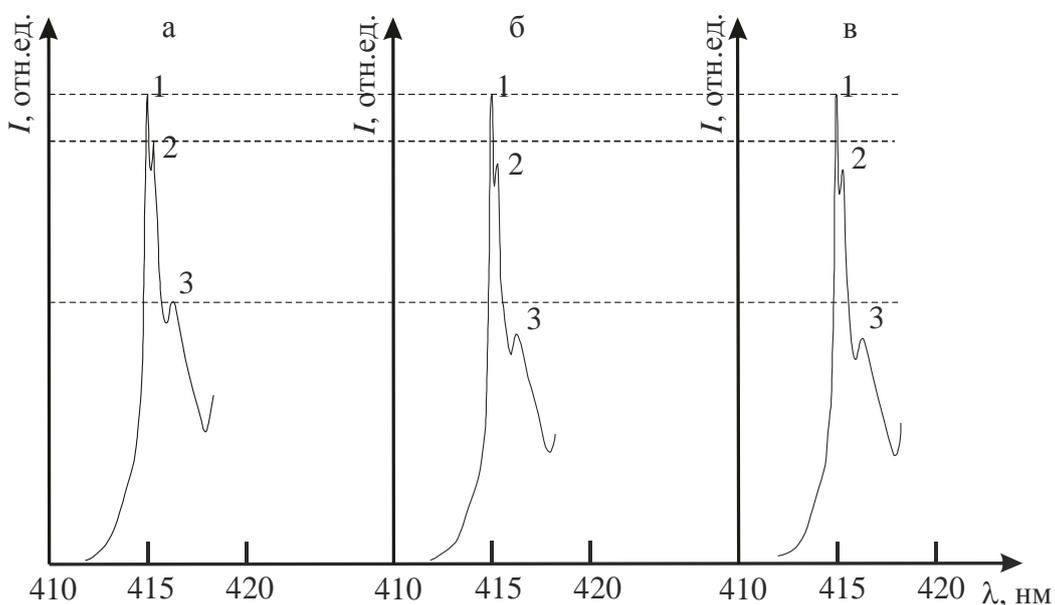


Рис. 1. 0-0-мультиплет спектра флуоресценции дибромдифениленсульфида в н-гексане при 77 К ($C=5 \cdot 10^{-4}$ М, возбуждение лазером $\lambda = 337$ нм). (а – в отсутствие аценафтена; б – при концентрации аценафтена $5 \cdot 10^{-4}$ М; в – при концентрации аценафтена 10^{-3} М). Коротковолновая компонента нормирована на 1

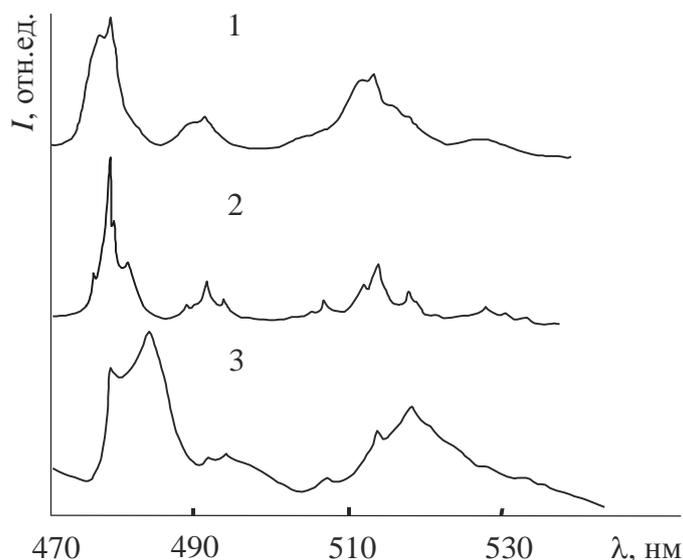


Рис. 2. Спектр флуоресценции аценафтена в н-гексане при различных концентрациях ($T = 77$ К, быстрое замораживание): $C = 10^{-5}$ (1), 10^{-3} (2) и $1.5 \cdot 10^{-1}$ (3) М

Спектр однокомпонентного раствора АН в н-гексане при 77 К для различных концентраций и различной скорости замораживания был изучен нами в [3]. Один из спектров, взятый из этой работы, приведен на рис. 2. Как видно, наряду с квазилинейчатым спектром 2, за который ответственны молекулы АН, внедренные в кристаллическую решетку н-гексана, наблюдаются еще два спектра, представленные широкими молекулярными полосами. Было показано, что спектр 1 принадлежит молекулам АН, вытесненным из кристаллической решетки н-гексана в различного рода дефекты, а спектр 3 принадлежит молекулам АН, внедренным в кристаллическую решетку, но находящимся в иных условиях, чем молекулы, ответственные за спектр 2. Квазилинейчатый спектр 2 имеет мультиплетную структуру, состоящую из четырех компонент, соответствующих 0-0-переходу, с длинами волн 476.1 нм, 478.3 нм, 478.6 нм и 480.5 нм. При исследовании СФ АН, донор (ДБДФС) возбуждался излучением азотного лазера ЛГИ-21 через фосфороскоп. Длительность импульса возбуждения и темновой промежутков между прекращением возбуждения ДБДФС и началом регистрации СФ АН определялись скоростью вращения фосфороскопа. На рис. 3 приведена 0-0-полоса спектра СФ АН при различной скорости замораживания раствора. Как видно, в спектре СФ АН на фоне 0-0-полосы наблюдается также мультиплетная структура квазилинейчатого спектра. Распределение интенсивности между коротковолновыми и длинноволновыми компонентами мультиплета зависит от скорости замораживания. Кинетика затухания фосфоресценции при ее регистрации на длинах волн $\lambda_1 = 478.3$ нм и $\lambda_2 = 480.5$ нм совпадала и в обоих случаях была неэкспоненциальной. При увеличении длительности возбуждающего импульса (увеличения периода вращения фосфороскопа) наблюдалось перераспределение интенсивности в пользу коротковолновой компоненты для образца, полученного при медленном замораживании (рис. 4). Это указывает на то, что при медленном замораживании раствора образуется пар, ответственных за длинноволновые компоненты мультиплета (N_2), больше, чем пар, ответственных за коротковолновые компоненты (N_1). Однако

вероятность переноса энергии больше для N_1 . Действительно, интенсивность СФ прямо пропорциональна концентрации триплетных молекул АН, которая при достижении стационарного режима равна [4]

$$N_T^{ст} = \frac{P_1}{P_1 + P_2} N. \quad (1)$$

Здесь P_1 – вероятность обнаружить молекулу акцептора к концу импульса в триплетном состоянии, если перед его началом она находилась в основном синглетном состоянии; P_2 – вероятность обнаружить молекулу акцептора в основном состоянии, если перед началом импульса она находилась в триплетном состоянии, N – общее число молекул акцептора в растворе.

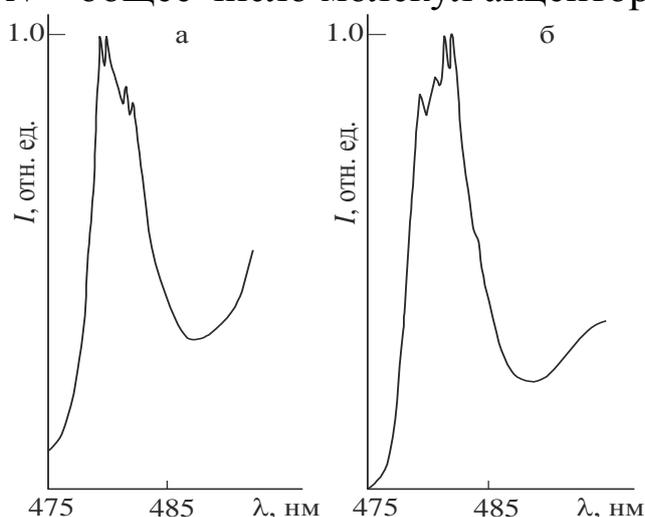


Рис. 3. 0-0-полоса спектра СФ аценафтена в н-гексане:

а – быстрое замораживание, б – медленное замораживание. (Скорость вращения фосфороскопа 1 об/с)

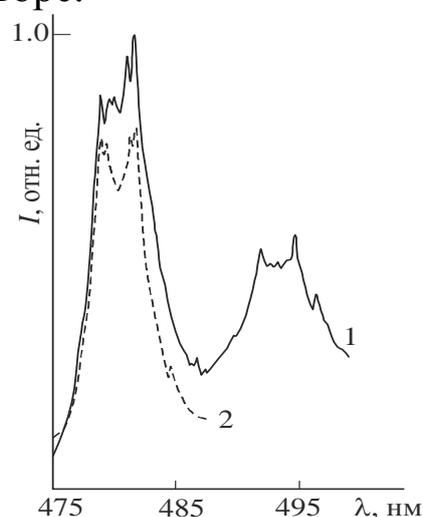


Рис. 4. Коротковолновый участок спектра СФ АН в н-гексане при 77 К (донор – ДБДФС):

$C_{АН} = 5 \cdot 10^{-2}$ М, $C_{ДБДФС} = 10^{-3}$ М.

Скорость вращения фосфороскопа 1 – 1 об/с, 2 – 0.5 об/с

Так как кинетика затухания для λ_1 и λ_2 одинакова, то и P_2 для них одинаково. При всех прочих равных условиях P_1 экспоненциально зависит от константы скорости переноса энергии и длительности импульса возбуждения

$$P_1 \propto [1 - \exp(-k_{п} t_{и})], \quad (2)$$

Поэтому с увеличением длительности импульса $t_{и}$, значение P_1 , а значит и $N_T^{ст}$, увеличивается в большее число раз для λ_1 чем для

λ_2 . Это и является причиной увеличения интенсивности коротковолновых компонент мультиплета относительно длинноволновых при более медленном вращении фосфороскопа.

Таким образом, наше исследование показало следующее.

1. В спектре СФ АН отсутствует спектр 3, представленный широкими молекулярными полосами и принадлежащий молекулам АН, внедренным в кристаллическую решетку n-гексана. Возможной причиной этого может быть нарушение условий его появления при добавлении ДБДФС в раствор.

2. Более эффективно перенос энергии триплетных возбуждений происходит от молекул ДБДФС, ответственных за длинноволновые компоненты мультиплета его квазилинейчатого спектра, к молекулам АН, ответственным за коротковолновые компоненты мультиплета.

3. Исследование зависимости структуры мультиплетов квазилинейчатого спектра СФ от скорости вращения фосфороскопа позволяет получить дополнительную информацию о причинах различия в распределении интенсивности между компонентами мультиплета в обычной и сенсibilизированной фосфоресценции.

Литература

1. Жданова Н.В., Дерябин М.И. Наука. Инновации. Технологии. 1, 7 (2016).
2. Горбачев С.М., Залесский И.Е., Нижников В.В. Опт. и спектр. 49, 71 (1980).
3. Жданова Н.В., Дерябин М.И. ФТТ. 58, 702 (2016).
4. Жданова Н.В., Авдеев А.В. Наука. Инновации. Технологии. 2, 29 (2016).

Abstract. The spectra and kinetics of the acenaphthene sensitized phosphorescence in the n-hexane matrices at 77 K caused by the energy transfer of the triplet excitations from dibromdibenzotiofen molecules have been investigated. It is shown that distribution of the intensity between the multiplet components of the quasi-line spectrum of the acenaphthene sensitized phosphorescence depends on the solution freezing rate and the excitation pulse length. The possible causes of these dependences are being discussed.

МОДЕЛИРОВАНИЕ S-ФУНКЦИЕЙ СПЕКТРОВ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРЕПАРАТОВ ТРИ(8- ОКСИХИНОЛЯТА) БОРА

О.Б. Петрова*¹, С.А.Онищук², А.А. Аккузина¹,
Р.И. Аветисов¹,
А.В. Хомяков¹, И.Х. Аветисов¹

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И.
Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

²Кубанский государственный университет, Россия, 350040
Краснодар, ул. Ставропольская, 149
petrova@proriv.ru

Аннотация

Три(8-оксихинолят) бора (Bq_3) был синтезирован высокотемпературной обменной реакцией. Исследованы кристаллическая структура и спектрально-люминесцентные свойства полученных при разных условиях смесей полиморфных модификаций Bq_3 . Проведена интерполяция параметров спектров люминесценции препаратов Bq_3 в зависимости от температуры синтеза.

Введение

Разработка новых органических электролюминофоров дает возможность создания высокоэффективных светоизлучающих устройств (ОСИД – органические светоизлучающие диоды). Получение органо-неорганических гибридных материалов (ГМ) с наночастицами органического люминофора, распределенными в прозрачной неорганической матрице, например, стеклянной, позволяет защитить органический компонент от воздействия воздуха, что позволяет решить проблему его деградации [1].

Известно, что люминесцентные свойства молекул известных электролюминофоров три(8-оксихинолятов) металлов Mq_3 ($M=Al, Ga, In$) зависят от центрального иона, полиморфной модификации и чистоты препаратов. Молекула Mq_3 может существовать в виде двух пространственных изомеров (конформаций) – фронтальной и меридиональной,

меридиональная конформация кристаллизуется в α , β и ε полиморфных модификациях, а фронтальная – в γ и δ модификациях. При этом для всех Mq_3 длина волны люминесценции полиморфных модификаций на основе фронтальных изомеров на 30-40 нм меньше, чем длина волны люминесценции полиморфных модификаций на основе меридиональных изомеров тех же Mq_3 .

В [2] описаны ГМ на основе Mq_3 и стеклообразного V_2O_3 , и показано, что эти ГМ имеют существенный сдвиг полосы люминесценции в сторону коротких длин волн относительно самых коротковолновых полиморфных модификаций соответствующих Mq_3 . Данный эффект был объяснен образованием три(8-оксихинолята) бора (Vq_3) по обменной реакции:



При этом оксид металла переходит в стеклофазу и обеспечивает ее стабильность. Квантовохимические расчеты предсказывают высокую эффективность люминесценции Vq_3 [3], что делает его перспективным материалом, однако эти расчеты показывают и значительную нестабильность молекулы Vq_3 , что осложняет синтез препаратов Vq_3 . На сегодняшний день в литературе работ по синтезу и исследованию Vq_3 , в отличие от Alq_3 , Gaq_3 или Inq_3 , которые производятся промышленно и широко используются в технологии ОСИД в качестве люминесцентных и электронно-транспортных слоев, кроме работ авторов [1, 5-6] нет.

Эксперимент

Синтез Vq_3 осуществляли по следующей твердофазной реакции:



Для синтеза были выбраны температуры 120, 130, 150 и 170°C.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) порошковых препаратов измеряли с помощью спектрофлюориметра Fluorolog FL3-22 (Horiba Jobin Yvon). В качестве источника возбуждения использовали УФ лампу Philips PL-S 9W/08/2P G23 Blacklight Blue (365 нм).

Поскольку в процессе исследования варьировали соотношение исходных компонентов, температуру и длительность проведения синтеза, спектры фотолюминесценции существенно меняются в зависимости от параметров процесса. Разницу в спектрах можно объяснить образованием смеси полиморфных модификаций Vq_3 [1]. Однако если менять по одному параметру, то можно составить математическую зависимость, аппроксимировать гладкой функцией спектры фотолюминесценции и параметры аппроксимационных функций и вывести математическую зависимость этих параметров от параметра синтеза. Это дало бы возможность построить оценочный спектр фотолюминесценции внутри измеренного диапазона параметров процесса. Кроме того, имелась бы возможность по заданной кривой люминесценции оценить параметры синтеза, что гораздо удобнее, чем подбирать соотношение полиморфных модификаций и строить спектр, как сумму элементарных спектров (гауссиан) этих модификаций (что проделано в [1, 5]).

Целью данной работы было получение математического описания спектров фотолюминесценции при разных температурах процесса синтеза Vq_3 .

Результаты и их обсуждение

На рис.1 показаны спектры фотолюминесценции, полученные на препаратах, синтезированных при различных температурах. Видно, что при увеличении температуры синтеза интенсивность фотолюминесценции сначала резко убывает, а потом возрастает. Сдвигается также положение максимума спектров.

Наиболее подходящей в данном случае для описания ФЛ является S -функция, являющаяся произведение степенной функции на экспоненту. Ранее она позволяла хорошо описывать динамику показателей крови [7-8]. Общая S -функция будет иметь следующий вид:

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

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

При $x=a$ и $x=b$ определяется положение экстремумов функции, а величина u задает крутизну функции между

экстремумами и позволяет перемещать значение S в экстремуме на значительное удаление от S_{st} . Параметр c влияет на форму функции. Параметр H – это разница между экстремумом функции и уровнем стабилизации S_{st} .

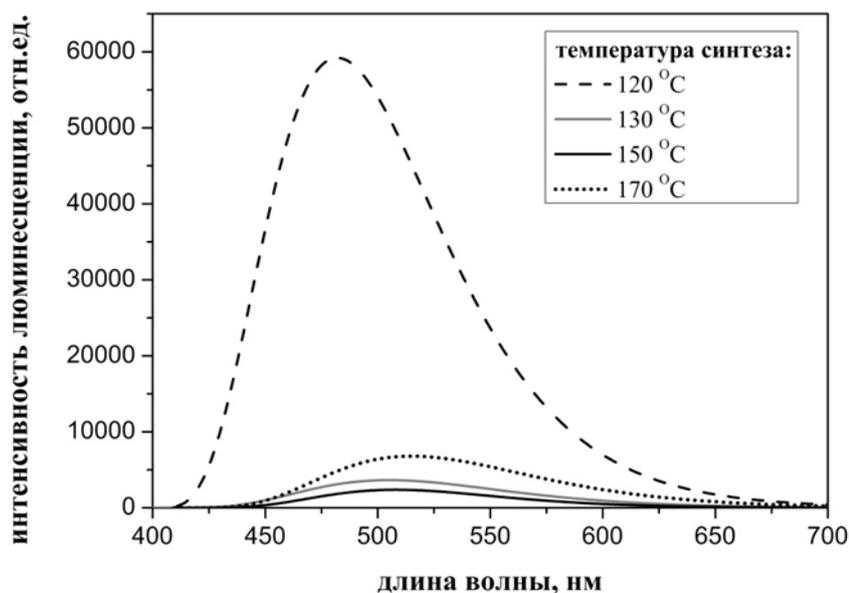


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции порошковых препаратов Vq_3

В данном случае вид функции несколько упрощается, так как $S_{st}=0$ и $u=1$. В то же время образуется некоторый перекос формы, устраняемый разделением степеней сомножителей. В результате S -функция приобретает вид:

$$S = H \left(\frac{x-a}{b-a} \right)^m e^{\frac{m}{n} \left[1 - \left(\frac{x-a}{b-a} \right)^n \right]}$$

Для спектров фотолюминесценции параметры функции имеют определенный смысл: a – это левый край спектра, b – положение максимума, H – величина максимума, m и n – параметры формы. В результате подбора параметров функции удалось вполне удовлетворительно описать спектры фотолюминесценции. На рис. 2 показана такая аппроксимация спектра фотолюминесценции Vq_3 для 170°C S -функцией.

Параметры S -функции для всех четырех исследуемых температур синтеза, исследуемые в данной работе, показаны в таблице 1.

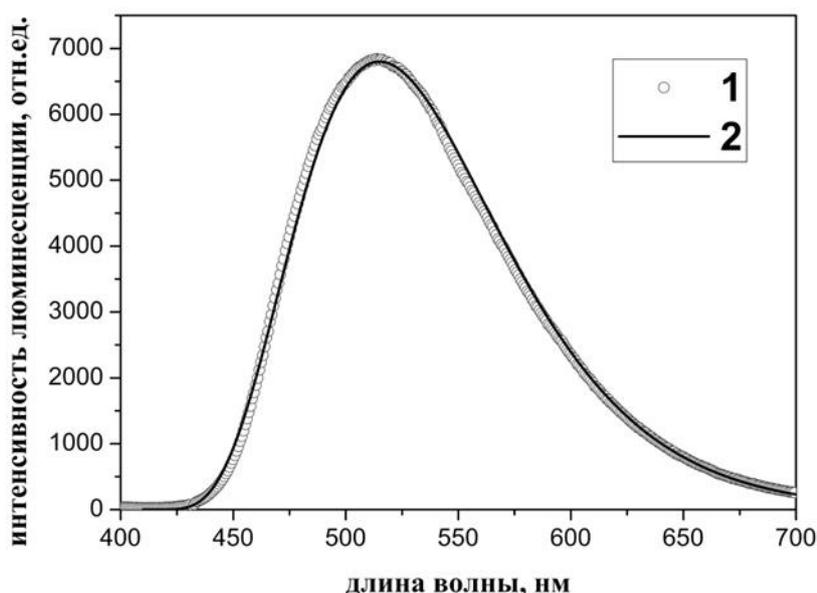


Рис. 2. Аппроксимация спектра фотолюминесценции Vq_3 для 170°C S-функцией:

1 – реальный спектр, 2 - аппроксимационная S-кривая

Таблица 1. Параметры аппроксимационных S-функций

параметры	Температура синтеза, t , $^\circ\text{C}$			
	120	130	150	170
a , нм	397	400	409	410
b , нм	482	505	508	516
m	8	8	8	8
n	0,6	0,7	0,76	0,65
H	59224	3629	2369	6836
$\lg H$	4,77	3,56	3,37	3,83

Как видно из таблицы, положение максимума спектров фотолюминесценции находится в пределах 482 – 516 нм. В работе [5] на основании анализа данных рентгенофазового анализа о наличии и соотношении полиморфных модификаций Vq_3 и разложения спектров на гауссианы был сделан вывод о том, что компонента с $L_{PL} = 470$ нм определяет свойства δ - Vq_3 фазы, с $L_{PL} = 494$ нм - α - Vq_3 фазы, с $L_{PL} = 512$ нм - β - Vq_3 фазы и с $L_{PL} = 538$ нм - ε - Vq_3 фазы. Максимумы аппроксимационных S-функций точно не совпадают ни с одним максимумом гауссиан и можно лишь предполагать, о влиянии на какие фазы и свойства фазы Vq_3

говорит положение максимумов.

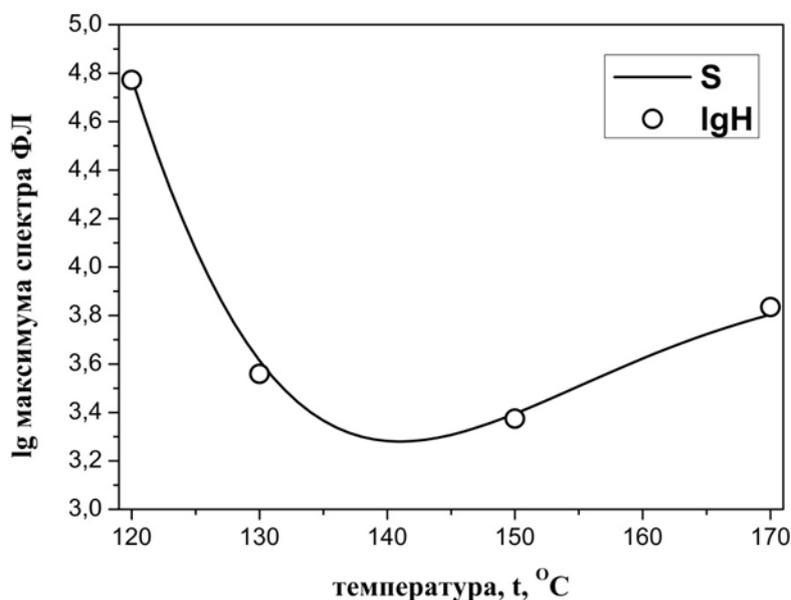


Рис. 3. Зависимость максимума спектра фотолюминесценции Bq_3 от температуры синтеза и аппроксимация ее S -функцией

Для определения параметров аппроксимационной S -функции фотолюминесценции для любой температуры в исследуемом интервале температур были также построены аппроксимационные кривые зависимости параметров S -функции от температур. Также применялась S -функция, но общего вида (рис. 3). Полученные параметры показаны в таблице 2.

Таблица 2. Параметры интерполяционных функций

Параметры интерполяционных функций	Параметры аппроксимационных S -функций			
	a	b	n	$\lg H$
H_p	-13	-50	0,17	-0,7
a_p	70	70	80	85
b_p	120	105	144	141
c_p	3,5	2,5	3,2	1,9
Sst_p	410	513	0,6	3,98
u_p	1	1	1,08	1,52

Таким образом, для вычисления спектра фотолюминесценции Bq_3 при заданной температуре может быть применена следующая технология. Для нужной температуры по заданным

интерполяционным параметрам вычисляются параметры S -функции спектров фотолюминесценции и по этим параметрам вычисляются сами спектры. Следует отметить, что может быть решена и обратная задача, когда по форме спектра необходимо вычислить температуру процесса.

Заключение

В данной работе менялся только один параметр – температура процесса. Однако в зависимости от условий синтеза, в частности соотношения исходных компонентов можно получить сдвиг координаты цветности ФЛ. Например, увеличение доли H_3BO_3 в исходной смеси приводит к увеличению доли $\delta-Vq_3$ фазы в синтезируемом препарате, и координаты цветности ФЛ сдвигаются в область синего цвета. Увеличение длительности синтеза способствует формированию $\varepsilon-Vq_3$ фазы.

Следовательно, применяя данную методику, можно прогнозировать цветность ФЛ.

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

Литература

1. Р. Р. Сайфутяров, А. В. Хомяков, А. А. Аккузина, Р. И. Аветисов, О. Б. Петрова, И. Х. Аветисов, С. В. Кравченко. Материалы XX Всерос. конф. «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 14-19 сентября 2014 г., Краснодар, Изд-во. Кубанского гос. ун-та, (2014) 45–49
2. О. Б. Петрова, Р. И. Аветисов, И. Х. Аветисов, О. А. Мушкало, А. В. Хомяков, А. Г. Чередниченко. Оптика и спектроскопия, 114, №6 (2013) 973–976R.
3. O. V. Petrova, R. I. Avetisov, A. V. Khomyakov, R. R. Saifutyarov, A. A. Akkuzina, E. N. Mozhevitina, A. V. Zhukov, I. Ch. Avetissov. Eur. J. Inorg. Chem. 2015 in press
4. А.А. Аккузина, А.Д. Бехтерева, Р.Р. Сайфутяров, О.Б. Петрова, А.В. Жуков, А.В. Хомяков, И.Х. Аветисов. Сборник науч. тр. «Успехи в химии и химической технологии», XXVIII, №. 6 (2014) 9-11
5. И. Б. Барановская, С. А. Онищук. Материалы II межд. науч.-практ. конф. «Перспективы образования, науки и техники-2007»,

16-30 октября 2007, Перемышль, «Наука и образование», 12
(2007) С. 32-35

б. И. Б. Барановская, С. А. Онищук. Врач и информационные
технологии, № 2 (2008), 48–54.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ДИНАМИКИ ЛИНИИ ТРЕХФАЗНОГО КОНТАКТА И РЕКОНСТРУКЦИЯ РЕЛЬЕФА КАПЛИ ЖИДКОСТИ НА ШЕРОХОВАТОЙ ПОДЛОЖКЕ

И.Н. Павлов, И.Л. Расковская, Б.С. Ринкевичюс

Национальный исследовательский университет «МЭИ», кафедра физики им. В.А. Фабриканта. Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, д.14, тел. 8-495-362-77-55, факс 8-495-362-77-55, RaskovskaiL@mail.ru

В статье [1] были описаны методики получения рефракционных изображений на основе структурированного лазерного излучения и восстановления параметров физических процессов в протяженных конденсированных средах при наличии значительных градиентов показателя преломления. В представленной работе исследуется возможность применения структурированного излучения, а также методов нарушенного полного отражения и плазмонного резонанса для реконструкции ряда параметров формы капли жидкости на шероховатой подложке. Целью работы является установление связи динамики линии трехфазного контакта (ЛТК) в процессе испарения капли с динамикой краевого угла и особенностями микрорельефа поверхности капли в области ЛТК. Актуальность исследования обусловлена возможностью получения количественных данных о свойствах и состоянии поверхностей на межфазных границах конденсированных сред.

В эксперименте на основе рефракционной методики визуализировались микронеоднородности рельефа поверхности капли дистиллированной воды, образующиеся в процессе ее испарения с шероховатой подложки. С этой целью использовалась экспериментальная установка, схема которой изображена на рис.1а, в которой применялось вертикальное зондирование капли на прозрачной подложке широким коллимированным лазерным пучком или структурированным излучением. При зондировании широким пучком через несколько секунд после нанесения капли на шероховатую поверхность формировались характерные рефракционные изображения, одно

из которых показано на рис.1б. В центре изображения наблюдается тень от капли на фоне светлого пятна с радиусом зондирующего пучка. Наличие рефракционного изображения с характерным размером много большим размера капли обусловлено тем, что капля представляет собой жидкостную линзу с фокусным расстоянием, изменяющимся при испарении капли в пределах 1-2 см. Анализ рефракционного изображения позволил установить, что дугообразные участки контура формируются из-за наличия в области линии контакта микронеоднородностей рельефа поверхности капли с характерным размером 10-100 мкм. Капля как линза, отображая контуры этих неоднородностей, многократно увеличивает их. Характерные размеры рефракционного изображения определяются локальными значениями краевого угла для данной поверхности. Контур рефракционного изображения формируется в зависимости от шероховатости и степени загрязненности поверхности, ее адгезионных свойств, химического состава жидкости, наличия в ней растворенных солей и взвесей. В течение всего времени наблюдения изображения остаются самоподобными (изменяется только масштаб изображения при уменьшении краевого угла) вплоть до момента скачкообразной деформации ЛТК капли (рис.1в). На основе изображения 1б были восстановлены параметры микрорельефа в области ЛТК, параметры глобального рельефа восстанавливались при использовании для зондирования структурированного лазерного излучения [1]. Рельеф поверхности капли, соответствующий изображению «б», показан на рис. 1г.

Схема экспериментальной установки [2] для реализации метода нарушенного полного отражения (НПВО) представлена на рис.2. Лежащая на поверхности измерительной призмы с показателем преломления n_1 капля (n_2) свободно испаряется в окружающее пространство - воздух (n_3). Поверхность призмы освещается широким параллельным лазерным пучком, падающим под углом θ_i , большим критического угла ПВО для границы стекло-воздух, но меньшим такого угла для границы стекло-жидкость. Так как условие ПВО для жидкости не выполняется, то коэффициент отражения для части пучка, отраженной от капли, меньше коэффициента отражения для

части пучка, отраженной от воздуха. Поэтому в отраженном свете на светлом фоне пучка, отраженного от границы с воздухом, видно темное изображение капли. На первом этапе испарения имеет место пиннинг (задержка сдвига) ЛТК; при этом площадь пятна контакта остается примерно постоянной, меняется лишь высота капли, что соответствует результатам, полученным на основе рефракционного метода. После достижения некоторого критического значения высоты капли площадь контактного пятна уменьшается практически линейно.

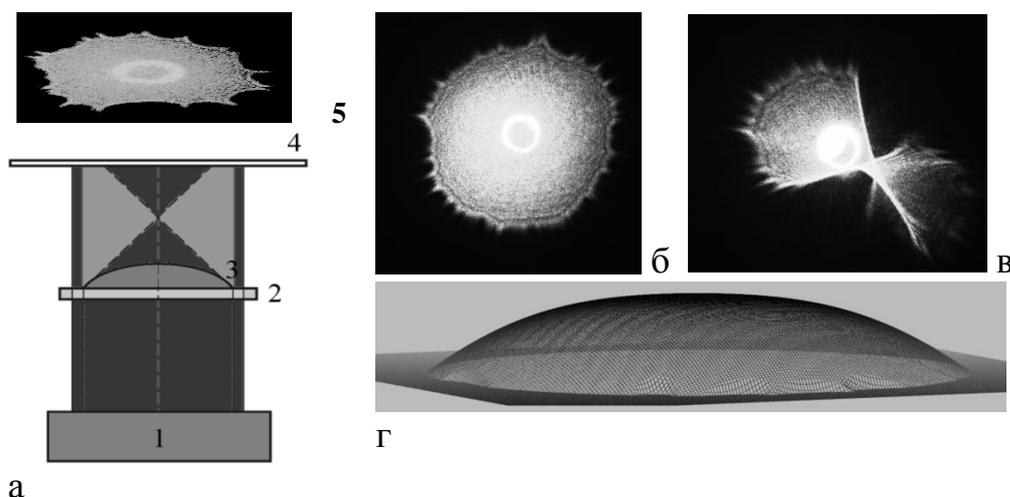


Рис. 1. Рефракционный метод: а) схема зондирования: 1-зондирующий пучок, 2- подложка, 3-капля, 4-экран, 5 - изображение в широком пучке; б) изображение после нанесения капли на поверхность; в) деформация ЛТК; г) восстановленный рельеф поверхности капли, соответствующий изображению «б»

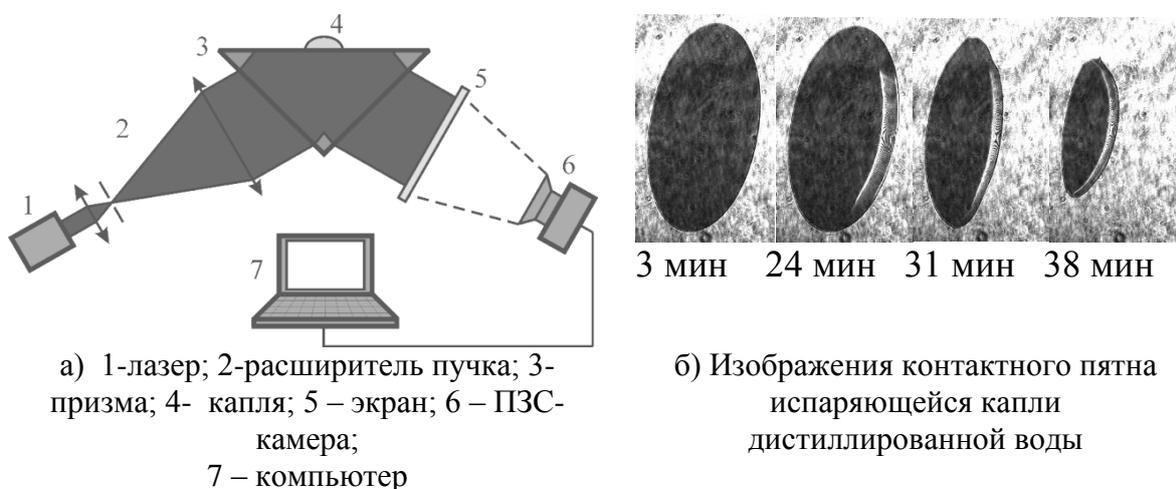


Рис. 2. Схема экспериментальной установки (а) для реализации метода НПВО и визуализация контактного пятна (б)

Исследовать поведение контактного пятна испаряющейся капли можно и на основе метода поверхностного плазмонного резонанса, который очень чувствителен к изменению показателя преломления исследуемой среды и позволяет получать изображения контактного пятна лучшего качества, нежели метод НПВО.

Результаты визуализации позволяют сделать вывод о непосредственной связи структуры микрорельефа поверхности капли с явлением гистерезиса краевых углов и скачкообразным характером деформации линии контакта. Предложен возможный механизм возникновения гистерезиса угла смачивания при испарении капли и получены соотношения, определяющие диапазон возможных краевых углов при известных параметрах микрорельефа.

Работа поддержана грантом РФФИ №14-08-0948-а.

Литература

1. Ведяшкина А.В., Павлов И.Н., Расковская И.Л., Ринкевичюс Б.С. Толкачев А.В. Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXI Всероссийской конференции: Кубанский гос. ун-т. -Краснодар, 2015, с. 220.
2. Pavlov I.N., Raskovskaya I.L., Rinkevichyus B.S., Tolkachev A.V. Proceedings of 10th Pacific Symposium on Flow Visualization and Image Processing. June 15, 2015 – June 18, 2015.Napoli, P. 523-528.

Abstract. Laser refractive techniques are suggested for the visualization and quantitative diagnosis the shape of droplets lying on the substrate in addition to the previously developed method of frustrated total internal reflection of a wide collimated laser beam. Methods are worked out for solving inverse refraction problems with a view to reconstructing surface microreliefs of water droplets. Dynamics of the three phase contact line and contact angle are investigated.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЙ ФОТОЛЮМИНОФОР УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ЭРИТЕМНЫХ ЛАМП

Большухин В.А., Борисова Т.М., Социн Н.П.

ООО НПК "Люминофор"

141190, г.Фрязино Моск. обл. т/ф (495)7658061, inpec@mail.ru

Всем известно, что коротковолновая часть солнечного спектра вызывает при облучении тела человека потемнение (пигментацию), при этом создается эффект загара, когда открытые участки кожи приобретают красивый легкий красно-коричневый оттенок.

Однако ультрафиолетовые лучи в целом действуют губительно на живые организмы, клеточную структуру кожи и могут вызывать ожоги и даже могут спровоцировать раковые заболевания кожи. Но в тоже время ультрафиолет в небольшой дозе необходим животному миру для нормального развития, особенно в молодом возрасте, он способствует выработке витаминов В, Д и правильному развитию костной системы, формированию скелета. Где же золотая середина при употреблении ультрафиолета? Современный уровень техники, возросшее качество жизни, позволяют целенаправленно и систематично принимать процедуры по облучению тела ультрафиолетом специальных люминесцентных ламп. Лампы эти должны генерировать самые необходимые и полезные кванты света из имеющихся в дневном солнечном спектре, скажем так, летом на широте средиземного моря. Анализ воздействия солнечного ультрафиолета на человека привел к классификации ультрафиолета по трем условным составляющим:

Ультрафиолет **А** – излучение с длиной волны 320-400нм. Это излучение относительно безвредно, вызывает загар и максимально представлено солнечном спектре;

Ультрафиолет **В** – излучение в диапазоне 280-320нм, вызывает покраснение кожи (эритема), красный загар, условно вредное, поглощается атмосферой земли.

Ультрафиолет С – излучение в диапазоне 200-280нм, обладает бактерицидным действием, вызывает ожоги глаз, вредное, сильно поглощается озоновым слоем земли.

Создание искусственного источника уф-излучения для фотариев основано на требовании имитации спектрального участка 280-380 нм излучения солнца, включающего ультрафиолет В и А частично. Излучение в диапазоне В получить возможно используя эффекты фото- и катодолюминесценции широкозонных диэлектриков, активированных редкоземельными ионами. Применение редких земель даёт возможность сосредоточить максимум излучения в заданном диапазоне, а подбор кристаллической основы люминофора обеспечивает эффективную накачку активаторных центров свечения. Для создания наших уф-излучателей удобно использовать в качестве накачки мощную линию 253 нм ртутных ламп низкого давления. Накачка получается при этом относительно дешёвой, а фотолюминесценция эффективной по сравнению с катодолюминесценцией, выход которой не более 5-8%.

В качестве активатора фотолюминофора (ФЛ) очень хорошо подходит трёхзарядный ион Ce^{3+} , оптическое излучение которого обусловлено переходами между электронными конфигурациями $5d - 4f$, и квантово-механические запреты сняты, а спектральные линии уширены [1]. Типовая энергетическая диаграмма иона Ce^{3+} на примере гранатной матрицы в показана на рисунке 1.

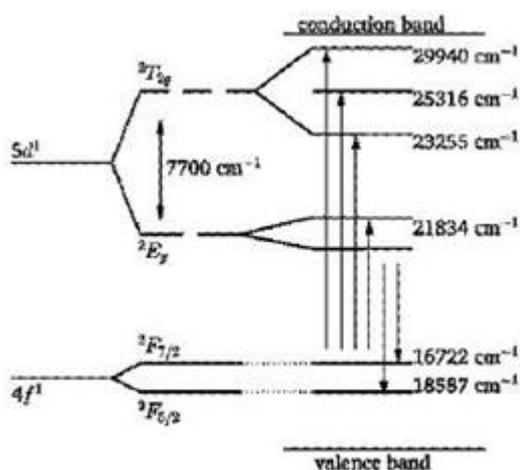


Рис. 1. Типовая энергетическая диаграмма иона Ce^{3+} в гранате

За счет штарковского расщепления верхних возбужденных уровней ${}^2T_{2g}$ и 2E_g возможно до 5 разрешенных подуровней, что расширяет возможности накачки. Но гранатные матрицы относительно узкозонны и не позволяют получать УФ-люминесценцию диапазона В.

В работе [2] было предложено в качестве матрицы использовать ортофосфаты La и Y. Фосфаты лантанидов широкозонны, энергетическая структура Se^{3+} хорошо вписывается в запрещенную зону этих кристаллофлюорофоров без потерь на полосы переноса заряда. Такие фосфаты имеют две кристаллические структуры. Сингония YPO_4 является тетрагональной, а фосфаты $LaPO_4$ и $GdPO_4$ обычно моноклинной сингонии и имеют монацитную структуру. Синтез фосфатного люминофора проводился из оксидов Y, La, Lu, Ce и фосфата аммония с добавлением борной кислоты и углекислого Li при температуре 1150 С.

Обычно излучение активированных церием фосфатов состоит из широкой полосы с двумя пиками в ультрафиолетовой области, поскольку излучение Se^{3+} представлено переходами на пару основных уровней ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$.

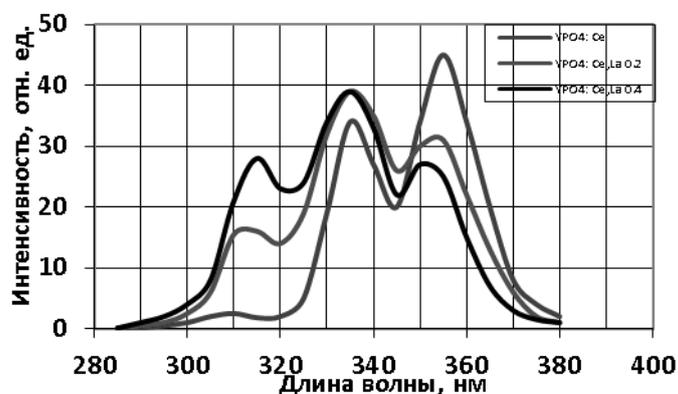


Рис. 2. Спектры излучения $(YLa)PO_4:Ce$ при различном содержании La

Люминофор $YPO_4:Ce$ (см. рис.2) характеризуется в основном излучением ультрафиолета А с двумя основными пиками излучения, 335 и 354 нм, тогда как $LaPO_4:Ce$ генерирует в основном ультрафиолет В с основным пиком на 315 нм и боковым пиком на 336 нм (см. рис.3). Основной пик излучения $GdPO_4:Ce$ находится вблизи 312 нм [2], и он представляет

типичное излучение, обнаруживаемое в люминофорах, содержащих Gd^{3+} .

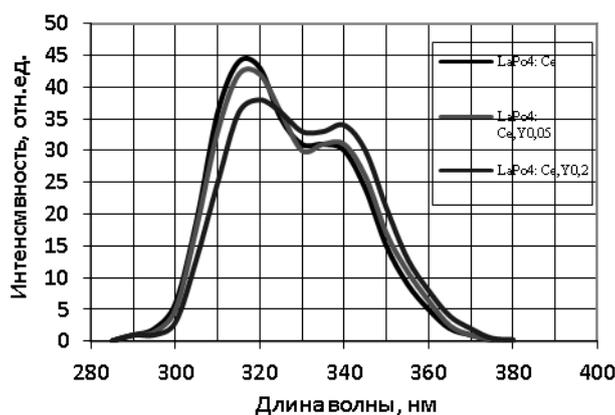


Рис. 3. Спектры излучения $(LaY)PO_4:Ce$ при различном содержании Y

Может быть изготовлен однокомпонентный люминофор с ультрафиолетовым излучением, который имеет управляемое отношение ультрафиолета В к ультрафиолету А в широком диапазоне от 1:2 до 1:4. Это достигается синтезом твердого раствора активированных церием ортофосфатных люминофоров в границах пределов их растворимости. Синтез фосфатного люминофора из комплексного твердого раствора возможен вследствие относительно небольших различий между ионными радиусами катионов La^{3+} (0,106 нм) и Y^{3+} (0,093 нм).

В настоящей работе сделана попытка синтезировать эффективный отечественный фотолюминофор, способный работать в двух диапазонах А и В. Ранее в отечественных лампах для фотариев использовался устаревший, опасный для здоровья люминофор $(CaZn)_3(PO_4)_2:Tl$, излучающий только в диапазоне В. Для повышения эффективности фотолюминесценции дополнительно в фосфатную матрицу люминофора вводилось несколько атомных процентов Lu. Спектр излучения $(LaYLu)PO_4:Ce$ показан на рис.4.

Прирост эффективности при использовании этого состава достигается в основном за счёт увеличения полуширины спектра излучения, что приводит к увеличению соотношения мощностей потоков излучения А/В. По сравнению с традиционным люминофором, активированным Tl (Э2) на 10-20% увеличивается выход ультрафиолета в целом.

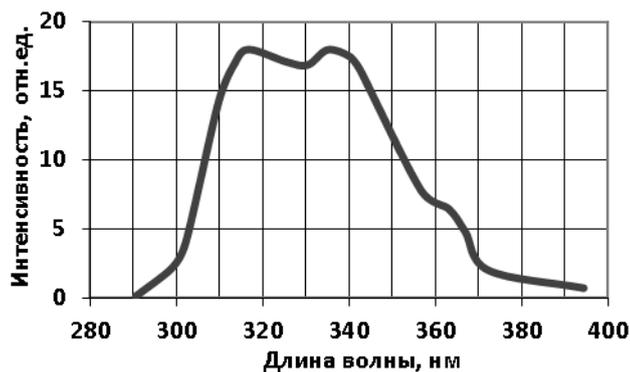


Рис. 4. Спектры излучения люминофора $(LaYLu)PO_4:Ce$

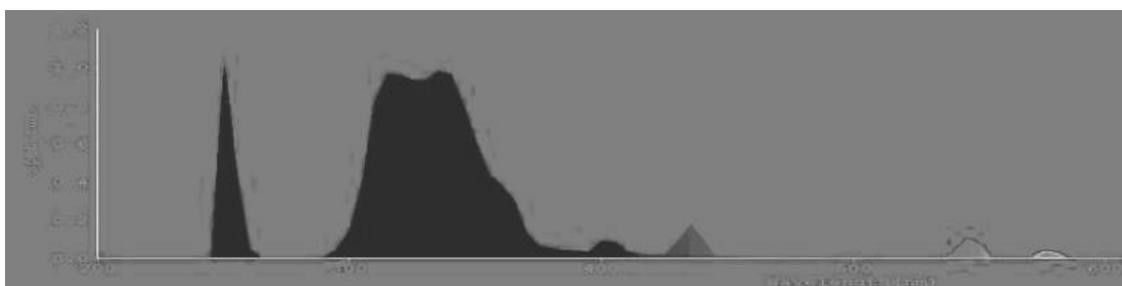


Рис. 5. Спектрограмма эритемной лампы 8 Вт с люминофором $(LaYLu)PO_4:Ce$

Проведены предварительные испытания фотолюминофора в ламповом производстве газоразрядных эритемных ламп мощностью 8Вт. Спектрограмма излучения такой лампы показана на рис.5. В спектре кроме широкой полосы фотолюминофора видны также непоглощённые линии ртутного разряда. Испытания показали высокий к.п.д. нового люминофора и перспективность его использования.

Литература

1. Blasse G., Grabmaier B., Luminescence Materials, 1994
2. ФАНЬ Чэнь-Вэнь и др. Патент РФ №2364976 (2005)

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 1,5 МКМ ИЗЛУЧЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ LiNbO₃:Er,Yb

В.В. Галуцкий, Е.В. Строганова, Н.Н. Налбантов, А.А. Цема
*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
Российская Федерация, 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, 149, тел. (861)2199-566
e-mail: stroganova@phys.kubsu.ru*

Кристаллы ниобата лития обладают развитой дефектной структурой [1], что является одной из причин выполнения на его основе различных фотонных устройств и создания эффективных лазерных элементов с неравномерным распределением оптических примесей [2-3]. Кристаллы LiNbO₃, легированные ионами Er³⁺ представляют потенциальный интерес как в области разработки многоканальных лазерных систем на базе одного кристалла, так и в качестве традиционного активного элемента для 1,5 лазерных систем, при условии легирования активного элемента ионами сенсibilизаторов Yb³⁺. Для сравнительного анализа пороговой эффективности накачки были рассмотрены кристаллы LiNbO₃:Er и LiNbO₃:Yb, Er с градиентными и равномерными концентрационными профилями активных ионов (рис. 1). Функции распределения оптических примесей соответствуют функциям, представленным (1-2):

$$C_{Yb}(z) = C_{1\%} \cdot (az^3 + bz^2 + cz + d) \quad (1)$$

$$C_{Er}(z) = C_{1\%} \cdot (a'z^3 + b'z^2 + c'z + d') \quad (2)$$

где: $C_{1\%}$ – концентрация примеси в кристаллической решетке LiNbO₃, соответствующая 1 % ат.;

$a, a', b, b', c, c', d, d'$ – численные коэффициенты (Таблица 1).

Таблица 1. Коэффициенты для формул концентрационных профилей

a	b	c	d	a'	b'	c'	d'
0.0205	-0.1118	-0.0372	1.2089	-0.0098	0.0511	0.0221	0.0205

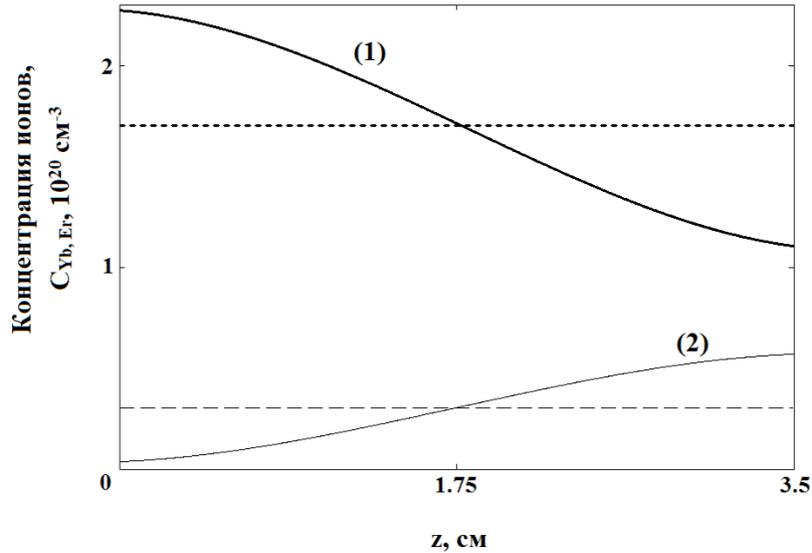


Рис. 1. Концентрационные профили ионов Yb^{3+} (жирные линии) и Er^{3+} (тонкие линии): (1) – концентрационный профиль ионов Yb^{3+} , соответствующий формуле (1); (2) – концентрационный профиль ионов Er^{3+} , соответствующий формуле (2).

Численное интегрирование кривых (1, 2) по длине кристалла позволило получить средние эффективные значения концентраций, которые составили 0,91 ат.% для ионов Yb^{3+} и 0,16 ат.% для ионов Er^{3+} (пунктирные линии на рисунке 1).

Для идеальных сенсibilизированных лазерных сред, работающих в диапазоне длин волн вблизи 1,5 мкм кинетические уравнения без учета кумулятивных и нелинейных эффектов после достижения равновесия вблизи порога генерации можно записать [4]:

$$\begin{aligned} W_p(N_d - n_d) - W_{tr}n_d - \frac{n_d}{\tau_d} &= 0, \\ W_{tr}n_d - \frac{n_a}{\tau_a} &= 0, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\sigma_{abs_a}(N_a - n_a) - \sigma_{loss}N_a = \sigma_{em_a}n_a.$$

где: N_d и n_d (N_a и n_a) – концентрация невозбужденных и возбужденных доноров Yb^{3+} (акцепторов Er^{3+}), соответственно, см^{-3} ; σ_{abs_a} и σ_{em_a} – сечение поглощения и эмиссии акцепторов Er^{3+} на длине волны генерации, соответственно, см^2 ;

$\sigma_{loss} = T/(2N_aL)$ – сечение выходных потерь, T – пропускание выходного зеркала, L – длина кристалла, см^2 ; W_p – скорость

накачки доноров, c^{-1} ; W_{tr} – эффективная скорость переноса энергии от доноров Yb^{3+} к активным центрам Er^{3+} :

$$W_{tr} = W_m + \gamma^2, \quad (4)$$

γ – макропараметр переноса энергии электронного возбуждения от доноров к акцепторам (постоянная Ферстера), $c^{-1/2}$:

$$\gamma = \frac{4}{3} \pi^{3/2} \sqrt{C_{da}} N_a (1 - \beta), \quad (5)$$

W_m – вероятность миграции возбуждений по донорам, c^{-1} :

$$W_m = \pi \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} \sqrt{C_{dd} C_{da}} N_d N_a (1 - \beta). \quad (6)$$

Величина $\beta = n_a / N_a$ выражает относительную концентрацию возбужденных акцепторов, которая уменьшается в процессе перекачки энергии от доноров.

τ_d, τ_a – время затухания люминесценции доноров Yb^{3+} акцепторов Er^{3+} , соответственно, c .

Величины C_{dd} и C_{da} являются микропараметрами, определяющими эффективность переноса энергии. Их значение определяется интегральным перекрытием спектров поглощения и излучения доноров и акцепторов [3]:

$$\begin{aligned} C_{dd} &= \frac{3}{8} \frac{c}{\pi^4 n^2} \int_0^\infty \sigma_{em_d}(\lambda) \sigma_{abs_d}(\lambda) d\lambda, \\ C_{da} &= \frac{3}{8} \frac{c}{\pi^4 n^2} \int_0^\infty \sigma_{em_d}(\lambda) \sigma_{abs_a}(\lambda) d\lambda, \end{aligned} \quad (7)$$

где n – коэффициент преломления среды.

Определим из относительной населенности акцепторов β составляющие, связанные с процессом реабсорбции люминесценции, β_{ra} , и потерями на выходе из активной среды, β_{loss} :

$$\beta = \beta_{ra} + \beta_{loss} = \frac{\sigma_{abs}}{(\sigma_{abs} + \sigma_{em})} + \frac{\sigma_{loss}}{(\sigma_{abs} + \sigma_{em})}. \quad (8)$$

Из выражений (3-8) следует, что соотношение концентраций возбужденных доноров и акцепторов не зависит от величины β и времени жизни доноров τ_d :

$$\frac{n_d}{n_a} = \frac{1}{\tau_a W_{tr}}. \quad (9)$$

Квантовую эффективность переноса энергии обозначим как η :

$$\eta = \frac{W_{tr}}{W_{tr} + 1/\tau_d}. \quad (10)$$

Выразим скорость накачки W_p из уравнения (3.1), заменив параметр n_d его функциональной зависимостью от n_a (9), и перепишем получившийся результат, используя величины β и η :

$$W_p = \frac{W_{tr}}{\eta \left(\frac{N_d \tau_a W_{tr}}{N_a \beta} - 1 \right)}. \quad (11)$$

Исходя из общей формулы пороговой мощности накачки, получаем выражение для рассматриваемого случая:

$$P_{thr} = \frac{S_p W_p h c}{\lambda_p \sigma_p} = \frac{S_p W_{tr} h c}{\eta \lambda_p \sigma_p \left(\frac{N_d \tau_a W_{tr}}{N_a \beta} - 1 \right)}, \quad (12)$$

где S_p – площадь пятна накачки, $см^2$.

В случае отсутствия ионов-доноров формула (11) преобразуется к следующему виду:

$$W_p = \frac{\beta}{\tau_a (1-\beta)}. \quad (13)$$

Посредством подстановки концентрационных профилей (1-2) в данную кинетическую модель на место параметров N_d и N_a можно получить пространственное изменение порога накачки вдоль длины неоднородно легированного кристалла.

Рассмотрим результаты моделирования на примере кристалла $LiNbO_3:Er$ (рис. 2). В низколегированной области вблизи входного торца неоднородного кристалла значение пороговой мощности ожидаемо выше, чем в однородном кристалле (рис. 2 (б)). Во второй половине кристалла концентрация ионов эрбия становится выше уже в неоднородном кристалле, однако это не дает существенного падения значения пороговой мощности, т.к. количество невозбужденных ионов уменьшается с расстоянием вдоль длины кристалла. Однако даже это небольшое преимущество позволяет нивелировать разницу в

зависимости пороговой мощности от радиуса пятна накачки, которая заметна вблизи входного торца кристалла (рис. 2 (в)).

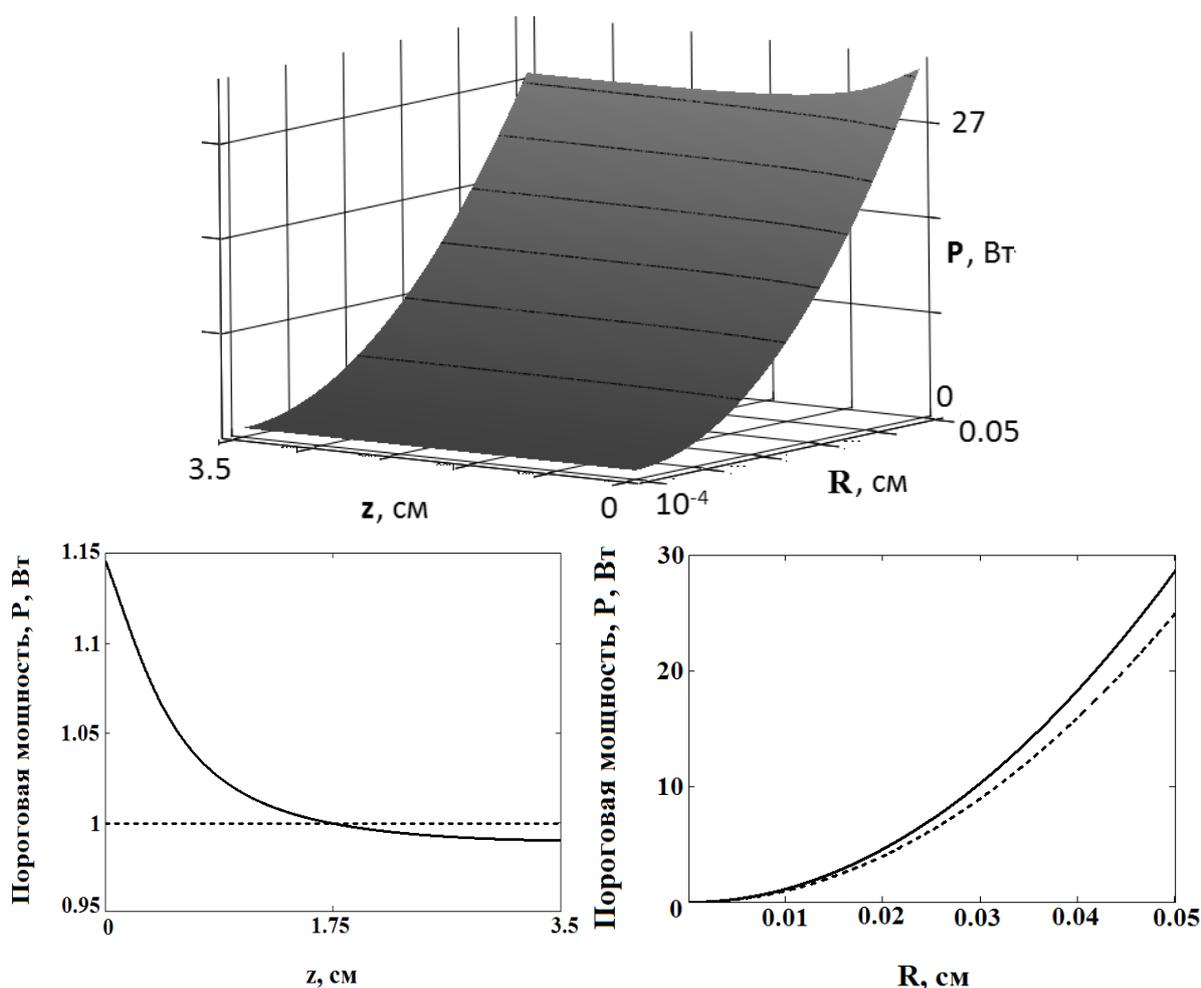


Рис. 2. Пороговая мощность накачки в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$:

- а) зависимость пороговой мощности накачки в неоднородном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ от продольной координаты z и радиуса пятна накачки R ;
- б) сравнение зависимостей пороговой мощности накачки от продольной координаты z в неоднородном (сплошная линия) и однородном (пунктирная линия) кристалле в неоднородном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$ при $R=0,01$ см;
- в) сравнение зависимостей пороговой мощности накачки от радиуса пятна накачки R на входном торце ($z=0$ см) неоднородного (сплошная линия) и однородного (пунктирная линия) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Er}$.

Кристаллы, сенсibilизированные ионами иттербия, отличаются не только гораздо более низким порогом накачки, но и более сложной формой кривой его пространственного распределения в случае неоднородного легирования (рис. 3). Как было показано в работах [4], соотношение концентраций $C_{\text{Yb}}/C_{\text{Er}}$ отрицательно

коррелирует с эффективностью переноса энергии «донор-акцептор» между ионами Yb^{3+} и Er^{3+} , что находит отражение и в кривой пространственного распределения пороговой мощности накачки (рис. 3 (а)).

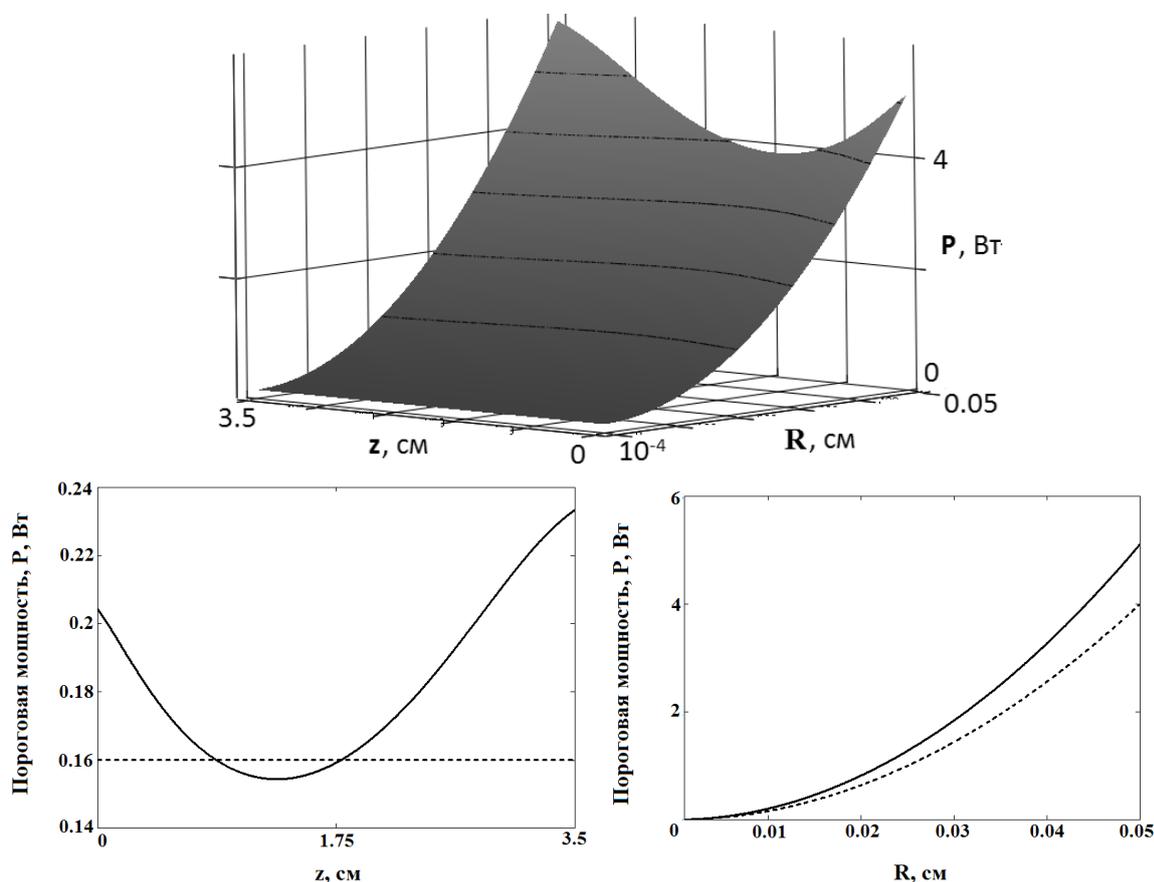


Рис. 3. Пороговая мощность накачки в кристаллах $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$:
 а) зависимость пороговой мощности накачки в неоднородном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ от продольной координаты z и радиуса пятна накачки R ;
 б) сравнение зависимостей пороговой мощности накачки от продольной координаты z в неоднородном (сплошная линия) и однородном (пунктирная линия) кристалле в неоднородном кристалле $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$ при $R=0,01$ см; в) сравнение зависимостей пороговой мощности накачки от радиуса пятна накачки R на входном торце ($z=0$ см) неоднородного (сплошная линия) и однородного (пунктирная линия) кристалла $\text{LiNbO}_3:\text{Yb}, \text{Er}$.

На данном графике заметен ярко выраженный минимум функции, который можно охарактеризовать как область с оптимальным соотношением концентраций Yb/Er при заданном среднем количестве активных ионов. Таким образом, можно

предположить, что с помощью оптимизации формы концентрационных профилей можно расширить область пониженного порога мощности накачки за счет управления скоростью переноса энергии Yb-Er вдоль длины кристалла.

В таблице 2 приведены сравнительные генерационные параметры для различных оптических материалов для 1,5 мкм лазерных активных элементов.

Таблица 2. Спектрально-люминесцентные и лазерные параметры сред для 1,5-мкм лазеров

Параметры	Постоянная концентрация примеси Er, Yb				Градиент концентрации примеси	
	Er:LN	Yb,Er:LN	F. Glass	Yb,Er:CBFB	Er:LN	Yb,Er,:LN
I_{sat} (kW/cm ²)	14.87	17.06	11.5	20.3	14.73	25.58
$\beta \cdot I_{sat}$ (kW/cm ²)	2.833	3.25	5.89	4.1	2.833	4.918
I_p (kW/cm ²) (T=0.03)	3.213	0.514	0.78	0.62	3.249	0.498

Из приведенных параметров видно, что градиентно активированные кристаллы ниобата лития с оптическими центрами ттербия и эрбия могут успешно конкурировать по величине пороговых значений генерационных процессов с широко используемыми в области усилителей и лазеров фторидных стекол.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-42-230214; 2014/75 НИР №1291.

Литература

1. Строганова Е.В., Галуцкий В.В., Судариков К.В., Рассейкин Д.А., Яковенко Н.А. Определение центрального состава градиентно активированных кристаллов ниобата лития с примесью магния и хрома // Автометрия. 2016. 52, № 2. С. 73-81.
2. Строганова Е.В., Галуцкий В.В., Налбантов Н.Н., Цема А.А., Яковенко Н.А. Увеличение эффективности накачки при использовании градиентно-сенсублизированных лазерных кристаллов // Оптика и спектроскопия. 2014. 117. № 6. С. 1012-1017.

3. Галуцкий В. В., Шмаргилов С. А., Строганова Е. В., Яковенко Н. А. Особенности преобразования частоты в градиентных кристаллах PPLN // Квантовая электроника. 2014. 44, №1. С. 30-33.
4. E.V. Stroganova, V.V. Galutskiy, N.A. Yakovenko. A Comparative Analysis of Ytterbium-Erbium Media for 1.5 μm Lasers // Advanced Materials Research Vol. 660 (2013) pp 40-46.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК ОКСИДА ЦИНКА

**К.А. Черненко¹, П.А. Родный¹, Е.И. Горохова²,
С.Г. Зазубович³**

¹*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29.*

²*НИИТИОМ «ГОИ им. С.И.Вавилова», 192171, Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д.36 к.1.*

³*Institute of Physics, University of Tartu, 50411, Estonia, Tartu, Ravila 14c.*

e-mail: nuclearphys@yandex.ru

Оксид цинка (ZnO) как широкозонный полупроводник с уникальными оптическими свойствами вызывает огромный интерес у исследователей [1,2]. В различных формах ZnO регистрируются две полосы излучения: экситонная полоса с максимумом при 3.35 эВ и временем спада ~ 0.7 нс [1] и дефектная полоса, максимум которой обычно лежит в зелено-желтой области спектра (зеленая люминесценция, ЗЛ). Наличие быстрой полосы излучения делает оксид цинка привлекательным для создания сцинтиллятора на его основе.

Получение объёмных монокристаллов ZnO, которые необходимы для создания сцинтилляторов для регистрации гамма-квантов и рентгеновского излучения, связано с большими техническими трудностями и представляет собой весьма длительный и дорогостоящий процесс [3,4]. По этой причине представляется перспективной идея получения сцинтиллятора в виде оптической керамики.

Несмотря на то, что зеленая люминесценция ZnO известна длительное время, особенности связанных с ней процессов до сих пор остаются предметом дискуссий. Поскольку ЗЛ конкурирует с экситонным излучением, для получения эффективных сцинтилляторов на основе ZnO необходимо понимание её природы.

В этой работе исследовались люминесцентные свойства керамик ZnO при оптическом и рентгеновском возбуждении в широком диапазоне температур. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что основную роль в процессе переноса энергии к центрам дефектной люминесценции играет перенос заряда из приповерхностного слоя в объем зерна.

Керамики изготавливались методом одноосного горячего прессования в высокотемпературной вакуумной печи при температуре от 1/2 до 2/3 от температуры плавления и давлении от 100 до 200 МПа.

При температуре 79 К в спектрах фото- и рентгенолюминесценции ZnO керамик доминирует полоса ЗЛ с максимумом при 2,41 эВ, а при комнатной температуре – с максимумом 2,36 эВ (вставка в рис. 1а).

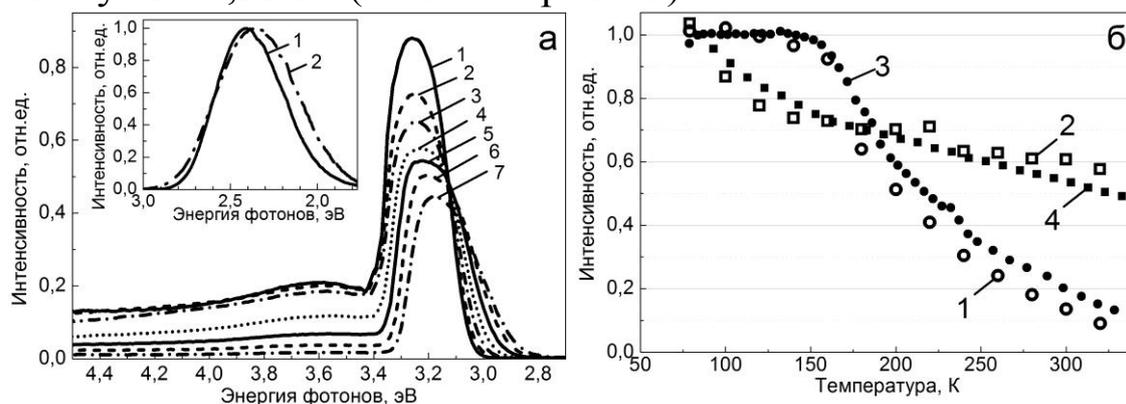


Рис. 1. (а) Спектры возбуждения ЗЛ ($E_{em}=2,48$ эВ) ZnO керамик при температурах: (1) 79; (2) 120; (3) 160; (4) 200; (5) 240; (6) 280; (7) 320 К. (б) Сравнение температурных зависимостей интенсивности люминесценции: (1) полученные путем интегрирования спектров возбуждения в области межзонных переходов, (2) полученные путем интегрирования спектров возбуждения в области полосы дефектного возбуждения; (3) при оптическом возбуждении с энергией 4,13 эВ; (4) при возбуждении рентгеновским излучением. На вставке: спектры фотолюминесценции ZnO керамики при температурах (1) 79 и (2) 300 К.

Спектры возбуждения ЗЛ состоят из плато в области межзонных переходов и дефектной полосы возбуждения в области энергий меньше ширины запрещенной (рис. 1а). Полученные спектры возбуждения были численно проинтегрированы в указанных областях (рис. 1б, зависимости 1 и 2). Также на рисунке 1б представлены зависимости интенсивности люминесценции от температуры при оптическом

возбуждении в области межзонных переходов (зависимость 3) и рентгеновском возбуждении (зависимость 4). Из рисунка видно, что зависимости 1 и 3, 2 и 4 совпадают, то есть те температурные зависимости, для которых возбуждающее излучение имеет глубину проникновения одного порядка.

Кинетика спада рентгенолюминесценции исследованных ZnO керамик имеет сложный, неэкспоненциальный характер (рис. 2а), в ней также наблюдается разгорание (вставка в рис. 2а). Аппроксимация разгорания и спада рентгенолюминесценции дает близкие значения постоянных времени, что означает, что и разгорание и спад люминесценции определяются динамикой освобождения носителей заряда с ловушек. При увеличении длительности импульса возбуждения кинетика люминесценции становится медленнее, что свидетельствует о большой вероятности повторного захвата носителей на ловушки.

Наблюдаемые свойства дефектной люминесценции можно объяснить искривлением зонной диаграммы в приповерхностном слое зерен ZnO керамики (рис. 2б), вызванным поверхностными дефектами. Предполагается, что центрами ЗЛ являются нейтральные вакансии кислорода. Из-за искривления зонной диаграммы, вакансии находятся в нейтральном состоянии в объеме зерна керамики и в дважды ионизованном состоянии на его поверхности, т.е. центры ЗЛ отсутствуют в приповерхностном слое. По этой же причине, приповерхностный слой обогащен ионизованными донорами.

При возбуждении квантами с энергией больше ширины запрещенной зоны, поглощение возбуждающего излучения происходит в приповерхностном слое (процесс 1 на рисунке 2б).

Когда энергия возбуждающих квантов меньше ширины запрещенной зоны, излучение проникает глубже в приповерхностный слой и его поглощение происходит с переходом электрона на уровень мелкого донора (процесс 2), а электрон-дырочная пара образуется с помощью термической ионизации донора (процесс 3). В этом случае эффективность возбуждения будет значительно выше, т.к. дырке надо преодолеть меньший потенциальный барьер для того, чтобы быть захваченной центром люминесценции (процессы 4 и 5). Это объясняет относительно большую интенсивность дефектной

полосы возбуждения, по сравнению с возбуждением в области межзонных переходов.

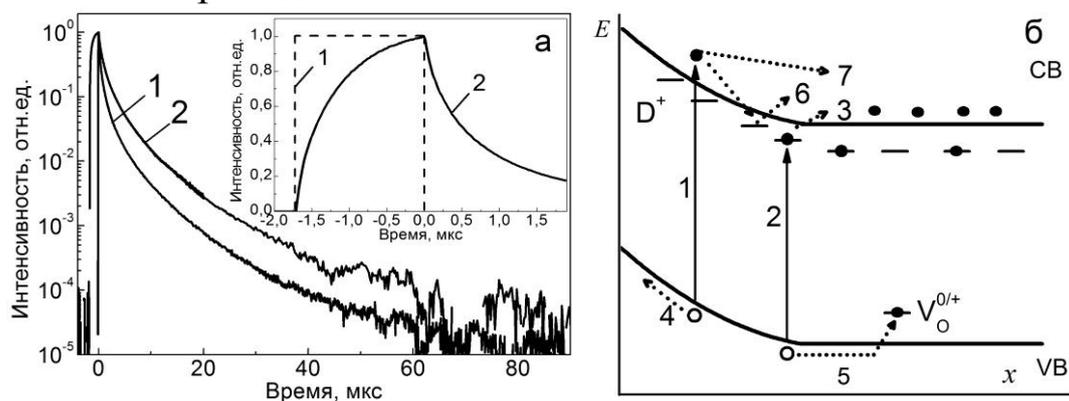


Рис. 2. (а) Кривые спада рентгенолюминесценции ZnO керамики при возбуждении прямоугольным рентгеновским импульсом длительностью (1) 100; (2) 1700 нс. На вставке: (1) форма возбуждающего рентгеновского импульса, (2) кривая рентгенолюминесценции. (б) Энергетическая диаграмма модели ЗЛ

Совпадение времен разгорания и спада люминесценции на начальном временном отрезке показывает, что большая часть носителей перед тем как попасть на центр свечения захватывается ловушками (т.е. процесс 6 намного вероятнее процесса 7).

Литература

1. Ozgur, U. A comprehensive review of ZnO materials and devices / U. Ozgur [et al.] // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 041301.
2. Родный, П.А. Оптические и люминесцентные свойства оксида цинка / П.А. Родный, И.В. Ходюк // Оптика и спектроскопия. – 2011.– Т. 111. – С. 798-808.
3. Simpson, P.J. Superfast timing performance from ZnO scintillators / P.J. Simpson [et al.] // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Research A. – 2003. – Vol. 505. – P. 82-84.
4. Neal, J.S. Evaluation of Melt-Grown, ZnO Single Crystals for Use as Alpha-Particle Detectors / Neal J.S. [et al.] // IEEE Transactions on Nuclear Science. – 2008. – Vol. 55. – P. 1397-1403.

Abstract. Luminescence properties of zinc oxide optical ceramics were studied by methods of X-ray and optical spectroscopy. It is shown that energy transfer from the grain boundary to luminescence centers in the grain core takes place.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛА НИОБАТА ЛИТИЯ

А.В. Сосунов, Р.С. Пономарев, А.Б. Волынцев

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 614990, г. Пермь, ул. Букирева 15, кафедра физики твердого тела, тел. (342)2396-410, e-mail: alexeisosunov@gmail.com

Монокристалл ниобата лития (НЛ) широко используется в качестве материала подложки для различных устройств, таких как электрооптические модуляторы [1], акустооптические фильтры, нелинейно-оптические устройства преобразования частоты, лазеры [2] и т.д. Широкое применение НЛ в оптических приложениях обусловлено набором его уникальных свойств, таких как чрезвычайно высокая температура Кюри, химическая и механическая стабильность, широкий диапазон прозрачности, высокие электрооптические коэффициенты и возможность микроструктурирования.

Важным вопросом при изготовлении оптических устройств на основе пластин НЛ является их окончательное качество поверхности, т.к. большинство структур создаётся именно в приповерхностном слое глубиной не более 10 мкм. Процесс шлифовки и полировки включает в себя различные механические и химические обработки кристалла. Авторы [3] показали, что поверхность кристаллов может иметь множество царапин и дефектов не только после механической, но даже после химической обработки. Ранее сообщалось о наличии царапин на поверхности НЛ, структурных модификаций в слое глубиной до 15 мкм [4]. Указанные структурные модификации приводят к деградации электрооптических коэффициентов при создании оптических волноводов методом протонного обмена [5].

НЛ находится в переходной зоне между мягкими и хрупкими твердыми телами по своим механическим свойствам. Из того, что было сказано ранее о введении структурных изменений после традиционной полировки пластин НЛ ясно, что он является трудным материалом для машинной обработки. Тем не менее, высокое качество поверхности (шероховатость)

приповерхностного слоя без дополнительных повреждений являются строго необходимыми для использования НЛ в высокопроизводительных, высокостабильных фотонных устройствах. Изучение механических свойств НЛ является необходимым условием для успешного изготовления и эксплуатации высокоэффективных устройств. Несмотря на всю важность механических свойств, в настоящее время доступно всего несколько публикаций по данной тематике [6-8]. В данной работе продемонстрировано существенное увеличение плотности дислокаций в приповерхностном слое пластин НЛ.

На рис. 1 представлено изображение структуры поперечного сечения образца НЛ конгруэнтного состава X-среза производства Sipat после излома, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S3400N при ускоряющем напряжении 20 кВ. Видно, что структура приповерхностного слоя (до 20 мкм) значительно отличается от структуры остального НЛ. При переходе приповерхностный слой – остальной материал имеется четкая граница.

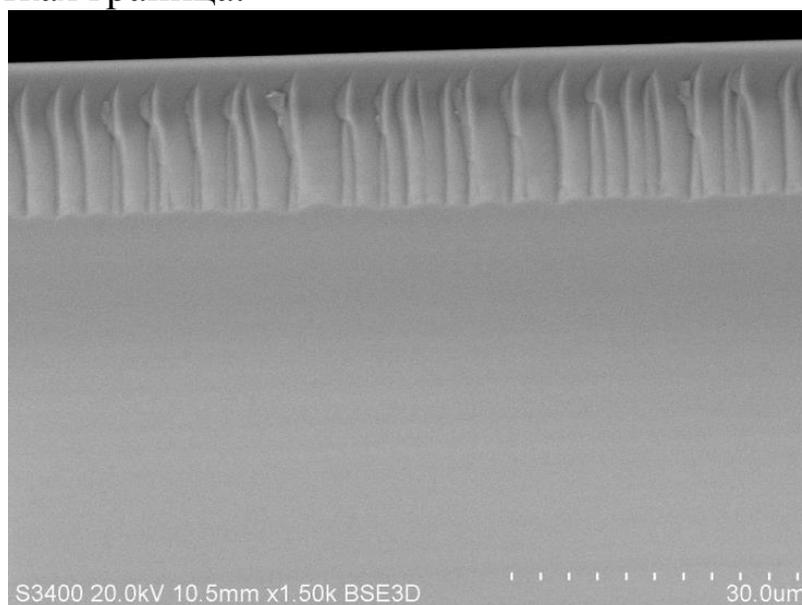


Рис. 1. Поперечное сечение НЛ после излома

Известно, что механические свойства материала зависят от плотности дислокаций. На рис. 2. представлен график зависимости глубины внедрения алмазного индентора от расстояния до границы образца при заданной нагрузке 2 мкН. В области приповерхностного слоя глубина внедрения в среднем

увеличивается в 4-5 раз по сравнению с остальным материалом. Также наблюдается четкий скачок увеличения глубины проникновения зонда на границе приповерхностный слой – остальной материал. Полученные результаты хорошо согласуются друг с другом и подтверждают существенное увеличение плотности дислокаций в приповерхностном слое НЛ после традиционной обработки.

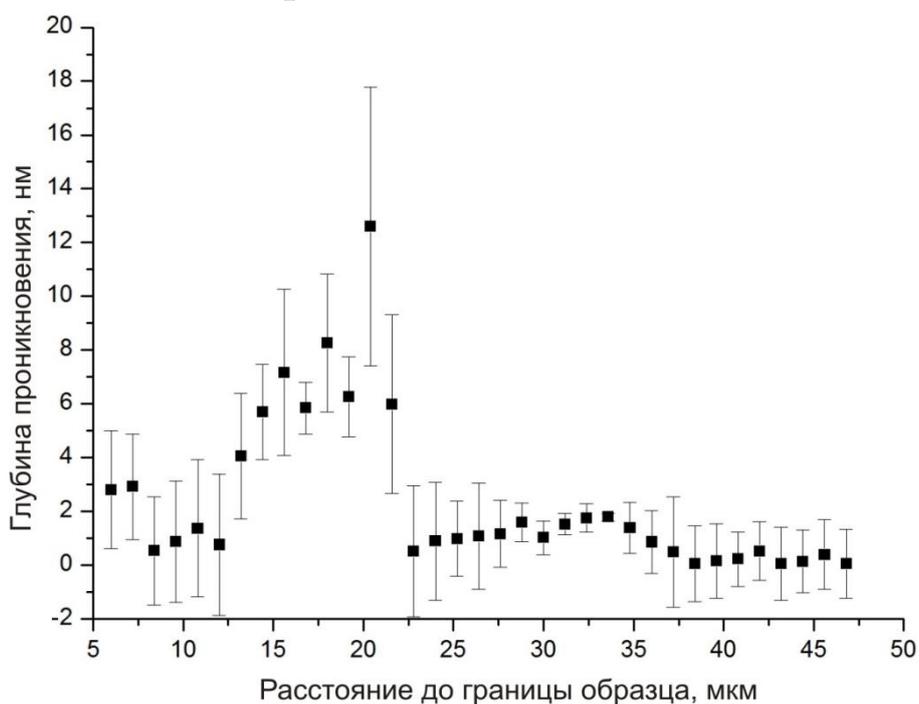


Рис. 2. Зависимость глубины проникновения индентора от расстояния до границы образца вдоль поперечного сечения, представленного на рис. 1

Таким образом, при производстве интегрально-оптических схем на базе НЛ необходимо учитывать влияние структуры приповерхностного слоя. В настоящее время нет ответа на вопросы связанные со стабильностью оптических характеристик модуляторов, дрейфом показателя преломления, как в короткий временной интервал, так и длительный, проблемы связанные с процессом протекания протонного обмена при создании оптических волноводов и т.д. Полученные результаты могут дать ответ на эти вопросы, а контроль и минимизация плотности дефектов в приповерхностной области позволит избавиться от указанных нежелательных явлений или существенно их минимизировать.

Работа выполнена в рамках проекта № 02.G25.31.0113 «Разработка базовой технологии и создание производства фотонных интегральных схем для приборов, систем и комплексов оптоэлектронного навигационного приборостроения», реализуемого АО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания» совместно с ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ

Литература

1. Wooten E., Kissa K., Yi-Yan A. A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems. *J. Sel. Top. Quant. Electron.* 2000. Vol. 6. № 1. P. 69-82
2. Arizmendi L. Photonic applications of lithium niobate crystals. *Phys. Stat. Sol.* 2004. Vol. 201. № 2. P. 253-283
3. Zhong Z. W. Recent Advanced in Polishing of Advanced Materials. *Materials Manufacturing Processing.* 2008. Vol. 23. P. 449-456
4. Galinetto P., Marinone M., Grando D., Samoggia G., Caccavale F., Morbiato A., Musolino M. Micro-Raman analysis on LiNbO₃ substrates and surfaces: Compositional homogeneity and effects of etching and polishing processes on structural properties. *Optical Laser Engineering.* 2007. Vol. 45. P. 380-384
5. Kostritskii S.M., Korkishko Y.N., Fedorov V.A., Mitrokhin V.P., Sevostyanov O.G., Chirkova I.M., Stepanenko O., De Micheli M. Subsurface disorder and electro-optical properties of proton-exchanged LiNbO₃ waveguides produced by different techniques // *J. Europ. Opt. Soc. Rap. Public.* 2014. Vol. 9. P. 14055-14059
6. Basu S., Zhou A., Barsoum W. Reversible dislocation motion under contact loading in LiNbO₃ single crystal. *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23. № 5. P. 1334-1338
7. Zhang Z., Yang S., Xu C., Bo Wang, Duan N. Deformation and stress at pop-in of lithium niobate induced by nanoindentation. *Scripta Mater.* 2014. Vol. 77. P. 56-59

8. Bhagavat S., Kao I. Nanoindentation of lithium niobate: hardness anisotropy and pop-in phenomenon. Mater. Science Engineer. A. 2005. Vol. 393. P. 327-331

Abstract. Mechanical properties were studied for the first time of the subsurface layer of a single crystal of lithium niobate congruent X-cut purchase Sipat after the fracture. Electron microscopy shows that the structure of the subsurface layer (till 20 microns) is significantly different from volume structure of lithium niobate and has a clear line. Penetration depth of diamond indenter for a given load of 2 μN along the cross section of the sample increases considerably after fracture at the line and within the subsurface layer. The results show an increase in density of dislocation in the subsurface layer.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ КРЕМНЕЗЕМА И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОМБИНИРОВАННОЕ ТУШЕНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж ВНЕШНИМИ ТЯЖЕЛЫМИ АТОМАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА

Н.С. Тихомирова^{1,2}, В.А. Слежкин^{1,2}, Н.А. Мыслицкая^{1,2}, И.Г. Самусев¹, В.В. Брюханов¹, Ю.А. Петровская¹

¹ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет им. И. Канта», 236041, Россия, г. Калининград,
ул. А. Невского, 14;

²ФГБОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет», 236000, Россия, г. Калининград, Советский пр., 1
E-mail: bellaktriss@mail.ru, тел.: 8-921-106-46-09

Эффект усиления спин-орбитального возмущения внешними и внутренними тяжелыми атомами (ВТА) исследуется давно в молекулярной спектроскопии [1-2]. В научной литературе можно заметить практическое применение эффекта ВТА при описании исследований по фотофизике молекул при создании оптических сенсоров с наночастицами (НЧ) благородных металлов [3].

В работе проведено комбинированное тушение флуоресценции молекул родамина 6Ж (Р6Ж) в водных растворах с ВТА (KI) и НЧ серебра на осушенном кремнеземе (силохром С-80) и пропитанном тонким слоем воды. С целью влияния величины слоя воды на диффузионные процессы НЧ серебра и молекул красителя Р6Ж ($C_{P6Ж} = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л) вблизи и в порах кремнезема исследован процесс диффузии НЧ серебра вблизи нанопористого кремнезема. На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость коэффициента диффузии $D(r)$ НЧ серебра ($r = 32$ нм) в воде от расстояния до пористой поверхности кремнезема.

Таким образом, вблизи поверхности кремнезема коэффициент диффузии НЧ серебра уменьшается примерно в три раза, при этом большое значение играет пористость поверхности и диффузионная кинетика уже внутри поры.

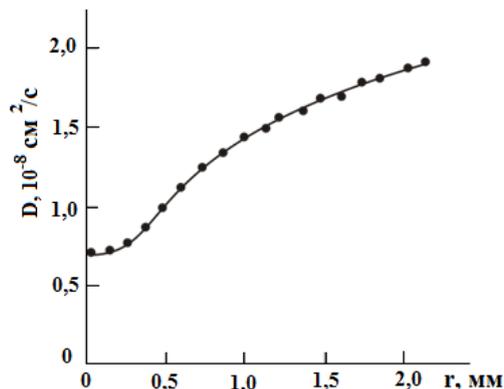


Рис.1. Зависимость коэффициента диффузии D наночастиц серебра цитратного гидрозоль ($r=32$ нм) от расстояния до пористой поверхности кремнезема С-80

В работе были проведены температурные эксперименты по исследованию динамического тушения флуоресценции молекул адсорбата Р6Ж под влиянием внешних тяжелых атомов йода (соль KI) в тонких слоях воды в условиях сорбированных на поверхности силохрома НЧ серебра с различной концентрацией. По рассчитанным константам тушения Штерна-Фольмера флуоресценции молекул Р6Ж ВТА йода вычислена энергия активации тушения флуоресценции в интервале температур $22 \div 60^\circ\text{C}$ при разных концентрациях НЧ серебра на поверхности кремнезема. На рисунке 2 представлена зависимость энергии активации динамического тушения флуоресценции молекул Р6Ж от концентрации НЧ серебра на поверхности кремнезема.

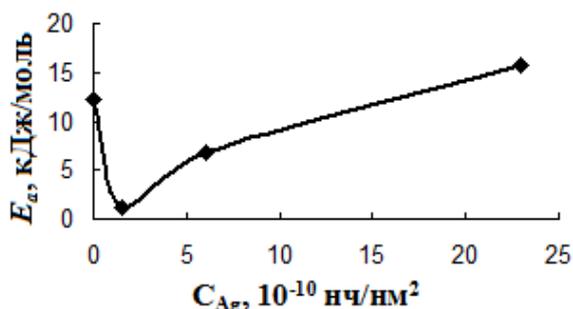


Рис.2. Изменение энергии активации E_a процессов динамического тушения флуоресценции молекул родамина Р6Ж на поверхности кремнезема анионами йода (соли KI) от концентрации НЧ серебра

Из рис. 2 видно, что с увеличением температуры в гетерогенной среде наблюдается прохождение кривой энергии

активации через минимальное значение, это связано с диффузионным торможением ВТА в порах кремнезема при образовании кластеров наночастиц серебра. При комбинированном воздействии ВТА йода с резонансно-возбужденными плазмонами в НЧ серебра и возбужденными состояниями молекул Р6Ж было установлено, что эффект плазмонного тушения флуоресценции молекул красителя примерно на порядок превосходит эффект усиления спин-орбитального возмущения при исследованных концентрациях ВТА.

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

Литература

- 1.Мак-Глинн С. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния /С.Мак-Глинн, Т. Адзуми, М. Киносита. - М.: Мир.1972.448с.
- 2.Соловьев К.Н. Внутримолекулярный эффект тяжелого атома в фотофизике органических молекул/К.Н.Соловьев, Е.А.Борисевич/УФН. 2005.Т.175. № 3.с. 247-270.
- 3.Gaponenko S.V. Introduction to Nanophotonics. Cambridge University Press. 2010.716 p.

Abstract. The quenching of fluorescence of rhodamine 6G molecules in heterogeneous system - water - silica - under the combined action of external heavy atom (KI salt) and resonantly excited plasmons in the silver nanoparticles was investigated.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И В ПЛЕНКЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**Н.С. Тихомирова¹, Н.А. Мыслицкая^{1,2},
Е.И. Константинова¹, А.Ю. Зюбин², И.Г. Самусев²,
В.В. Брюханов²**

¹ – Калининградский государственный технический университет, 236022, г. Калининград, Советский проспект, 1.

² – Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, 236041, Россия, г. Калининград, ул. Невского, 14.

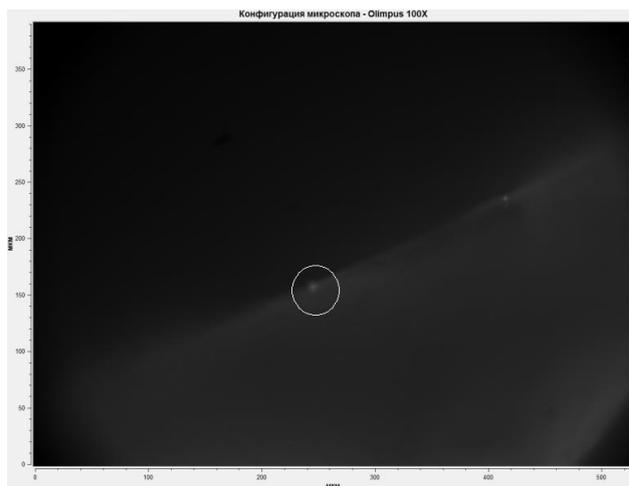
E-mail: bryukhanov_v.v@mail.ru

Механизм донорно-акцепторного взаимодействия с участием металлических, полупроводниковых, кремниевых и др. наночастиц в качестве донора или акцептора электронной энергии активно используется для сенсорных элементов в биологии и медицине. Полупроводниковые наночастицы (КТ) благодаря высокому квантовому выходу фотолюминесценции, а также широкой полосе возбуждения, позволяют эффективно передавать энергию на исследуемую молекулу или комплекс [1-3]. Использование для обнаружения молекул двух типов КТ позволит как существенно расширить спектральную область обнаружения, так и усилить сигнал от детектируемых веществ.

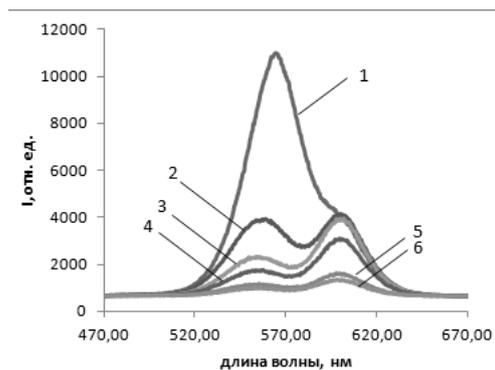
Взаимодействие между двумя типами КТ может осуществляться по безызлучательному (ферстеровскому) механизму переноса энергии [4], по фотоиндуцированному механизму переноса электрона [5] или по люминесцентно-резонансному, основанному на реабсорбции акцептором люминесценции донора энергии [6]. С целью исследования этого взаимодействия в работе изучались ассоциированные донорно-акцепторные комплексы КТ на поверхности кремнезема (силикагель С-80) и в пленке полиметилметакрилата.

В качестве донора электронной энергии на поверхности кремнезема были выбраны КТ типа CdSe/CdS/ZnS ($\lambda_{\text{люм}}=580$ нм, диаметр ядра CdSe 3,5 нм, производитель: QD Light, Дубна,

Россия), в качестве акцептора - КТ типа CdSe/ZnS ($\lambda_{\text{ЛЮМ}}=610$ нм, диаметр ядра CdSe 4,8 нм, NFM Ltd, Беларусь). В пленке полиметилметакрилата 2 вида КТ типа CdZnSeS/ZnS с максимумами люминесценции на длинах волн $\lambda_{\text{ЛЮМ}}=400$ нм (донор) и $\lambda_{\text{ЛЮМ}}=550$ нм (акцептор). Концентрации донора и акцептора на поверхности кремнезема составила $C_{\text{д}}=10^{-3}$ нм⁻² и $C_{\text{а}}=1,67 \cdot 10^{-6}$ нм⁻²; в пленке - $C_{\text{д}}=1,2 \cdot 10^{-3}$ М и $C_{\text{а}}=0,8 \cdot 10^{-4}$ М.



(а)



(б)

Рис. 1. Фотография донорно-акцепторного комплекса квантовых точек, адсорбированных на поверхность силикогеля С-80 (а), и его фотолюминесценция в зависимости от расстояния от центра системы: 1 - в центре комплекса (белый круг), 2 - на расстоянии 10 мкм, 3 - на расстоянии 30 мкм, 4 - на расстоянии 50 мкм, 5 - на расстоянии 100 мкм, 6 - на расстоянии 150 мкм. Длина волны возбуждения $\lambda=473$ нм (мощность излучения 50 мВт)

С помощью люминесцентного микроскопа Olympus M319/12-OG модели VX43F были обнаружены отдельные комплексы КТ-донора размером 1 мкм² (рис. 1а). Далее, образцы с абсорбированными на поверхность кремнезема двумя видами КТ были исследованы на установке Centaur U при возбуждении твердотельным лазером с диодной накачкой DPSS. В спектрах люминесценции в различных точках при удалении от светящегося комплекса, было обнаружено общее ослабление интенсивности свечения, причем на расстояниях от 10 мкм проявился максимум свечения акцептора, а от 30 до 150 мкм

(кривые 3-6) изменялось соотношение интенсивностей донора и акцептора в сторону увеличения свечения акцептора (рис. 1б). Наблюдаемый эффект связан с неравномерным распределением КТ на поверхности. Несмотря на то, что концентрация донора мала, а его люминесценция наблюдается на больших расстояниях от оптически различимого люминесцирующего комплекса, можно предположить, что на фоне равномерного распределения по поверхности в некоторых местах образуются достаточно крупные ассоциаты.

Аналогичные комплексы были обнаружены и в полимерной матрице. В пленке полиметилметакрилата методами микрорамановской спектроскопии был исследован сигнал фотолюминесценции донорно-акцепторного комплекса КТ в диапазоне от 1 до 9 мкм от его границы (рис. 2). При расстоянии от 1 до 6 мкм (кривые 1-4) наблюдалось ослабление интенсивности фотолюминесценции донора и акцептора. На расстоянии 7 мкм (кривая 5) при неизменной интенсивности фотолюминесценции донора было обнаружено увеличение люминесценции акцептора.

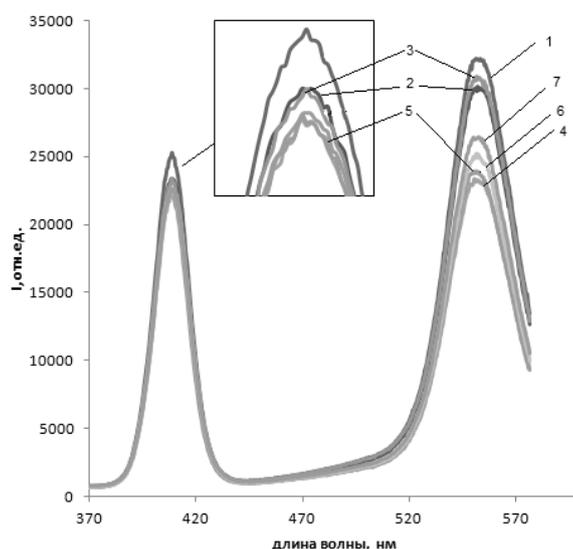


Рис. 2. Фотолюминесценция донорно-акцепторного комплекса в пленке полиметилметакрилата при различном расстоянии донора возбуждения: 1 – на границе комплекса, 2 – на 1 мкм, 3 – на 2 мкм, 4 – на 6 мкм, 5 – на 7 мкм, 6 – на 8 мкм, 7 – на 9 мкм. Длина волны возбуждения $\lambda=355$ нм (мощность излучения 30 мВт).

Влияние коллективных колебаний донора и акцептора в самом комплексе было оценено по интенсивности сигнала комбинационного рассеяния. В спектрах были обнаружены колебательные пики на 200 см^{-1} , 630 см^{-1} , 800 см^{-1} и 1100 см^{-1} , относящиеся к колебаниям оптических фононов CdS, CdSe, ZnS [7].

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

Литература

1. Z. Li, Y. Wang, G. Zhang, W. Xu, Y. Han. Chemiluminescence resonance energy transfer in the luminal-CdTe quantum dots conjugates *Journal of luminescence* 130 (2010) 995-999
2. А. О. Орлова, В.Г. Маслов, И.Е. Скалецкая, А.В. Баранов Перенос энергии в ассоциатах полупроводниковых квантовых точек с молекулами тетрапиридинпорфиразина *Оптика и спектроскопия* (2006) 101 4 616-623
3. Y.Li, M. Miao, M.Q. Yang, Y.X. Wu, C.Q. Yan Chin. DNA detection based on Mn-doped ZnS quantum dots/methylene blue nanohybrides *Chem. Lett.* (2016) 27 5 773-778
4. M. Idowu, T. Nyokong. Interaction of water-soluble CdTe quantum dos with octacarboxy metallophthalocyanines:A photophysical and photochemical study. *J. Lumin.* 129 (2009) 356
5. A. Rakovich, D. Savateeva, T. Rakovich, J.F. Donegan, Y.P. Rakovich, V. Kelly, V. Lesnyak, A. Eychmuller, CdTe Quantum dot/dye hybrid system as photosensitizer for photodynamic therapy. *Nanoscale Res. Lett.* 5 (2010) 753
6. M. Nyk, K. Palewska, L. Kepinski, K.A. Wilk, W. Streck, M. Samoc. Fluorescence resonance energy transfer in a non-conjugated system of CdSe quantum dots/zink-phthalocyanine. *J. Lumin.* 130 (2010) 2487
7. E. Sheremet, A.G. Milekhin, R. D. Rodriguez, T. Weiss, M. Nesterov, E. E. Rodyakina, O. D. Gordan, L. L. Sheshnokova, T.A. Duba, V. A. Gridchin, V. M. Dzhagan, M. Hietschold, D. R. Zahn. Surface- and tip-enhanced resonant Raman scattering from CdSe nanocrystals *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 21198-21203

Abstract. Optical study of donor-acceptor interaction of associate pairs for quantum dots on the surface of silica and in the polymethylmethacrylate film was performed. The associates of the quantum dots complexes for donor and acceptor were revealed. The dependence of the quantum dots complex photoluminescence on the distance from its centers were revealed by using microraman spectroscopy technique. In the spectra of Raman scattering light measured in the range of 0-1500 cm^{-1} vibrational peaks at the 200 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 800 cm^{-1} and 1000 cm^{-1} were detected.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ ПРОФИЛИРОВАННОГО КРЕМНИЯ ДИЭЛЬКОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.Н. Тумаев, С.А. Онищук

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

Профилированный кремний, выращенный по способу Степанова, япяется разновидностью поликристаллического кремния. Он применяется в качестве подложки для изготовления солнечных элементов (СЭ) в батареях наземного преобразования солнечной энергии. Но поликристаллическая структура такого материала обладает большим количеством структурных дефектов, гораздо большимЮ чем у монокристаллического кремния солнечного качества. Это приводит к снижению эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

На величину к.п.д. готового солнечного элемента оказывают влияние электрофизические и механические параметры материала подложки, среди которых можно назвать время жизни неосновных носителей заряда, плотность дислокаций, наличие внутренних упругих напряжений, наличие микротрещин и др. Структурное совершенство материала определяет качество планарного *p-n*-перехода, что в свою очередь сказывается на характеристике солнечного элемента.

Наличие микротрещин приводит к возникновению в процессе технологического производства протяженных высокопроводных областей, шунтирующих *p-n*-переход, а в определенных случаях и к разрушению подложки. Высокие плотности дислокаций в поликристаллическом кремнии ($10^5 - 10^6$ см⁻²) также оказывают влияние на электрофизические параметры солнечных элементов. Наличие внутренних упругих напряжений оказывает влияние на возникновение дефектов и может привести к развитию микротрещин в процессе изготовления солнечных элементов. Концентрация примеси с глубокими уровнями влияет на время жизни неосновных носителей заряда, которое является определяющим параметром подложки.

Для исследования дефектности материала необходимы неразрушающие методы исследования подложек, к которым относятся емкостные, позволяющие получить информацию о материале, не изменяя его свойства.

Исследование процессов поляризации полупроводников во внешнем зондирующем электрическом поле в сочетании с силовыми физическими полями позволяет определить ряд важных электрофизических параметров: скорость поверхностной рекомбинации, времена жизни носителей заряда проводимость, подвижность носителей и т.д.[1, 2].

Измеритель диэлектрических свойств, приведенный выше, может применяться для исследования релаксации физических характеристик поликристаллов во внешних физических полях.

Целью данной работы являлось исследование образцов профилированного кремния в виде тонких пластин с помощью частотной и температурной зависимостей их комплексной диэлектрической проницаемости (КДП).

Для исследований был использован автоматический измеритель изменения компонент КДП – диэлькометр. В основу работы устройства положен резонансный метод измерений, который позволяет измерять добротность колебательного контура, представляющего собой конденсатор с образцом, с помощью измерителей добротности - куметров. Диэлектрические потери в образце уменьшают добротность контура куметра, а резонансная частота контура уменьшается при подключении образца.

Величина комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' + \varepsilon''$ позволяет судить о неоднородностях объекта и их структуре. Для неоднородных материалов при их интегральной оценке применяют понятие эффективной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{эфф}^*$, характеризующей совокупный вклад всех неоднородностей в результирующую поляризацию P и являющейся частотнозависимой величиной.

Одними из характерных свойств электрической поляризации является ее релаксационный характер, проявляющийся после наложения электрического поля. Основной рассматриваемой характеристикой является время релаксации $\tau = \omega_0^{-1}$, где ω_0 -

частота максимума фактора потерь ε'' . Поведение обоих компонент $\varepsilon_{\text{эфф}}^*$ в области частот, включавших ω_0 , заметно отличается одно от другого. Действительная часть ε' , являющаяся собственно диэлектрической проницаемостью, быстро убывает с повышением частоты, что легко понять из следующих соображений.

Наиболее общее выражение для диэлектрической проницаемости, согласующееся с принципом причинности, для сред без пространственной дисперсии имеет следующий вид [3, 4]:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \int_0^{\infty} k(t) e^{i\omega t} dt, \quad (1)$$

где $k(t)$ – обобщенная восприимчивость (отклик конденсированной среды на падающую электромагнитную волну), равная нулю при $t < 0$. Считая обобщенную восприимчивость ограниченной величиной, находим в пределе больших t :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \int_0^{\infty} \kappa(t) e^{i\omega t} dt = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\kappa(0)}{i\omega} = 0,$$

откуда и следует убывание $\varepsilon'(\omega)$ при $\omega \rightarrow \infty$.

Мнимая ε'' , характеризующая диэлектрические потери, ведет себя немонотонно. Известно, что для таких механизмов поляризации

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (2)$$

где ΔE – энергия активации. Простейшая модель релаксирующей среды [1а] дает следующую зависимость $\varepsilon''(\omega)$

$$\varepsilon''(\omega) = 1 + \mu \frac{\omega^2}{1/\tau^2 + \omega^2}, \quad (3)$$

где зависимость $\tau(T)$ дается формулой (2), и в качестве оценки для величины τ_0^{-1} можно взять частоту максимума фактора потерь ω_0 , $\mu = \frac{c_{\infty}^2}{c_0^2} - 1$, и через c_0 , c_{∞} обозначены скорость звука в начальный момент времени и при $t \rightarrow \infty$.

Ход температурной зависимости $\varepsilon''(T)$, приведенный ниже в

статье, недостаточно хорошо согласуется с равенством (1), поэтому на наш взгляд, при обработке экспериментальных данных следует использовать модель релаксирующей среды с несколькими временами релаксации $\tau_s = \tau_{s0} \exp\left(\frac{\Delta E_s}{kT}\right)$. Основанием

для такой записи является наличие целого ряда различных типов дефектов в кремнии [5,6]. В этом случае формулу, обобщающую (3) можно записать по аналогии с формулой Селмейера для вещественной части диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon''(\omega) = 1 + \mu \sum_s A_s \frac{\omega^2}{1/\tau_s^2 + \omega^2}, \quad (4)$$

где $0 < A_s < 1$ – доля дефектов s -го типа, $\sum_s A_s = 1$.

Обработка температурных зависимостей $\varepsilon''(\omega)$ позволяет определить как относительное содержание дефектов различных типов A_s , так и соответствующие энергии активации ΔE_s , параметр μ , содержащий скорость c_0 , экспериментальное определение которой является затруднительным, является подгоночным параметром [7].

Указанные особенности позволяют выявлять релаксационные процессы, не применяя частотнозависимые измерения $\varepsilon_{\text{эфф}}^*$ в области дисперсии $\varepsilon'_{\text{эфф}}$. Изменяя температуру T , при фиксированной частоте можно получить зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$, морфологически сходные с зависимостями $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$.

Температуры соответствующих перегибов и максимумов зависят от частоты. Такой подход упрощает методику исследования, так как панорамно-частотное измерение ε^* в автоматизированном режиме за достаточно короткий промежуток времени является сложной задачей, в то время, как существуют доступные чувствительные измерители ε' и ε'' для фиксированных частот.

Изменение температуры неоднородных образцов сопровождается двумя основными (кроме рассмотренного выше) механизмами изменения ε^* : изменением ее действительной части ε' и мнимой части $i\varepsilon''$ за счет изменения концентрации носителей и монотонным их изменением из-за фазовых переходов. Отличить два последних механизма от рассмотренного выше

можно по характеру зависимости $\varepsilon^*(T)$ при различных частотах. Для двух последних механизмов характерна незначительная зависимость $\varepsilon^*(T)$ от частоты поля, в отличие от релаксационного механизма, рассмотренного выше.

Величина $\varepsilon' = (C_1 - C_2)/C_0$, а $\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta$. Таким образом

$$\varepsilon'' = \frac{C_1(Q_1 - Q_2)}{C_0 Q_1 Q_2}$$

где C_1 , C_2 , Q_1 , Q_2 - значения резонансной емкости контура и его добротность при отсутствии образца и с его подключением соответственно, C_0 - емкость незаполненной ячейки.

Коэффициент преобразования "емкость - напряжение" составляет 10 В/пФ и для внешнего вольтметра с чувствительностью 10 мВ получаем чувствительность к изменениям емкости 10^{-3} пФ.

Для исследования поликристаллических структур применялось несколько типов конденсаторных ячеек. Ячейка планарного типа позволяла получить две составляющие поля - нормальную и тангенциальную. Нормальная составляющая электрического поля позволяет зондировать поверхностные обедненные слои, морфология которых определяется структурными дефектами поверхности. Тангенциальная составляющая пересекает границы блоков и исследует вклад поляризации на этих границах. Ячейка типа "сэндвич" создает только нормаль к поверхности поля, но при этом напряженность его выше, что повышает чувствительность устройства.

Для контроля температуры применялась медь-константановая термопара, расположенная на поверхности ячейки в области электрода, подключенного к нулевому потенциала измерителя. Нагрев осуществлялся лампой накаливания, расположенной над образцом.

Исследовались подложки из профилированного кремния размером 30x60 мм и толщиной около 400 мкм, вырезанные лазером из различных участков профиля в виде шестигранной трубы.

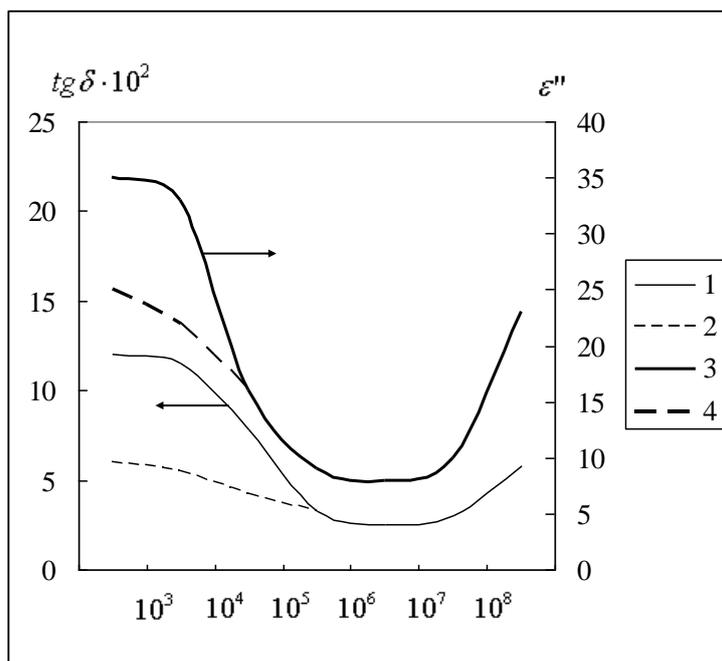


Рис.1. Частотная зависимость компонент КДП образца, содержащего поверхностный окисный слой (сплошная кривая), и без него (штриховая кривая)

Были исследованы частотные зависимости емкости и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ образцов, содержащих окисную пленку и без нее. Результаты показаны на рис.1. Как видно из рисунка, частотная зависимость характеризуется двумя полосами поглощения, одна из которых оканчивается в области 10^5 Гц, а вторая начинается после 10^7 Гц. Удаление окисного слоя заметно уменьшает низкочастотную полосу и мало изменяет высокочастотную. Диэлектрические потери в низкочастотной части вызваны так называемыми медленными уровнями, глубина залегания которых соизмерима с шириной запрещенной зоны. Поглощение на высоких частотах объясняется наличием «быстрых» центров, расположенных в приповерхностной области полупроводника и имеющих хороший электрический контакт с его объемом. Таким образом, целесообразно выбрать для исследования температурных зависимостей частоту 10^6 Гц, так как она находится вне зоны дисперсионных областей обоих типов релаксации.

При исследовании образцов были установлены следующие закономерности:

1. температурный коэффициент диэлектрической проницаемости

(ТК ϵ) и емкости (ТКЕ) зависят от направления поля относительно границ блоков,

2. величина ТКЕ для внутренней и внешней сторон различна.

Температурная зависимость ТК ϵ может иметь немонотонный характер.

На рисунках 2-4 показаны характерные формы зависимости изменения $\frac{\Delta\epsilon'}{\epsilon'}$ (Т) диэлектрической проницаемости с температурой для различных образцов. Для объяснения температурного изменения эффективной диэлектрической проницаемости предлагается следующая модель. Блоки поликристалла эквивалентны резисторам, зашунтированным их геометрической емкостью, границы блоков эквивалентны конденсаторам, зашунтированным межблочной проводимостью. Межблочная проводимость вызвана термоэлектронной эмиссией и туннелированием носителей заряда через тонкую диэлектрическую пленку. В связи с этим нагрев материала вызывает как увеличение проводимости блоков, так и активный эмиссионный ток между блоками. Если межблочная проводимость мала, то при увеличении проводимости блоков импеданс системы носит емкостной характер, т.е. возрастает $\epsilon^*(T)$. Если же туннельные и эмиссионные токи, совпадающие по фазе с приложенным напряжением значительны, то при нагревании импеданс приобретает активный характер, т.е. ϵ' уменьшается. Перегиб характеристики $\epsilon'(T)$ означает конкуренцию двух механизмов. По-видимому, отрицательный ТКЕ означает наличие мелких ионизированных центров, увеличивающих проводимость. Другая причина увеличения может быть связана с уменьшением дебаевской длины экранирования при увеличении проводимости с температурой. Кроме того, наличие механических напряжений на межблочных границах приводит к появлению градиента диэлектрической проницаемости, а это в свою очередь обеспечивает возникновение связанного объемного заряда при наложении поля.

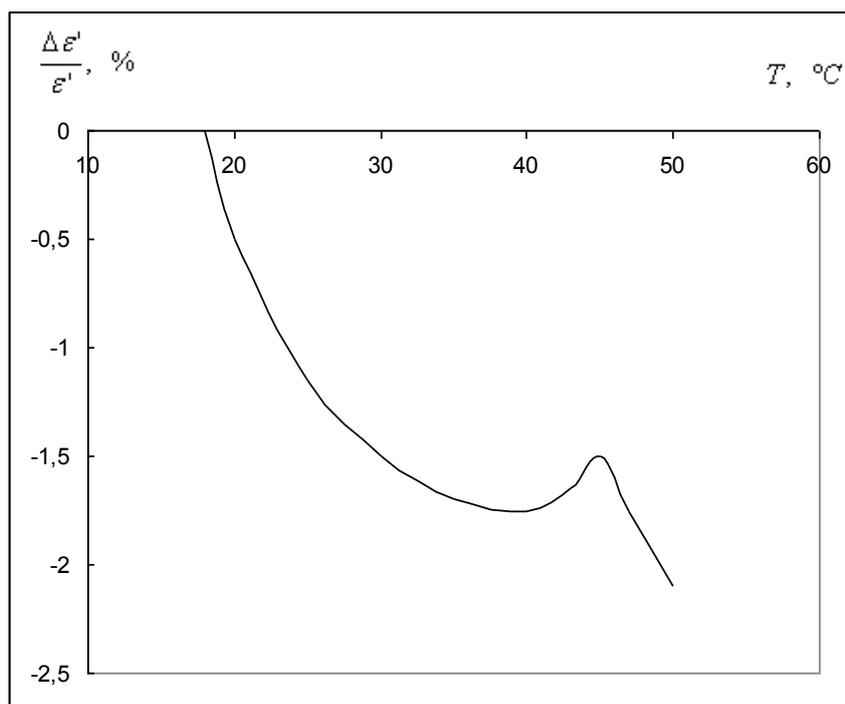


Рис. 2. Температурная зависимость изменения образца поли-Si, содержащего блок и двойниковые участки

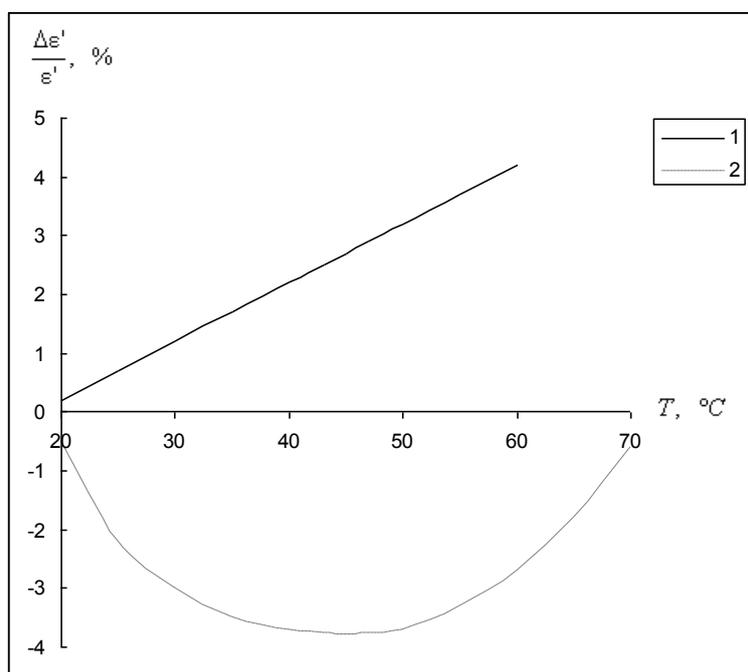


Рис. 3. Температурная зависимость относительного изменения образца поли-Si, подвергнутого отжигу: 1 - поле направлено поперек направления роста, 2 - вдоль роста

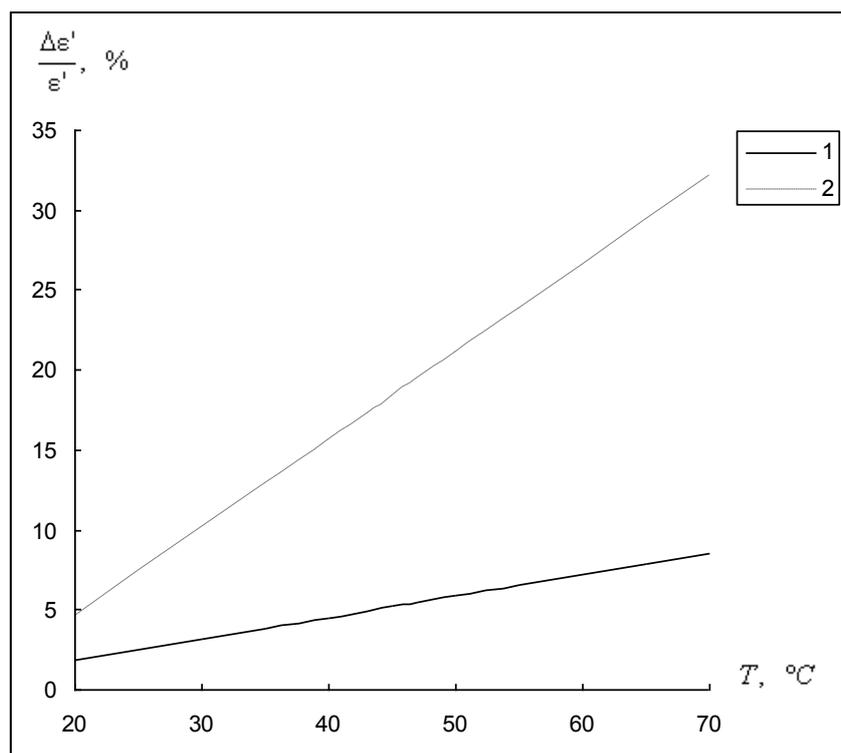


Рис. 4. Температурная зависимость относительного изменения $\frac{\Delta \varepsilon'}{\varepsilon'}$, % образца поли-Si с преобладающими двойниковыми участками, подвергнутого отжигу: 1 - поле направлено поперек направления роста, 2 - вдоль роста

Литература

1. Ахманаев В.Б., Лисюк Ю.В. и др. Измерение скорости поверхности рекомбинации и времени жизни носителей заряда в полупроводниках бесконтактным СВЧ-резонаторным методом. Изв.вузов. Физика, 1983. №5. С.79.
2. Ахманаев В.Б., Детинко М.Б. и др. Неразрушающие бесконтактные резонаторные методы локального контроля электрофизических параметров полупроводниковых материалов. Дефектоскопия. 1986. №1. С.23.
3. М.Б.Виноградова, О.В.Руденко, А.П.Сухоруков, Теория волн. М.: «Наука», 1979, 383 с.
4. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М.: «Наука», 1982, 620 с.
5. Pagava T., Chkhartishvili L., Maisuradze N. Concentration of radiation defects with almost isoenergetical levels in silicon. Radiation

Effects & Defects in Solids, 2006. Vol.161. No 12. P.709-713.

6. Пагава Т.А., Башелейшвили З.В. Энергия миграций вакансий в кристаллах кремния *p*-типа. ФТП, 2003. Т.37. В.9. С.1058-1061.

7. Василенко Н.Д., Городниченко О.К., Грек И.О., Кринкер М.С., Онищук С.А. Определение структурного совершенства профилированного кремния по термодиэлектрическим характеристикам. Материалы Всесоюзного совещания по получению профилированных кристаллов и изделий способом Степанова и их применению в народном хозяйстве. Ленинград, 1989.С.205-208.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МУЛЬТИФЕРРОИКА $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$

Е.П. Чукалина¹, Д.А. Ерофеев^{1,2}

¹ *Институт спектроскопии Российской Академии Наук,
108840 г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5*

² *Московский Физико-Технический Институт, 141701,
Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок,
д.9*

echukalina@isan.troitsk.ru

Тригональные бораты $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$), имеющие структуру хантита с пространственной группой симметрии $R32$, отнесены к классу мультиферроиков. Мультиферроики — это соединения, в которых сосуществуют хотя бы два из трех параметров порядка (магнитный, электрический и упругий). Поиск новых соединений среди мультиферроиков важен для возможных применений в спинтронике и оптоэлектронике. Интерес с точки зрения магнетизма представляют квазиодномерный характер подсистемы ионов железа Fe^{3+} и наличие взаимодействующих d и f магнитных подсистем. R-Fe обмен играет важную роль в формировании магнитных и магнитоэлектрических (МЭ) свойств соединений $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Изучение МЭ свойств монокристаллов $\text{RFe}_3(\text{VO}_3)_4$ выявило, что в легкоосных редкоземельных (РЗ) ферроборатах ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Dy}$) величины магнитоиндуцированной электрической поляризации не превышают десятка мкКл/м^2 [1], в то время как в легкоплоскостных ферроборатах неодима и самария они достигают рекордных для ферроборатов величин: 400 мкКл/м^2 в $\text{NdFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [2] и 500 мкКл/м^2 в $\text{SmFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [3]. Ожидался значительный МЭ эффект и в легкоплоскостных ферроборатах $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ и $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$. Однако значение индуцированной электрической поляризации в магнитных полях более 100 кЭ для $\text{HoFe}_3(\text{VO}_3)_4$ составляет $200 - 300 \text{ мкКл/м}^2$ [4] и очень мало для $\text{ErFe}_3(\text{VO}_3)_4$ [1]. В работе [4] авторы отметили существенную зависимость МЭ эффектов от электронной структуры РЗ ионов в ферроборатах. Интересно, что в изоструктурных соединениях с немагнитным ионом алюминия в случае $\text{HoAl}_3(\text{VO}_3)_4$

зарегистрирована рекордная для мультиферроиков величина индуцированной электрической поляризации: 3600 мкКл/м^2 в поле 70 кЭ при температуре 3 К , в то время как для $\text{ErAl}_3(\text{BO}_3)_4$ значение электрической поляризации существенно меньше: 140 мкКл/м^2 [5]. Авторы работы [5], исследовав ряд соединений $\text{RAl}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), сделали вывод, что электрическая поляризация уменьшается при возрастании магнитной анизотропии РЗ иона. Аналогичная тенденция наблюдается и для соединений $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm-Er}$) [1-4]. Сильные анизотропные свойства иона Er^{3+} проявляются в ферробате $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ на температурных зависимостях магнитной восприимчивости ($\chi_{\perp} > \chi_{\parallel}$) и намагниченности [1]. Таким образом, для понимания механизмов МЭ эффектов в РЗ ферроборатах оказывается крайне важным знание электронной структуры уровней и анизотропных свойств РЗ иона. Эти данные можно получить из полного спектроскопического исследования $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в парамагнитном и магнитоупорядоченном состоянии, которое до сих пор не было проведено.

Наличие структурного фазового перехода в низкосимметричную структурную фазу P3_121 было установлено в исследованиях спектров комбинационного рассеяния света для монокристаллов $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ при $T_c = 340 \text{ К}$ [6]. Спектроскопическое исследование монокристаллов $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ в ионах Er^{3+} выявило магнитное упорядочение, как фазовый переход II рода, в легкоплоскостную магнитную структуру при $T_N = 39 \text{ К}$ [7]. Данные экспериментов по рассеянию нейтронов на порошках [8] подтвердили результаты работы [7]. Недавнее измерение теплоемкости [9] выявило гистерезис при структурном фазовом переходе: $T_c = 439 \text{ К}$ при нагревании кристалла $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $T_c = 433 \text{ К}$ при охлаждении.

Монокристаллы $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ были выращены раствор-расплавным методом на основе тримолибдата висмута. Выращенные монокристаллы хорошего оптического качества с размерами порядка $2 \times 2 \times 1 \text{ мм}^3$ были сориентированы по габитусу и поляризационным методом. Из кристаллов были вырезаны и отполированы ориентированные пластинки толщины 0.15 мм . Спектры пропускания были зарегистрированы на фурье-

спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR в спектральной области $800\text{--}23000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением до 0.1 см^{-1} . 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 содержала ось c ($\mathbf{k}\perp c$), в двух возможных конфигурациях: $\mathbf{E}\parallel c$ — π -поляризация, и $\mathbf{E}\perp c$ — σ -поляризация. Образец находился в криостате замкнутого цикла Cryomech ST403 при температурах от 5 до 300 К. Нагревание образца выше комнатной температуры до 450 К осуществлялось в непрерывном режиме с помощью специальной нагревательной приставки 2216e фирмы Bruker. Температура стабилизировалась с помощью термоконтроллера Scientific Instruments 9700 с точностью ± 0.05 К при температурах ниже 70 К, ± 0.1 К в области температур 70–300 К и ± 0.5 К при температурах выше комнатной.

В высокотемпературной фазе $R32$ кристаллическое поле D_3 симметрии расщепляет мультиплеты свободного иона Er^{3+} , имеющего $4f^{11}$ электронную конфигурацию, на $(2J+1)/2$ штарковских подуровней (J соответствует общему угловому моменту). Каждый из штарковских подуровней является крамерсовским дублетом Γ_4 или Γ_{56} . При структурном фазовом переходе $R32 \rightarrow P3_121$ симметрия позиции иона Er^{3+} понижается и волновые функции крамерсовских дублетов описываются неприводимым представлением Γ_{34} точечной группы симметрии C_2 . В силу значительного уширения спектральных линий в области $f \rightarrow f$ переходов в ионах Er^{3+} при температурах выше комнатной, структурный фазовый переход был зарегистрирован из анализа температурного поведения новой фононной моды 976 см^{-1} , появляющаяся ниже T_c в ИК спектрах [6], — это мода E , соответствующая внутренним колебаниям ν_4 VO_3 групп, в которых наблюдаются наибольшие смещения атомов при структурном фазовом переходе. Значение $T_c = 431 \pm 1$ К получено из температурной зависимости интенсивности этой моды. Разница в значениях T_c в работе [6] обусловлена, по видимому, разным количеством примесей висмут и молибдена, входящих в процессе роста в кристалл из флюса $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$.

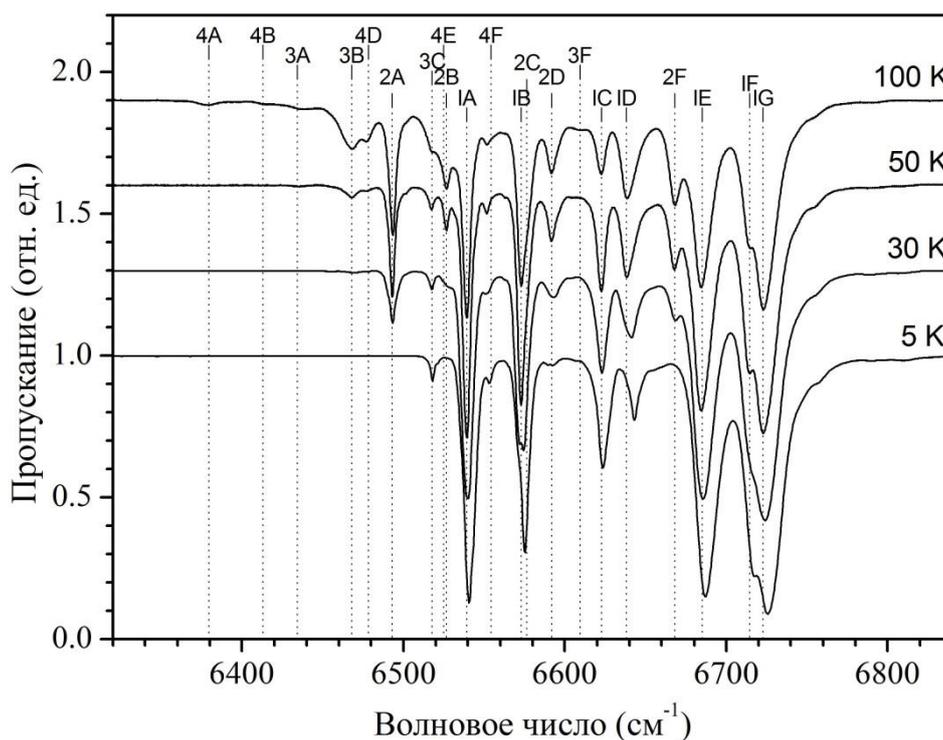


Рис. 1. Спектры пропускания монокристаллов $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ в области перехода ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ в ионе Er^{3+} в α -поляризации при разных температурах.

Рассмотрим подробнее температурное изменение характеристик спектральных линий. На Рисунке 1 приведены спектры пропускания в α -поляризации в области перехода со штарковских уровней основного мультиплета ${}^4\text{I}_{15/2}$, обозначенных цифрами (1, 2, 3 и т.п.), на штарковские уровни первого возбужденного мультиплета ${}^4\text{I}_{13/2}$ иона Er^{3+} , обозначенных большими латинскими буквами (A, B, C и т.п.), при температурах выше и ниже температуры магнитного фазового перехода. Спектральные линии при понижении температуры сужаются. Интенсивность линий, соответствующих переходам из основного состояния, растет при понижении температуры, а интенсивность линий, которые соответствуют переходам с возбужденных штарковских уровней основного мультиплета ${}^4\text{I}_{15/2}$, уменьшается в соответствии с законом распределения населенностей Больцмана. Таким образом, в спектральной области, соответствующей переходу ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ при достаточно низкой температуре наблюдается, как и должно быть, 7 линий (Рис. 1). Следует заметить, что все электро- и магнитодипольные

переходы в кристаллическом поле C_2 симметрии становятся разрешены. Однако, в силу того, что структурные искажения ближайшего окружения РЗ иона при структурном переходе незначительны, сохраняется поляризационная зависимость интенсивности спектральных линий. Совпадение спектров в α - и π -поляризации свидетельствует о том, что переход ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, разрешенный в свободном ионе как магнитодипольный, и в кристаллическом поле $ErFe_3(VO_3)_4$ содержит существенный магнитодипольный вклад. В области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ у всех основных спектральных линий близкие α - и σ -поляризации. Следовательно, соответствующие переходы имеют электродипольную природу. Анализ температурных зависимостей спектров поглощения поляризованного излучения позволил провести точную идентификацию штарковских уровней основного ${}^4I_{15/2}$ и 9 возбужденных мультиплетов ${}^4I_{13/2,11/2,9/2}$, ${}^4S_{3/2}$, ${}^2H_{11/2}$, ${}^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2}$ иона Er^{3+} в парамагнитном состоянии $ErFe_3(VO_3)_4$. Получены следующие значения энергий штарковских подуровней основного мультиплета для иона Er^{3+} в $ErFe_3(VO_3)_4$: 0, 46, 105, 160, 194, 244, 279, 296 cm^{-1} . Эти данные востребованы для интерпретации магнитных и термодинамических свойств $ErFe_3(VO_3)_4$. Появляющееся при магнитном фазовом переходе ($T_N=39$ К) внутреннее магнитное поле вызывает расщепление крамерсовских дублетов на два подуровня, а спектральных линий, соответствующих переходам между ними, на четыре компоненты. Зная значение обменного расщепления основного состояния $\Delta_0(5$ К) = 6.5 cm^{-1} , определенное из температурной зависимости линии IV в области перехода ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$, можно получить величины обменных расщеплений крамерсовских дублетов возбужденных мультиплетов иона Er^{3+} в $ErFe_3(VO_3)_4$. Полученные спектроскопические данные являются хорошей базой для проведения в дальнейшем расчета по теории кристаллического поля и расчета параметров обменных взаимодействий, что, безусловно, важно для объяснения магнитных и МЭ свойств мультиферроика $ErFe_3(VO_3)_4$.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 14-12-01033).

Литература

1. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камиллов К.И., Иванов В.Ю., Мухин А.А., Звездин А.К., Кузьменко А.М., Безматерных Л.Н., Гудим И.А., Темеров В.Л. // *Физика низких температур*. 2010. Т.3 6. № 6. С. 640.
2. Звездин А.К., Воробьев Г.П., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Безматерных Л.Н., Кувардин А.В., Попова Е.А. // *Письма в ЖЭТФ*. 2006. Т. 83. № 11. С. 600.
3. Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Звездин А.К., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Гудим И.А. // *ЖЭТФ*. 2010. Т. 138. № 2 (8). С. 226.
4. Кадомцева А.М., Воробьев Г.П., Попов Ю.Ф., Пятаков А.П., Мухин А.А., Иванов В.Ю., Звездин А.К., Гудим И.А., Темеров В.Л., Безматерных Л.Н. // *ЖЭТФ*. 2012. Т. 141. № 5. С. 930.
5. K.-C. Liang, R. P. Chaudhury, B. Lorenz, Y. Y. Sun, L. N. Bezmaternykh, I. A. Gudim, V. L. Temerov, and C. W. Chu // *J.Physics: Conf.Series*. 2012. V. 400. P. 032046.
6. D. Fausti, A. Nugroho, P. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, L.N. Bezmaternykh // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. P. 024403.
7. M.N. Popova, E.P. Chukalina, T.N. Stanislavchuk, L.N. Bezmaternykh // *JMMM*. 2006. V. 300. P. e440.
8. C. Ritter, A. Pankrats, G. Petrakovskii, V. Temerov, I. Gudim, R. Szymczak // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2010. V. 22. P. 206002.
9. A.V. Malakhovskii, A.L. Sukhachev, V.V. Sokolov, T.V. Kutsak, V.S. Bondarev, I.A. Gudim // *JMMM*. 2006. V. 384. P. 255.

Abstract. The optical spectra of oriented $\text{ErFe}_3(\text{BO}_3)_4$ multiferroic single crystals are studied by high-resolution Fourier transform spectroscopy at temperatures of 5–450 K in the spectral range 800–23000 cm^{-1} . The analysis of the temperature-dependent polarized absorption spectra reveals two phase transitions (structural at $T_c=431$ K and magnetic at $T_N=39$ K), the energies and the exchange splittings of the Kramers doublets of the ground and 9 excited multiplets of the Er^{3+} ion in a crystal field of symmetry C_2 .

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ YAG

Шакуров Г.С.,¹ Асатрян Г.Р.², Петросян А.Г.³,
Ованесян К.Л.³

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

²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, ул. Политехническая, 26,
Санкт-Петербург.

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

Кристаллы иттрий алюминиевого граната с примесями переходных и редкоземельных ионов находят самое широкое применение в квантовой электронике. Их спектроскопические свойства подробно изучались также с помощью метода ЭПР. В то же время для некоторых примесных ионов ранее не удавалось получить резонансные сигналы. В частности нет сведений о наблюдении спектров ЭПР ионов Fe^{2+} . Неизвестны случаи регистрации октаэдрически координированного иона церия. При этом время ранее известные данные нуждаются в дополнительной проверке и уточнении.

Мы предприняли исследование кристаллов YAG с примесями ионов Fe^{2+} , Ce^{3+} , Er^{3+} методом высокочастотной широкополосной ЭПР-спектроскопии (37-850 ГГц), в магнитных полях до 1 Т, при температуре 4.2 К.

В кристалле YAG: Fe^{2+} впервые был зарегистрирован сигнал ЭПР, принадлежащий иону двухвалентного железа в тетраэдрической позиции. Из-за низкой локальной симметрии (S_4) основной и возбужденный электронные уровни являются синглетами с расщеплением в нулевом магнитном поле между ними около 110 ГГц, что препятствовало обнаружению этого иона ранее методами традиционной техники ЭПР. На рис. 1 представлена частотно-полевая зависимость сигналов ЭПР в ориентации $B \parallel \langle 100 \rangle$. Угловая зависимость спектров свидетельствует о существовании 6 магнитно неэквивалентных позиций занимаемых ионом, что соответствует магнитным

кратностям элементарной ячейки. В пределах исследуемого частотного диапазона других возбужденных уровней обнаружить не удалось, поэтому описание сделано на основе эффективного спинового гамильтониана с $S_{\text{эфф}}=1/2$. На рис. 1 теоретическая зависимость представлена сплошной линией.

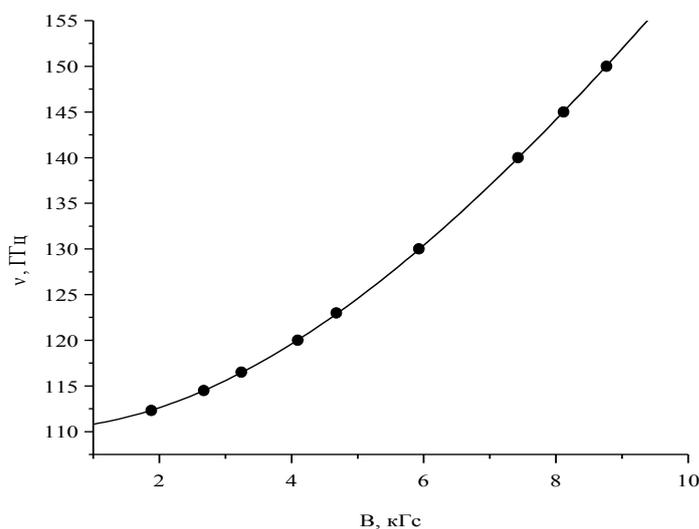


Рис.1. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов иона Fe^{2+} в кристалле YAG

В этом же кристалле было обнаружено резонансное поглощение, обязанное переходу дублет – дублет, которое мы предварительно приписываем октаэдрически координированному иону Ce^{3+} . Ионы церия могли войти в кристалл как неконтролируемая примесь, поскольку кристаллы с примесью железа выращивались на той же ростовой установке, где ранее осуществлялся рост кристаллов с церием. Расщепление между дублетами составило около 262 ГГц. Угловая зависимость спектров ЭПР свидетельствует о тригональной симметрии центра, причем для основного дублета $g_{\parallel}=0$. Это объясняет, почему ранее такие спектры не были обнаружены. Действительно, в параллельной ориентации подуровни дублета не расщепляются в магнитном поле, а в перпендикулярной ориентации равна нулю вероятность дипольного перехода между уровнями дублета. Используя матрицу энергии четвертого порядка, был проведен расчет угловых зависимостей спектров ЭПР и получены значения

спектральных параметров. Для проверки гипотезы о принадлежности наблюдаемых сигналов ионам Ce^{3+} , были предприняты измерения на кристалле YAG, активированном ионами Ce^{3+} . Хотя полученные ранее спектры были обнаружены, их интенсивность оказалась на порядок ниже, чем в кристалле с примесью железа. Этот экспериментальный факт приводит к выводу, что кодопирование кристалла YAG: Ce^{3+} железом приводит к заполнению октаэдрических позиций, тогда как в обычной ситуации редкоземельный ион замещает иттрий в додекаэдрической позиции.

Также нами были исследованы кристаллы YAG: Er^{3+} . Ранее основной и термически заселенный первый возбужденный дублеты уже были исследованы с использованием стандартной аппаратуры [1, 2]. Как и в случае с церием на высокочастотном ЭПР спектрометре наблюдались переходы типа дублет–дублет. По литературным данным энергетический интервалом между дублетами составлял 24 см^{-1} . Из частотно-полевой зависимости спектров нам удалось определить значение нулевого расщепления (671 ГГц), а также уточнить ориентацию g-тензора относительно кристаллографических осей кристалла.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ 15-52-05040 Арм_a и грантом № 15RF-003 Госкомитета по науке Армении.

Литература

1. M. Ball, G. Garton, M.J. Leask, D. Ryan and W.P. Wolf J. Appl. Phys. **32** 267S (1961)
2. Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, В.А. Храмцов ФТТ **33** 976 (1991)

Abstract. We carried out the wide-band high-frequency (37-850 GHz) EPR measurements of YAG:Fe, Ce, Er. Two new types of the spectra were found. The first type is the spectra from Fe^{2+} ions in tetrahedral position. The energy distance between the ground and excited singlets was measured. The second belongs to Ce^{3+} ion in octahedral position. The resonance transitions between ground and excited doublets were observed. For YAG: Er^{3+} the zero-field-splitting between ground and excited doublets and g-tensor directions were specified.

ЭВОЛЮЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИОНОВ Cr^{4+} , Cr^{2+} И Cr^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Cr}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ В ПРОЦЕССЕ ИХ ДЛИТЕЛЬНОГО ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОТЖИГА

**Е.В. Жариков, К.А. Субботин, Д.А. Лис, В.В. Славкина
О.Н. Лис**

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991
Россия, Москва, ул. Вавилова д. 38, тел. 7(903)155-7502
evzh@mail.ru*

В связи с активным развитием информационных технологий и цифровых телекоммуникаций и необходимостью резкого увеличения пропускной способности волоконно-оптических линий связи, освоение спектрального диапазона 1200-1350 нм, т.н. второго телекоммуникационного окна является актуальной задачей. Лазеры на кристаллах хром-форстерита $\text{Cr}^{4+}:\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ (Cr-Fo) обладают перестройкой длины волны генерации во всей указанной спектральной области. Кроме того они способны генерировать лазерные импульсы фемтосекундной длительности в режиме синхронизации мод. Все это открывает широкие потенциальные возможности применений Cr-Fo-лазеров в различных областях [1].

Важным недостатком Cr-Fo как лазерного кристалла является низкий FOM, соотношение коэффициентов оптического поглощения на длинах волн накачки (~1000-1064 нм) и максимально интенсивной люминесценции (~1235-1250 нм). Для промышленных образцов, выращенных по Чохральскому в слабо-окислительной атмосфере FOM обычно составляют лишь 15-25 [2], что в разы меньше, чем для кристаллов титан-сапфира. Причинами этого являются: (1) существенное наложение полос поглощения и люминесценции Cr^{4+} [3]; (2) паразитное поглощение Cr^{2+} в диапазоне генерации ионов Cr^{4+} [2-4]; невысокие коэффициенты поглощения Cr^{4+} на длине волны накачки, обычно от 0,6 до 1,8 см^{-1} [2].

Последнее обстоятельство обусловлено, в свою очередь, двумя причинами: (1) Малой твердофазной растворимостью

хрома в форстерите, $\sim 0,1$ вес.% хрома, суммарно, по всем валентным формам [5], что соответствует концентрации Cr^{4+} $(1,8 \div 2,1) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [2]; (2) Конкурирующее вхождение хрома в форстерит в различных валентных состояниях. Помимо упомянутых Cr^{4+} и Cr^{2+} это еще Cr^{3+} , а иногда и другие валентные формы хрома.

На протяжении последних 28 лет идет активная борьба за увеличение FOM в кристаллах Cr-Фо. Работа ведется в двух главных направлениях: (1) выращивание кристаллов в сильно-окислительных атмосферах, вплоть до 100% кислорода [4, 6, 7]; (2) исследование влияния на величину FOM дополнительных, гетеровалентных, оптически неактивных примесей, вводимых в состав Cr-Фо и существенно влияющих на характер дефектообразования в кристаллах [7-11]. В первом направлении удалось достичь доминирования ионов Cr^{4+} в общем количестве хрома и практически избавиться от Cr^{2+} . Однако для этого пришлось применять специфические методы выращивания кристаллов, из-за чего абсолютные величины концентраций Cr^{4+} в них оказались весьма скромны. Второе направление на данный момент мало разработано, а полученные результаты, за редким исключением [8, 9], противоречивы и пока не получили однозначных трактовок.

Наконец, имеется несколько работ по исследованию влияния окислительного отжига кристаллов хром-форстерита на концентрацию разновалентных форм хрома и спектрально-абсорбционные свойства образцов [3, 4, 12, 13]. Результаты этих работ указывают принципиальную возможность добиться заметного увеличения концентрации Cr^{4+} и величины FOM в хром-форстерите с помощью такого отжига. Для подтверждения этого вывода и поиска оптимальных условий отжига (включая поиск оптимального состава кристалла, наиболее чувствительного к отжигу) необходимы системные исследования, включающая изучение динамики изменения концентраций разновалентных форм хрома в процессе отжига кристаллов.

В настоящей работе исследованы динамики изменения соотношения ионов Cr^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{4+} в двух кристаллах Cr-Фо, выращенных методом Чохральского. Один из них выращивался в

стандартных, слабо-окислительных условиях (парциальное давление кислорода в ростовой камере P_{O_2} составляло 2 кПа), другой – в квази-инертных ($P_{O_2} = 20$ Па). Отжиги образцов проводились на воздухе при температуре 1300 °С в 10 этапов, продолжительностью по 10 суток каждый. После завершения каждого этапа, а также до начала отжигов образцы анализировались на предмет соотношения разновалентных форм хрома путем измерения поляризованных спектров оптического поглощения в диапазоне длин волн 220 - 2000 нм. К сожалению, почти все полосы поглощения Cr^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{4+} достаточно широки и сильно перекрываются друг с другом. Корректно разделить вклады отдельных элементарных полос удалось только путем аппроксимации экспериментальных спектров специально разработанной математической моделью, состоящей из 23 элементарных гауссиан. В процессе аппроксимации положения максимумов и полуширины гауссиан оставались неизменными для всех спектров всех образцов, а варьировались (оптимизировались) только амплитуды. Относительные концентрации Cr^{2+} , Cr^{3+} и Cr^{4+} в кристаллах после каждого этапа отжига рассчитывались, исходя из амплитуд нескольких характерных гауссиан.

Оба образца демонстрируют сходные динамики изменения концентраций разновалентных форм хрома: ионы Cr^{2+} практически исчезают из кристаллов спустя примерно 800 часов их отжига. Содержание ионов Cr^{4+} заметно возрастает в течение первых 1000 часов отжига кристаллов, после чего практически перестает меняться. Динамика изменения содержания ионов Cr^{3+} в кристаллах в процессе их отжига проходит через максимум. Сначала наблюдается быстрый рост их содержания, по-видимому, благодаря реакции окисления двухвалентного хрома $Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+}$. Затем этот рост сменяется более плавным уменьшением, что объясняется более медленным процессом дальнейшего окисления хрома $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{4+}$. Спустя ~ 1000 часов после начала отжига (т.е., практически одновременно с прекращением увеличения содержания Cr^{4+}) концентрации Cr^{3+} постепенно прекращает падать, выходя на стабильный уровень.

Примечательно, что: (1) ни в одном из двух образцов процесс окисления хрома $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$, в отличие от процесса $\text{Cr}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$, не идет до конца; (2) абсолютное приращение концентрации Cr^{4+} в результате отжига в образце, выращенном в квази-инертных условиях, намного меньше, чем для образца, выращенного в стандартных, слабо-окислительных условиях, хотя термодинамические условия отжига были для обоих образцов одинаковыми.

Из проведенных экспериментов очевидно, что максимальное достижимое приращение концентрации Cr^{4+} в том или ином образце Cr-Fe не ограничивается ни кинетическими, ни термодинамическими причинами, а, скорее неким структурным или кристаллохимическим фактором, который формируются еще на этапе роста кристаллов.

Мы считаем, что таким фактором может быть ограниченное количество вакансий в подрешетке кремния V_{Si}'''' . Действительно, поскольку подвижность ионов кремния даже при высоких температурах весьма мала, то их количество в кристаллах обусловлено в основном ростовой предысторией и уже не может серьезно измениться при отжиге.

Поскольку ионы Cr^{3+} в кристаллах Cr-Fe локализируются в октаэдрических, магниевых позициях, а ионы Cr^{4+} в тетраэдрических, кремниевых, то процесс $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ сопровождается изменением структурной локализации хрома, и для его протекания требуются свободные от кремния тетраэдрические катионные позиции, т.е., V_{Si}'''' .

В работе [14] сделано предположение, что чем более окислительными являются условия выращивания кристалла Cr-Fe, тем больше в нем катионных вакансий, в том числе и кремниевых. Соответственно, тем лучше условия для протекания реакции $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$, что и наблюдается в наших экспериментах, а также в работах [3, 4]. Таким образом, дальнейшая работа должна быть связана с поиском условий, обеспечивающих получение кристаллов Cr-Fe с максимально возможным содержанием кремниевых вакансий. Такие кристаллы, по-видимому, будут наиболее чувствительны к дальнейшему окислительному отжигу.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 15-02-07621), а также гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ (грант НШ-8503.2016.2).

Литература

1. Shih-Hsuan Chia, et. al.- Opt. Express Vol. 18, No. 23, p. 24085-24091 (2010)
2. I.T.McKinnie, et. al.- Appl. Optics (1996), Vol. 35, No. 21, p.20
3. Y. Yamaguchi, et. al.- in Advanced Solid State Lasers, Vol. 10 of OSA Proceedings Series (Optical Society of America, Washington, D.C., 1991), pp. 52-56
4. Y. Yamaguchi, et. al.- J. Crystal Growth 128 (1993) 996.
5. В.Ф.Лебедев с соавт., // Квант. Эл-ка Vol. 33 No 3, p. 192-196 (2003)
6. J.L.Mass, et. al.- J. Crystal Growth 165 (1996) 250-257
7. H.R. Verdun, et. al.- Appl. Phys. Lett. 53 (1988) p. 2593–2595
8. В.Б.Дудникова с соавт.- ДАН 2004, т. 394, ч. 2, с. 31-33
9. Sugimoto A., et. al.- Phys. Chem. Miner., 24, 333 (1997)
10. J.L. Mass, et. al.- Chem. Mater. Vol. 7, No. 5, (1995) p.1008-1014
11. О.Н. Зайцева с соавт. // *Сб. трудов VI всероссийской молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»*, Саранск, 2-5 октября 2007 г, стр. 112.
12. W.Chen, G.Boulon.- Optical Materials 24 (2003) 163–168
13. Yinchun Hou, et. al.- Proc. SPIE Vol. 1863, p. 84-89
14. Дудникова В.Б. с соавт.- ФТТ, 2010, т. 52, вып. 9, стр.1738-1745

Abstract. The evolution dynamics of Cr^{4+} , Cr^{2+} and Cr^{3+} ions concentrations in $\text{Cr:Mg}_2\text{SiO}_4$ single crystals during those prolonged high-temperature oxidizing annealing was investigated by optical absorption spectroscopy. The revealed trends are discussed.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В МИКРОПОРОШКАХ ШИРОКОЗОННЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

Г.П. Яблонский¹, С.А. Онищук², М.С. Леоненя¹

¹*Институт физики НАН Беларуси, Беларусь, Минск 220072, пр. Независимости, 68, email g.yablonskii@ifanbel.bas-net.by,
Кубанский государственный университет, РФ, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149; email: onishchuk52@mail.ru*

В настоящее время в источниках излучения, приборах защиты документов и денег, дистанционного контроля температур, маркировки материалов, дисплеях, биосенсорах и др. применяют люминофоры. Одни из наиболее перспективных являются люминофоры на основе халькогенидных полупроводников с ионами редкоземельных элементов (РЗЭ).

Эффективно преобразуют фиолетово-синее излучение доступных на рынке GaN и InGaN светоизлучающих диодов (СИД) и лазерных диодов (ЛД) широкозонные халькогенидные люминофоры BaGa₂S₄:Eu и CaGa₂S₄:Eu в излучение на 500 нм и 555 нм, соответственно [1, 2]. Однако более перспективны люминофоры с перестройкой спектра.

В работе [3] изучены новые люминофоры Ca_xBa_{1-x}Ga₂S₄:Eu с перестройкой спектра от 475 нм до 575 нм, созданные при изменении состава твердого раствора. При этом синтез образцов Ca_xBa_{1-x}Ga₂S₄ (x = 0.1 – 0.5) выполнен твердофазной реакцией из бинарных соединений BaS, CaS, Ga₂S₃, EuF₃ в откачанных до уровня 10⁻⁴ мм рт. ст. кварцевых ампулах в печи при 1000°C в течение одного часа с последующим 4-х часовым отжигом при 800°C. Активация ионами Eu²⁺ проведена до уровня 5 ат. %.

Твердые растворы Ca_xBa_{1-x}Ga₂S₄:Eu обладают интенсивной фотолюминесценцией (ФЛ) в сине-зеленой – зеленой области спектра при комнатной температуре за счет электронных переходов $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ в ионах Eu²⁺. Увеличение содержания Ca в Ca_xBa_{1-x}Ga₂S₄:Eu приводит к возрастанию кристаллического поля, под действием которого расщепляются 5d-орбитали ионов

европия и, следовательно, происходит уменьшение энергии переходов $4f^65d \rightarrow 4f^7$.

Полученные спектры ФЛ дают картину дискретного распределения люминесценции, в то время как может возникнуть необходимость конкретного спектра. Поэтому целью данной работы ставилось получение математических зависимостей между составом люминофора и получаемым спектром. Это дает возможность рассчитать необходимый состав.

Для этого была проведена аппроксимация экспериментальных кривых с помощью S -функции, являющейся произведением степенной функции на экспоненту. Ранее она позволяла хорошо описывать динамику показателей крови [4, 5]. Общая S -функция имеет следующий вид:

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

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

При $x=a$ и $x=b$ определяется положение экстремумов функции, а величина u задает крутизну функции между экстремумами и позволяет перемещать значение S в экстремуме на значительное удаление от S_{st} . Параметр c влияет на форму функции. Параметр H – это разница между экстремумом функции и уровнем стабилизации S_{st} .

В данном случае S -функция существенно упрощается, так как для относительной интенсивности люминесценции $H = 0$, $S_{st} = 0$ и $u = 1$. В тоже время степень c не дает точной аппроксимации, и ее пришлось представлять в виде разделенных параметров m и n .

В результате S -функция имеет вид

$$S = \left(\frac{x-a}{b-a} \right)^m e^{\frac{m}{n} \left[1 - \left(\frac{x-a}{b-a} \right)^n \right]}, \text{ то есть содержит всего 4 параметра:}$$

a, b, m и n .

Построенные кривые 1 – 5 при возбуждении излучением ксеноновой лампы ($\lambda_{\text{возб}} = 370 \text{ нм}$) и комнатной температуре имеют вид, представленный на рис. 1.

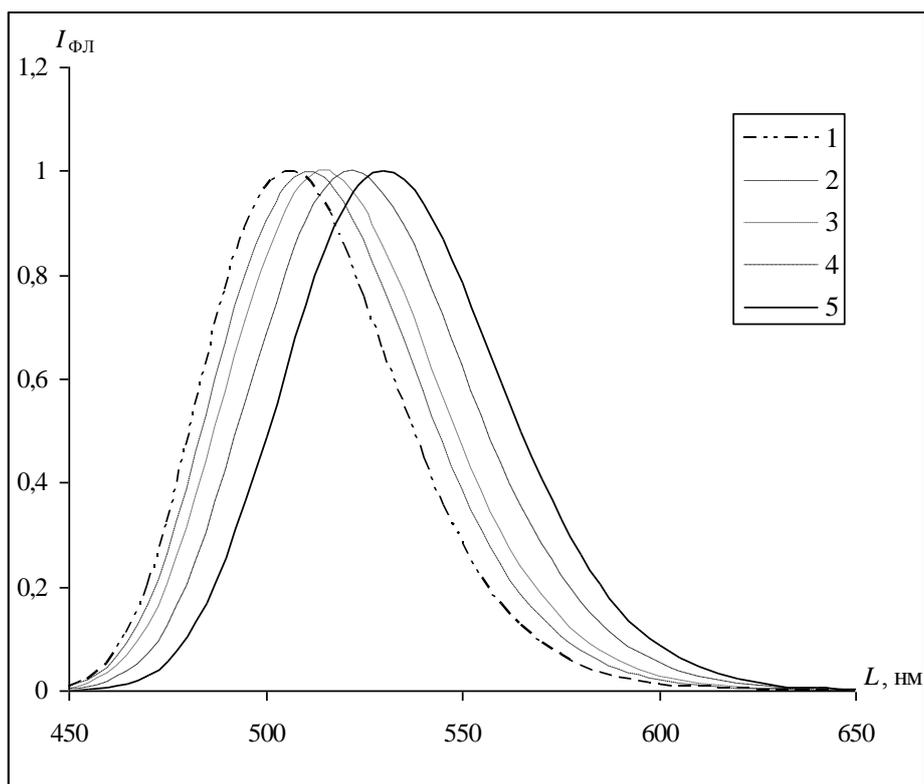


Рис 1. Спектры ФЛ (кривые 1 – 5) образцов $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$. 1 - $x = 0.1$, 2 - $x = 0.2$, 3 - $x = 0.3$, 4 - $x = 0.4$, 5 - $x = 0.5$

Из рис. 1 видно, что максимумы полос ФЛ смещаются в длинноволновую сторону от 506 нм при $x = 0.1$ до 531 нм при $x = 0.5$.

Для определения параметров аппроксимационной S -функции фотолюминесценции для любого состава в исследуемом интервале x были также построены аппроксимационные кривые зависимости параметров S -функции от состава. Применялась экспонента общего вида, в которой экспоненциальная зависимость некоторого показателя R с другим показателем x выражается формулой:

$$R = He^{bx} + R_0.$$

Здесь H – масштабный множитель, имеющий размерность показателя R , b – коэффициент нелинейности, имеющий размерность, обратную размерности x , R_0 – параметр насыщения. Если $b > 0$, то при $x \rightarrow -\infty$ $R \rightarrow R_0$, если $b < 0$, то при $x \rightarrow \infty$ также $R \rightarrow R_0$.

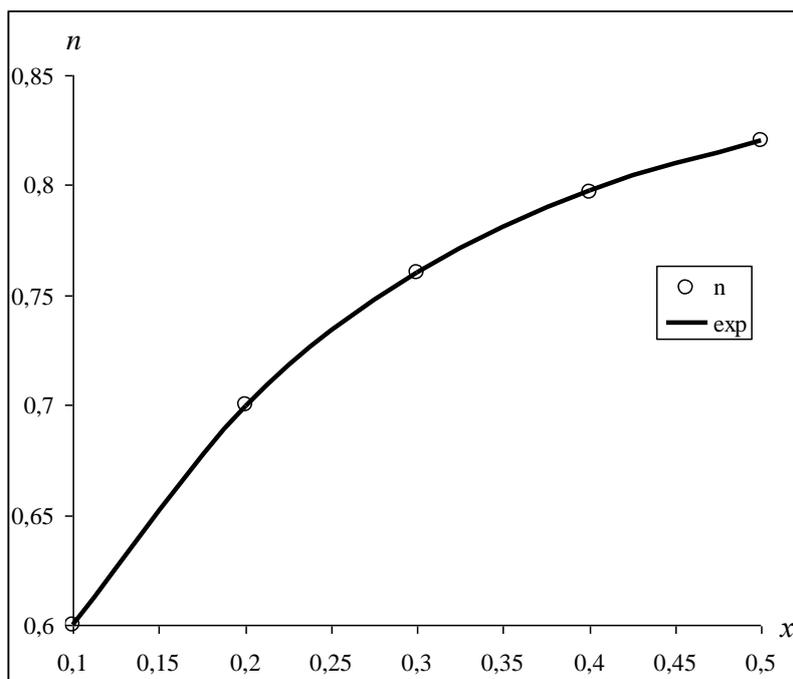


Рис 2. Зависимость параметра n от x для спектров ФЛ.
 Полученная зависимость параметра n показана на рис. 2, где в качестве показателя R выступает параметр n . Здесь $H=0,418$, $b=4,904$, $R_0=0,856$

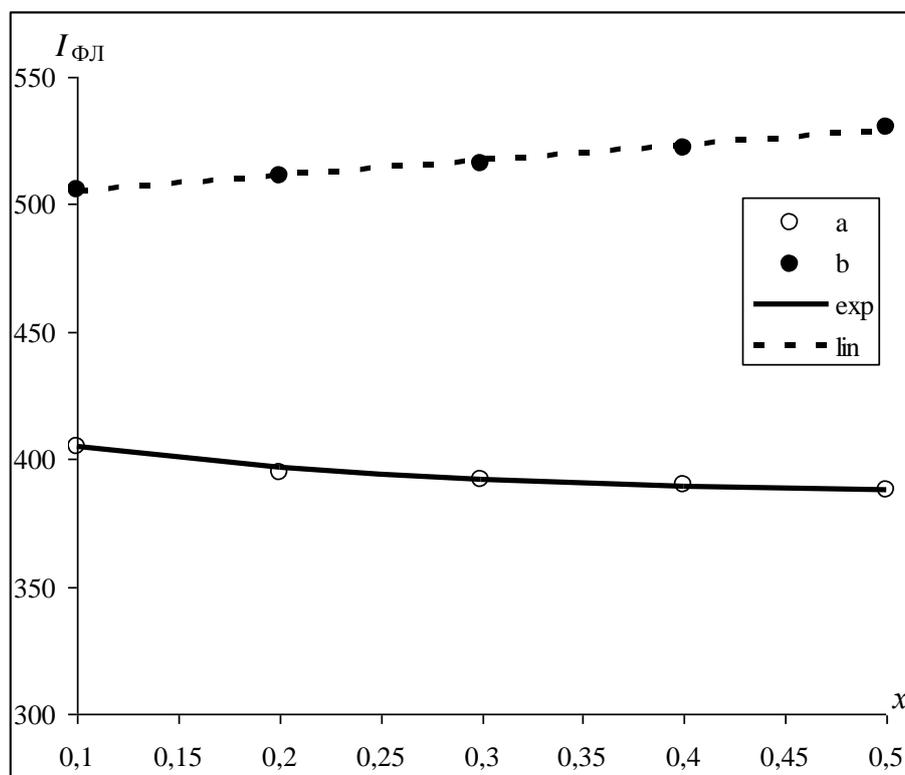


Рис 3. Зависимость параметров a и b от x для спектров ФЛ

Для показателя a также была получена экспоненциальная зависимость (рис. 3), где $H=0,418$, $b=4,904$, $R_0=0,856$. На этом же рисунке показана и зависимость b от x , аппроксимированная прямой линией $y=kx+b$. В данном случае $k=59$, а $b=499,3$. Что касается параметра, m для S -функции, то он во всех случаях был равен 30.

Следует учесть, что 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. 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/см². 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.

Полученные математические зависимости между составом люминофора и получаемым спектром позволяют рассчитать необходимый состав для заданного спектра ФЛ.

Литература

1. M. Nazarov, D. Y. Noh, H. Kim Materials Chemistry and Physics 107 p. 456-464 (2008).
2. V. Z. Zubialevich, E. V. Lutsenko, A. V. Danilchuk, 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. М. С. Леоненя, Е. В. Луценко, Т. Г. Нагиев, Б. Г. Тагиев, О. Б. Тагиев, Г. П. Яблонский. Фотолюминесценция и случайная генерация света в микропорошках широкозонных халькогенидных люминофоров и полупроводников. Материалы XX Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». Краснодар: Кубанский государственный университет, 2014. С.23-26.
4. И.Б.Барановская, С.А.Онищук Моделирование динамики ретикулоцитарных и эритроцитарных показателей гемограммы при лечении B_{12} -дефицитной анемии. // Материалы II международной научно-практической конференции

«Перспективы образования, науки и техники-2007». – 2007, Промышль, «Наука и образование» – Том 12. Медицина, ветеринария, биология, физическая культура и спорт. – С. 32-35.

[5] И.Б.Барановская, С.А.Онищук Моделирование динамики показат елей крови при лечении анемий различного генеза // Врач и информационные технологии.– 2008. – № 2. – С.48-54.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛОВ И СТЕКОЛ

Р.М. Бойко, А.В. Шестаков, И.А. Шестакова

*АО НИИ «Полюс» им. М.Ф.Стельмаха, Россия, 117342,
ул.Введенского 3, тел/факс +7(495)3330413, avshest@yandex.ru*

Использование полупроводниковой лазерной накачки в современных твердотельных лазерах открывает новые возможности создания высокоэффективных источников лазерного излучения в ближнем и среднем ИК-диапазоне спектра на основе активных материалов, легированных редкоземельными ионами. Возможность концентрации излучения полупроводниковой накачки в активном материале до плотностей мощности вплоть до десятков киловатт, а также спектральное согласование источника накачки и поглощения активатора обеспечивает получение генерации на лазерных переходах не только ионов Nd, но и Yb, Tm, Er и Pr ранее не доступных для генерации при использовании ламповой накачки. Эти особенности полупроводниковой накачки предъявляют новые требования по обеспечению эффективного теплоотвода от активной среды, предотвращения сброса инверсной населенности за счет развития суперлюминесценции, возможности создания активных элементов специальной геометрии. Разработка материалов и технологий создания композитных лазерных элементов, содержащих функционально различные части, такие как активная область, поглощающие слои, теплопроводящие и конструкционные области дает возможность создания эффективных лазеров, излучающих в области длин волн 1...3 мкм, необходимых для решения различных прикладных задач.

В последние годы были разработаны технологии сопряжения однотипных кристаллов методом диффузионного сращивания, которые позволили создать лазерные композиты на основе кристаллов YAG, содержащих активные, теплоотводящие и поглощающие слои. Развитие этой технологии позволила провести разработку элементов «микрочип» лазеров, которые нашли практическое применение в отечественных разработках. Созданы и используются микролазеры на композитах

YAG/YAG:Nd(Yb) и YAG:Nd(Yb)/YAG:Cr генерирующие мощное лазерное излучение в непрерывном или импульсном режиме. Проведены процессы диффузионного сращивания кристаллов и получены композиты не только с кристаллами YAG, но и YAP и Al₂O₃. В докладе приводятся параметры разработанных лазерных элементов нового типа.

Возможности метода диффузионного сращивания существенно ограничены созданием композитов на основе одного кристаллического материала и, кроме того, являются трудоемкими и требуют специального технологического оборудования. Поэтому был предложен метод сопряжения различных кристаллических материалов с помощью специальных стекол. Разработаны стекла с оптическими и теплофизическими свойствами, близкими к кристаллам YAG, YAP, GSGG и Al₂O₃ и низкими температурами размягчения, которые позволили сопрягать различные кристаллы в единый монолит. Исследованы теплофизические, механические и прочностные свойства этих стекол и показана возможность практического применения. Обсуждаются параметры созданных композитных элементов на основе кристаллов GSGG:Cr/YAG:Nd. Разработаны составы стекол, содержащих редкоземельные ионы активаторы, в частности стекло с высокой концентрацией ионов Sm³⁺ и коэффициентом теплового расширения близким к кристаллу YAG. Использование такого стекла в качестве поглотителя на длине волны лазерного излучения позволило существенно увеличить эффективность импульсного YAG:Nd лазера за счет подавления суперлюминесценции. Подобные стекла, активированные ионами Nd или Yb, представляют заметный интерес для создания композитных дисковых лазерных элементов. Приводятся спектрально-люминесцентные свойства стекол, активированных редкоземельными активаторами и обсуждаются перспективы их использования.

САМООРГАНИЗОВАННЫЕ ТРЕХМЕРНЫЕ СУБСТРУКТУРЫ НА БАЗЕ ТЕТРАПОДНЫХ МИКРОКРИСТАЛЛИТОВ ZnO

Л.Е. Ли, А.С. Лавриков

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

e-mail: lyili@ns.crys.ras.ru

Методом модифицированного карботермального синтеза [1,2] были получены самоорганизованные трехмерные субструктуры, состоящие из однородного множества кристаллитов ZnO тетраподной морфологии субмикронного размера. На рис. 1 представлен общий вид полученного материала, который внешне представлял рыхлую, пористую структуру, похожую на снег.

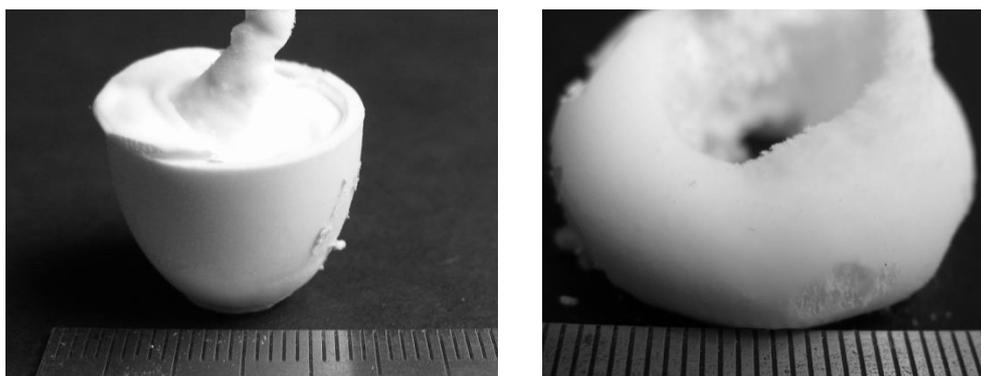


Рис. 1. Общий вид синтезированного материала

Исследование морфологии показало, что полученный материал представляет трехмерную субструктуру, элементами которой являются тетраподы ZnO субмикронного размера (Рис.2).

На рис.3 представлены спектры люминесценции полученного материала. Для сравнения на этом рисунке приведен спектр люминесценции монокристалла ZnO, синтезированного методом роста из газовой фазы. Видно, что спектр люминесценции нового материала значительно уже спектра монокристаллического образца.

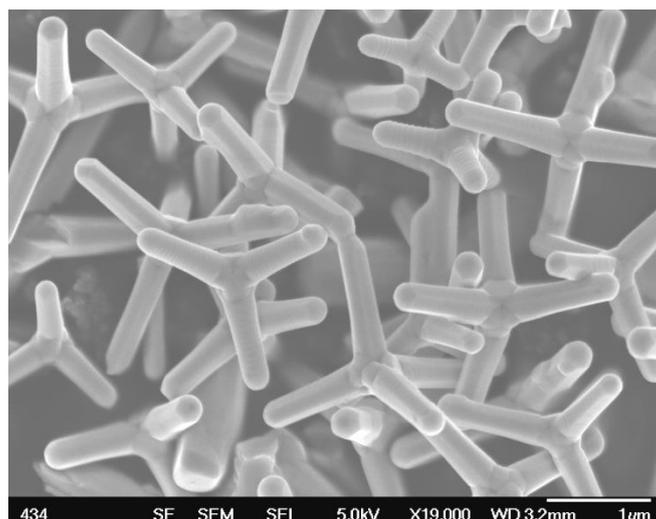


Рис.2. СЭМ изображения множества тетраподов ZnO

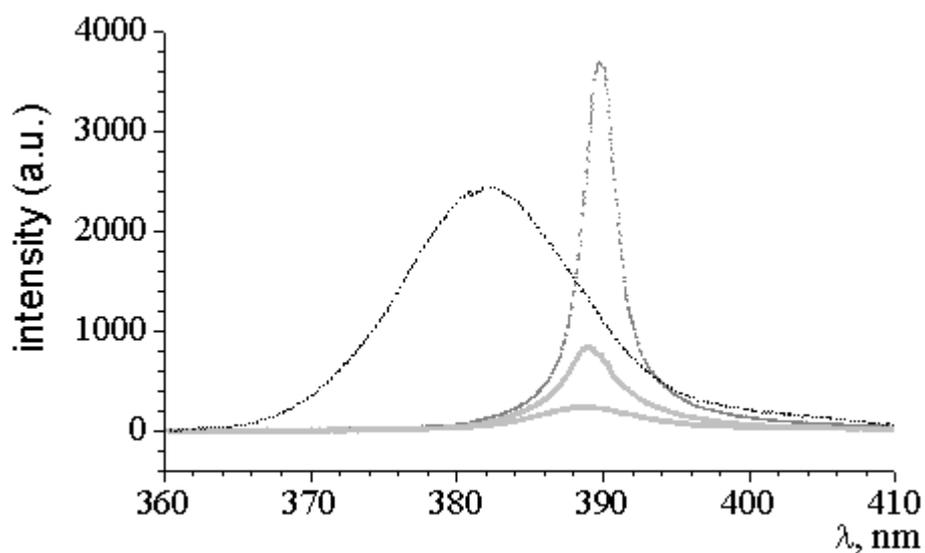


Рис. 3. Спектры люминесценции синтезированного материала ($\Delta\lambda=2,4$ нм), (---) спектр люминесценции монокристалла ZnO ($\Delta\lambda=11,3$ нм)

Таким образом нами получен новый класс функциональных материалов на базе микрокристаллитов ZnO, обладающих новыми интересными люминесцентными свойствами. Наблюдаемые уникальные параметры люминесценции открывают новые возможности для практического использования полученного материала.

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

Литература

1. Л.Н. Демьянец, Л.Е. Ли, А.С. Лавриков, С.В. Никитин. Нанокристаллический оксид цинка: пиролитический синтез и спектроскопические характеристики // Кристаллография, Т. 55(1). С.149 (2010).
2. Л.Н. Демьянец, Л.Е. Ли, А.С. Лавриков, С.В. Никитин Способ получения малоразмерных кристаллических порошков на основе оксида цинка. патент на изобретение RUS 2326994 29.09.2006

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ZnNi МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**С.С. Ануфрик, Н.Г. Валько, В.А. Белаш, Г.Г. Сазонко,
О.А. Лукашик**

Учреждение образования «Гродненский государственный университет им. Я. Купалы»

230023, Белоруссия, г.Гродно. ул. Ожешко, 22

e-mail: Anufrik@grsu.by, N.Valko@grsu.by

В работе представлены результаты исследования морфологии поверхности и элементного состава защитных покрытий ZnNi, модифицированных лазерным излучением (ЛИ). Покрытия осаждались на сталь 08кп, при плотности катодного тока 2 А/дм^2 из слабокислого электролита ($(\text{Zn}^{2+})/(\text{Ni}^{2+}) = 1.8/1$).

Полученные из вышеуказанных электролитов сплавы отличались сильно развитой геометрией поверхности, представляющую собой неоднородную, рыхлую структуру белой ржавчиной на поверхности, состоящей из оксидов цинка, а также трудно растворимых солей цинка [1].

Исследование элементного состава сплавов ZnNi методом РЭМ показали, что концентрация Zn в данных сплавах составляет 91 %, Ni - 3%, O – 5 % [2].

Модификация исследуемых образцов производилась ЛИ второй гармоники YAG:Nd³⁺ лазера. При облучении варьировались следующие параметры ЛИ: плотность мощности излучения, длительность импульса, а также энергия в импульсе. Параметры облучения представлены в таблице 1.

Сравнительный анализ влияния режимов ЛИ на структуру ZnNi покрытий показал закономерности изменения морфологии поверхности и элементного состава данных покрытий от энергии в импульсе, длительности импульса, а также длины волны ЛИ. Обнаружено, при облучении покрытий ЛИ в режимах 1 и 2 происходит выраженная реструктуризация поверхности покрытий. На рисунке 1 показана морфология поверхности образца, модифицированного ЛИ в режиме 1. Видно, в центре

облучаемой ЛИ зоны присутствуют кратерообразные области, а на краю покрытия, вне зоны облучения - обширные очаги оплавления. Исследования элементного состава (рис. 2) выявили неоднородность поверхности по составу после обработки ЛИ.

Таблица 1. Режимы облучения ЛИ

Режимы облучения ЛИ	Параметры облучения		
	Плотность мощности излучения	Длительность импульса	Длина волны излучения, мкм
Режим 1	$7,65 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$, $2,13 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$, $3,53 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$	1,2 мс (свободный режим)	1,06
Режим 2	$q=5 \cdot 10^6 \cdot \text{Вт/см}^2$	16 нс (с модуляцией добротности)	
Режим 3	$5 \cdot 10^9 \text{ Вт/см}^2$	70 пс	0,532
Режим 4	$5 \cdot 10^6 - 7,65 \cdot 10^6 \text{ Вт/см}^2$	16 нс	

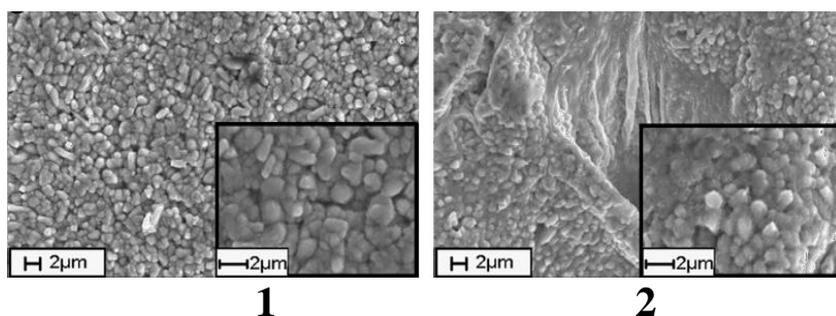


Рис. 1. Морфология поверхности покрытий ZnNi, модифицированных ЛИ (режим 3). 1- край покрытия; 2- центр

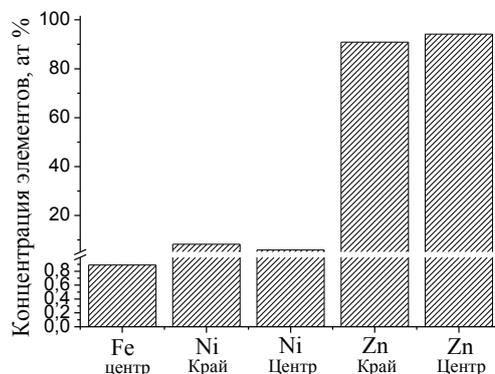


Рис. 2. Концентрация элементного состава покрытия ZnNi после облучения ЛИ (режим 1)

Следует отметить, после облучения покрытий ЛИ режимами 1 и 2 в центре зоне облучения ЛИ присутствует железо, что связано с малой толщиной самого покрытия, а также с кратерообразованием и переплавлением при воздействии ЛИ с высокой энергией в импульсе и большой длительностью.

При исследовании влияния ЛИ (режимах 3 и 4) на структуру покрытий ZnNi обнаружено, что на их поверхности не наблюдается кратеров, геометрия поверхности спокойная, плотная в сравнении с необлучаемыми образцами. На рисунке 3 представлена морфология поверхности покрытий ZnNi, подвергнутых лазерному облучению (режим облучения 3, лазер LS-2151). В центре облучаемой зоны присутствуют неяркие выраженные зоны оплавления кристаллитов. Поверхность края покрытия практически не нарушена, равнозернистая и плотная.

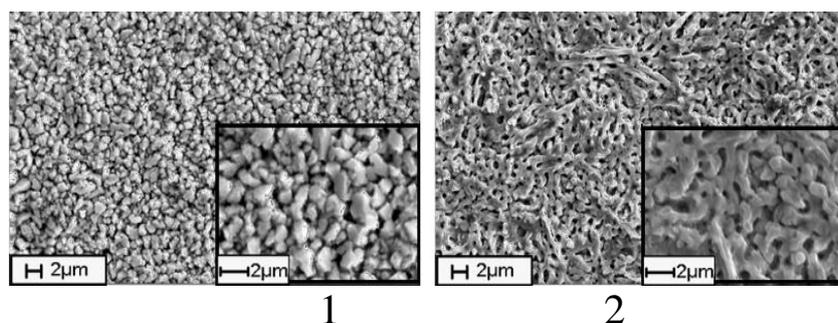


Рис. 3. Морфология поверхности ZnNi, модифицированных ЛИ (режим 3).
1- край; 2- центр

Исследование элементного состава покрытий после облучения ЛИ в режимах 3 и 4 показали практически равномерное распределение концентрации элементов вдоль линии сканирования от края покрытия к центру (рис. 4). В центральной зоне облучения ЛИ железа не обнаружено.

Таким образом, разработаны режимы облучения покрытий лазерным излучением второй гармоники YAG:Nd^{3+} лазера, с длиной волны излучения 532 нм (режим 3: длительность импульса 70 нс; плотностью мощности $2 \cdot 10^9$ Вт/см² (лазер LS-2151), режим 4- длительность импульса 16 нс; плотностью мощности в импульсах от $5 \cdot 10^6$ - $7,65 \cdot 10^6$ Вт/см² (лазер LS-2147)).

Облучение покрытий ZnNi ЛИ в данных режимах позволяет получать плотные структуры без ярко выраженных зон с равномерным распределением элементов вдоль поверхности.

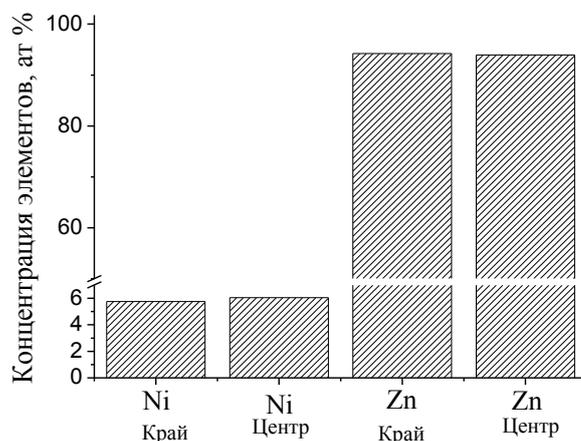


Рис. 4. Распределение концентрации элементного состава по поверхности покрытия ZnNi после облучения ЛИ (режим 3)

Литература

1. Анищик, В.М. Электродкристаллизация Zn-Ni из сульфатных электролитов на индифферентных катодах в поле рентгеновского излучения / В.М. Анищик, Н.Г. Валько, Н.И. Поляк, И.И. Алесчик // Материалы. Технологии. Инструменты Т.15. 2010, № 4, с. 44-46.
2. Valko, N.G. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of x-ray radiation field / N. Valko // Известия Вузов. Физика. - Т.57. - №12 С.87
3. Valko, N.G. Investigation of the structural-phase state of Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys modified by laser beams / N.G. Valko, S.S Anufriy, O.A. Lukashik // XI-th International conference «Ion implantation and other applications of ions and electrons», June 13-16, 2016. K. Dolny, Poland, 2016. - p. - 96.

РАЗРАБОТКА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ РЕГИСТРАЦИИ НА ОСНОВЕ ПЗС ЛИНЕЙКИ

А.С. Чепрасова, Ю.В. Мамелин

*Кубанский государственный университет,
Россия, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д.149;
e-mail: nastuka@list.ru, ymamelin@bk.ru*

Одной из главных задач научно-технической революции конца XX начала XXI века является автоматизация производства, которая способствовала развитию роботизированных систем. В настоящее время продукты этой задачи окружают каждого из нас и представлены в виде программных обеспечений или автоматизированных платформ, основная задача, которых лежит в том, чтобы облегчить работу человека. Достижение в лазерной спектроскопии и нелинейной оптике облегчают разработку перспективных методов автоматизации процессов с применением современных вычислительных мощностей и робототехники [1,2].

Построение быстро действующего спектрального лидара могло бы решить большое количество задач связанных с автоматизацией процессов. Лидар должен обладать приемлемой точностью для определения расстояния до объекта, так же он должен уметь определять рельеф поверхности и цвет. При этом прибор должен собираться на уже существующих в производстве деталях и датчиках. Подсветка поверхности осуществляется при помощи излучения с различными длинами волн в одном пучке, что позволяет эффективно определять цвет поверхности и расстояние, за счет того, что становится возможным производить за одно измерение построения расстояния для нескольких точек.

Для разработки такой фотоэлектрической системы была выбрана ПЗС линейка, которая представляет интерес тем, что электрический сигнал в ней представлен не током или напряжением, а зарядом.

Спектральная характеристика (СХ) ПЗС определяется, причём мультипликативно, двумя факторами – прохождением света через электронную структуру и фотогенерацией, вызванной поглощением света непосредственно в полупроводнике (внутренний квантовый выход). Фотогенерацию вызывают

только фотоны с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны – около 1,2 эВ (что соответствует длине волны больше 1,05 мкм). Фотоны с большей длиной волны просто не поглощаются и соответственно не дают вклада в выходной сигнал, а длина $\sim 1,05$ мкм оказывается красной границей фотоэффекта в кремнии. При уменьшении длины волны коэффициент поглощения постепенно растет. Это говорит о том, что глубина объединённого слоя (глубина, на которую распространяется электрическое поле затвора вглубь полупроводника) – около 5 мкм. Таким образом, свет, который целиком поглощается внутри этого слоя (при длине волны менее примерно 0,6 мкм), внутренний квантовый выход будет почти 100%, так как происходит мгновенное разделение электронно-дырочных пар электрическим полем. Для более длинных волн значительная доля фотонов поглощается в нейтральной подложке, откуда носители могут попасть в потенциальные ямы только за счёт тепловой диффузии – на что шансов тем меньше, чем глубже родился каждый конкретный электрон, кроме того, сама подложка по своим свойствам неоднородна.

Далее, свет попадая в полупроводник, проходит через несколько слоёв с различными оптическими характеристиками, так что неизбежна его интерференция, благодаря тому, что толщина этих слоёв соизмерима с длиной волны. И действительно, СХ ПЗС довольно причудлива. Далее следует поликристаллический кремний, из которого сделаны электроды, совершенно непрозрачен в области длин волн 430-450 нм (синий и фиолетовый цвета). В итоге СХ обычного трёхфазного ПЗС с поликремневыми затворами выглядит как на рисунке 1.

Если подавать соответствующую последовательность тактовых импульсов напряжения на электродах МДП-конденсаторов, можно передавать локализованный зарядовый пакет вдоль такой структуры [1].

Главное отличительное свойство ПЗС – свойство самосканирования – состоит в том, что для управления цепочкой затворов любой длины достаточно всего трех проводников, по которым передается смещенное по фазе напряжение (трех тактовых шин, рис. 2). Действительно, достаточно всего трех электродов: одного передающего, одного принимающего и

одного изолирующего, разделяющего пары применяющих передающих друг от друга, причем одноименные электроды таких троек могут быть соединены друг с другом в единую тактовую шину, требующую лишь одного внешнего вывода рис. 1. Это позволяет обрабатывать полученную с ПЗС информацию не используя процессорную мощность на обработку каждого сигнала по отдельности [3].

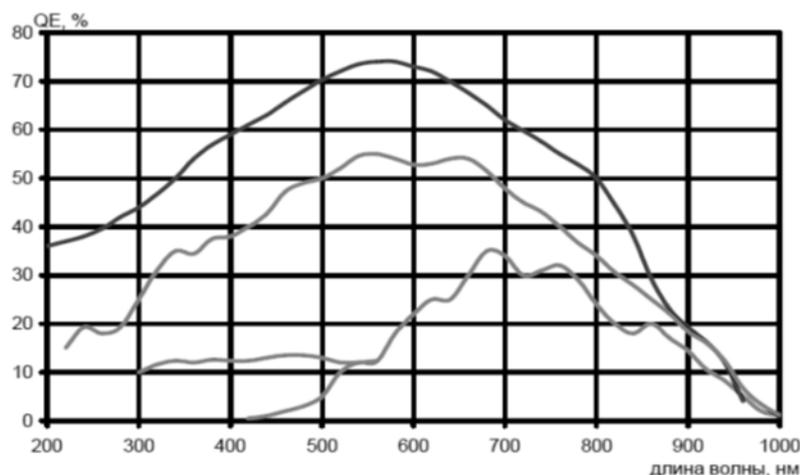


Рис. 1. Спектральная характеристика абсолютного квантового выхода: обычного ПЗС, ПЗС с люминофорным покрытием, с освещением с обратной стороны подложки, с виртуальной фазой

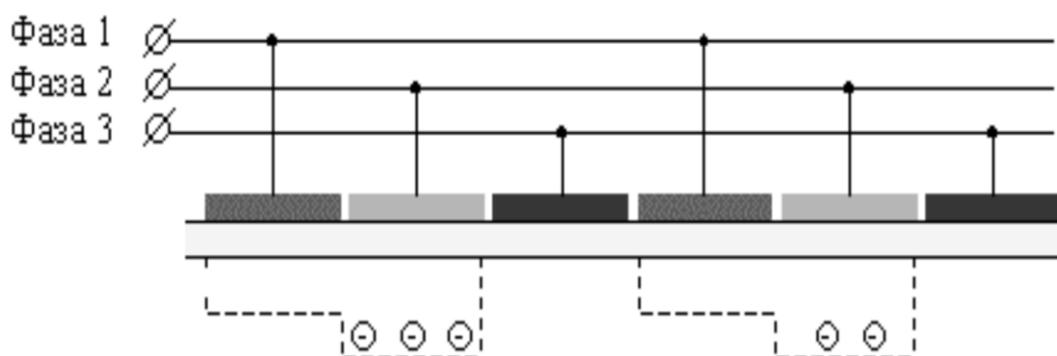


Рис. 2. Простейший трёхфазный ПЗС-регистр. Заряд в каждой потенциальной яме разный

Итак, для типового решения задачи распознавания поверхности используются датчики (оптопары), время опроса 1 такого датчика составляет порядка 50 мкс, а тут 1728 датчиков опрашиваются за 5 мкс, что для 1 датчика составляет 2,8 нс.

Особенностью данной программы в том, что процессор микроконтроллера не задействуется, а используется его периферия. Для обработки получаемых сигналов планируется использование АЦП и компараторов.

Литература

1. Шеленберг В. А., «Принципы работы и устройство приемников света на ПЗС» <http://www.startcopy.net/notes/ccd.shtml>.
2. Лапшов В.С. «Опыт создания автономных мобильных робототехнических комплексов специального назначения» / В.С. Лапшов, В.П. Носков, И.В. Рубцов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. «Специальная робототехника и мехатроника». – 2011. – С. 7-24.
3. Ивашенков О.Н., «Черно белая ПЗС линейка» http://dssp.petrsu.ru/~ivash/lab_work/ccd_lab.pdf

АКТИВНЫЕ СРЕДЫ ЛАЗЕРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ ФЕНАЛЕМИНА 160 С α - И γ -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ

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

*Учреждение образования «Гродненский государственный
университет им. Я. Купалы»*

230023, Белоруссия, г.Гродно. ул. Ожешко, 22

e-mail: Anufrik@grsu.by

Дальнейшее совершенствование перестраиваемых лазеров на красителях связано не только с поиском новых активных сред, но и с подбором оптимальных растворителей, обеспечивающих улучшение спектральных и лазерных характеристик ранее известных красителей. В этой связи молекулы циклодекстринов привлекают внимание возможностью их использования для модификации фотофизических и фотохимических свойств большого числа органических красителей путем образования комплексов включения. Характерной особенностью циклодекстринов является то обстоятельство, что они по внешней сфере гидрофильные, а по внутренней полости – гидрофобные, а также прозрачны во всей видимой спектральной области. Следовательно, использование циклодекстрина позволяет повысить, или сделать множество гидрофобных молекул красителей растворимыми в воде не внося дополнительных потерь.

Циклодекстрины различают по количеству остатков глюкозы, содержащихся в одной их молекуле. Так простейший представитель — α -циклодекстрин — состоит из 6 глюкопиранозных звеньев. β -циклодекстрин содержит 7, а γ -циклодекстрин — 8 звеньев. Именно эти три типа наиболее распространены и исследованы. Структурные формулы данных циклодекстринов представлены на рисунке 1. Геометрические размеры различных производных CD составляют от 9 до 16 Å. Это открывает возможность включать органические молекулы различных типоразмеров. Причем в зависимости от размера молекул, включение в полость циклодекстрина органической молекулы может быть полной или частичной. Степень вхождения

красителя во внутреннюю полость циклодекстрина оказывает влияние на изменение спектрально-люминесцентных свойств.

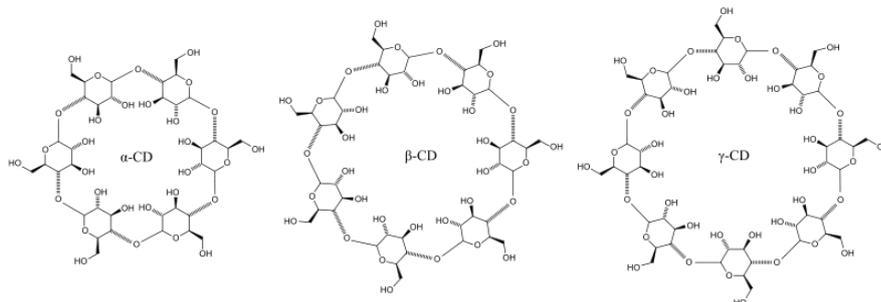


Рис. 1. Структурные формулы данных циклодекстринов

Для включения во внутреннюю полость циклодекстринов был выбран известный лазерный краситель Феналемин 160. Приготовление комплексов включения проводилось методом термической активации, при которой водно-этанольный раствор красителей с циклодекстрином нагревался до 60°C с последующим охлаждением. Концентрация красителей и циклодекстрина составляла 1:1 и 1:5 равнялась $0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В водно-этанольном растворе соотношение водной и этанольной составляющей составляло 1:1. Спектры поглощения и флуоресценции регистрировались с помощью спектрофлуориметра SOLAR CM2203. В спектре поглощения при добавке γ-циклодекстрина обнаружено смещение на 2 нм, в спектре флуоресценции изменений не наблюдалось. Смещение спектра поглощения феналемина в комплексе включения обусловлено встраиванием красителя в гидрофобную полость циклодекстрина.

Для исследования генерационных характеристик комплексов включения красителей, использовался лазер с квазипродольным возбуждением и система измерения энергетических и спектральных характеристик генерируемого излучения аналогичная представленной в работе [1]. В качестве источника наносекундной когерентной накачки использовалась 2-я гармоника Nd:YAG-лазера LS-2147, производства Lotis III. Параметры излучения накачки: $\lambda=532$ нм, длительность импульсов по полувысоте $\tau=16$ нс. Излучение накачки фокусировалось на кювету с раствором в пятно размером ~ 4 мм. Энергии накачки и генерации регистрировались измерителем

ИМО-2Н. Спектры генерации регистрировались при помощи дифракционного спектрографа ДФС-8. Оптические плотности растворов красителей измерялись при помощи спектрофотометра СФ-26 (Таблица 1). Использовались различные соотношения краситель:циклодекстрин и вода:этанол.

Таблица 1. Оптические плотности D и ширина спектра генерации активных сред $\Delta\lambda$ на основе комплексов включения феналемина 160 с α - (α -CD) и γ -циклодекстрином (γ -CD)

H ₂ O:C ₂ H ₅ OH	FN160: α -CD			
	1:1	1:3	1:5	1:0
1:1	D=4.4, $\Delta\lambda=603-618$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=602-619$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=603-619$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=602-615$ нм
3:1	D=4.6, $\Delta\lambda=605-620$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=605-619$ нм	D=4.2, $\Delta\lambda=604-619$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=603-620$ нм
5:1	D=4.2, $\Delta\lambda=606-619$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=606-619$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=606-620$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=604-617$ нм
H ₂ O:C ₂ H ₅ OH	FN160: γ -CD			
	1:1	1:3	1:5	1:0
1:1	D=4.8, $\Delta\lambda=602-616$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=602-616$ нм	D=4.8, $\Delta\lambda=603-617$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=602-615$ нм
3:1	D=4.6, $\Delta\lambda=604-618$ нм	D=4.2, $\Delta\lambda=603-619$ нм	D=4, $\Delta\lambda=603-618$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=603-620$ нм
5:1	D=4.4, $\Delta\lambda=606-620$ нм	D=4.2, $\Delta\lambda=606-620$ нм	D=4.6, $\Delta\lambda=605-619$ нм	D=4.4, $\Delta\lambda=604-617$ нм

Как видно из представленных в таблице 1 данных, увеличение доли воды в растворе комплекса включения не приводило к заметному смещению спектра генерации в случае с α -циклодекстрином, а для γ -циклодекстрина спектр генерации смещался в длинноволновую область на 2-4 нм. Рост концентрации для обоих циклодекстринов не приводил к сколь-нибудь заметному изменению спектра генерации. При соотношении растворителей вода:этанол равном 3:1 (без добавки циклодекстринов) спектр генерации феналемина 160 смещался в длинноволновую область на 3-5 нм.

При исследовании генерационной эффективности комплексов включения установлено, что добавка α -CD приводила к значительному снижению эффективности генерации феналемина 160 (в два и более раза) при соотношении растворителей 1:1. В случае соотношения растворителей 3:1 и 5:1 добавка α -CD понижала энергию генерации на небольшую величину, относительно водно-этанольного раствора красителя.

Что позволяет предположить что добавка α -CD позволяет уменьшить негативное влияние воды в растворителе. При соотношении краситель:циклодекстрин 1:5 была получена наименьшая энергия генерации, но при увеличении доли воды в соотношении растворителей большее количество циклодекстрина было более энергетически выгодным. Для комплекса включения с γ - циклодекстрином рост процентного содержания воды в растворе также приводил к снижению эффективности генерации (с 25 до 14 мДж). Добавка γ -CD снова приводила к снижению энергии генерации, однако при росте доли воды в соотношении растворителей снижении энергии было не так значительно.

Установлено, что комплекс включения с α -CD является более эффективным чем γ - CD, несмотря на меньший размер внутренней полости циклодекстрина. Эффективность генерации феналемина 160 с увеличением доли воды в растворе уменьшается, при этом увеличение концентрации циклодекстрина в том же растворе приводит к возрастанию энергии генерации. Установлено, что добавка циклодекстринов (α и γ) приводит к повышению фотостабильности красителя в 1,5-2 раза в зависимости от концентрации циклодекстрина.

Список литературы

Ануфрик, С.С. Влияние вязкости среды на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики новых кумаринов / С.С. Ануфрик, В.В. Тарковский, Г.Г. Сазонко // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Сер 2. Матэматыка....- 2012 .- № 2(129).- С.111-119

Abstract. Spectral-luminescent and generation properties of dye fenalemine 160 (FN160) in inclusion complexes with α -and γ - cyclodextrin were investigated. It is established that the inclusion complex with α -CD is more effective than γ -CD, despite the smaller size of an internal cavity of a cyclodextrin. Efficiency of generation of a fenalemin 160 with increase in a share of water in solution decreases, thus the increase in concentration of a cyclodextrin in the same solution leads to increase of energy of generation.

**КООПЕРАТИВНАЯ ДАУН-КОНВЕРСИЯ УФ-
ИЗЛУЧЕНИЯ В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ
ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ И
 $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ Yb**

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

*Институт общей физики РАН, Москва, ул. Ваавилова д. 38.
e-mail: soubbot@lsk.gpi.ru*

Аннотация. Для серий разупорядоченных шеелитоподобных кристаллов $\text{NaGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{MoO}_4)_2$ и $\text{NaLa}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0 - 0,3$) при УФ-возбуждении исследована люминесценция Yb^{3+} в районе 1 мкм, возникающая вследствие безызлучательного переноса энергии возбуждения от неизвестных донорных центров на иттербий. Установлено, что при высоких концентрациях Yb этот перенос имеет кооперативный характер, т.е., энергия возбуждения от одного донорного центра передается одновременно на два иона Yb^{3+} . Иными словами, квантовый выход такого переноса превышает единицу.

Введение. Эффективность полупроводниковых солнечных батарей остается на сегодняшний день достаточно низкой, в том числе из-за целого ряда фундаментальных физических ограничений. Одно из них состоит в том, что каждый поглощенный в фотоэлементе квант света способен сгенерировать в нем не более одной электронно-дырочной пары (в реальности квантовый выход еще меньше из-за наличия механизмов безызлучательной релаксации). Энергия этой электронно-дырочной пары соответствует ширине запрещенной зоны материала полупроводника, даже если поглощенный квант имел энергию в 2-3 раза выше.

Это ограничение может быть преодолено за счет явления кооперативной даун-конверсии. При этом между Солнцем и фотоэлементом помещается специальный даун-конверсионный слой, который поглощает кванты высоких энергий и излучает удвоенное (утроенное) количество дочерних квантов с вдвое (втрое) меньшими энергиями, каждый из которых, попадая затем

на фотоэлемент, генерирует в нем свою электронно-дырочную пару. Таким образом, общее количество таких пар получается намного больше, чем без даун-конверсии.

Очевидно, что энергии таких дочерних квантов должны все равно оставаться выше ширины запрещенной зоны материала фотоэлемента. Поэтому ясно, что в таком процессе могут принимать участие только кванты достаточно высоких энергий. В частности для кристаллического кремния данный энергетический порог составляет 2,2 эВ, что соответствует длине волны света ~ 550 нм. Отсюда важнейшее требование к материалу даун-конверсионного слоя: он не должен препятствовать прохождению на фотоэлемент более длинноволновых квантов.

Целью нашего исследования является поиск эффективного даун-конверсионного материала для солнечных батарей на основе кристаллического кремния. На предмет пригодности в качестве такого материала были подробно исследованы кристаллы разупорядоченных шеелитоподобных молибдатов $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$ (NGM) и $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$ (NLM), легированных ионами иттербия.

Экспериментальные результаты. В рамках работы методом Чохральского были выращены две серии монокристаллов, NGM и NLM, из расплавов, содержащих от 0 до 30 ат. % ионов Yb по отношению к суммарному количеству лантанойдов. На всех образцах были измерены спектры оптического поглощения в районе 1 мкм, из которых по известным из литературы значениям сечений поглощения были рассчитаны фактические концентрации ионов Yb^{3+} в кристаллах. Для серии кристаллов NGM они оказались лишь немногим меньше формальных, а для NLM – почти втрое меньше.

Все образцы с ненулевой концентрацией Yb^{3+} при УФ-возбуждении AlInGaN-светодиодами, излучающими на длинах волн $\lambda_{\text{max}} \sim 260, 285, 315$ и 355 нм, демонстрируют типичную люминесценцию Yb в районе 1 мкм. Приведенная зависимость интенсивности люминесценции Yb от длины волны накачки приведена на рис. 1. Для обеих изученных серий зависимости похожи. С той или иной степенью эффективности люминесценция иттербия возбуждается излучением всего диапазона «мягкого» УФ-излучения. По-видимому, ионы Yb

возбуждаются через безызлучательный перенос энергии возбужденного состояния от неких донорных центров, поглощающих УФ-кванты. В докладе обсуждается несколько версий о природе этих донорных центров, но однозначно на сегодняшний день эта природа не установлена

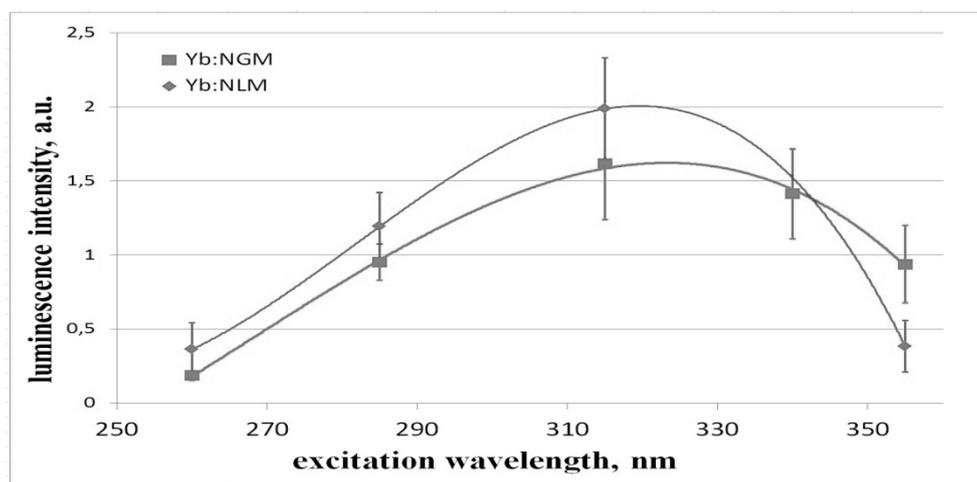


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции Yb в районе 1 мкм от длины волны УФ-возбуждения для серий кристаллов Yb:NGM и Yb:NLM

Важнейшим с практической точки зрения является вопрос: является ли этот перенос обычным или кооперативным. Иными словами: приводит ли один поглощенный квант УФ-излучения к возбуждению одного же, или, все-таки двух ионов Yb^{3+} ? Помочь ответить на этот вопрос может изучение зависимости интенсивности люминесценции Yb^{3+} от его фактической концентрации в образцах В случае размножения возбуждений эта зависимость должна быть квадратичной, в противном случае - линейной. На рис. 2 показана экспериментально полученная зависимость для серии Yb:NGM при УФ- и, для сравнения, при резонансном ИК-возбуждении. В последнем случае никакого размножения возбуждений быть не может в принципе.

На приведенной зависимости можно выделить три характерных концентрационных области: (1) при низких концентрациях Yb зависимость и для УФ-, и для ИК-возбуждения практически линейна, что указывает на обычный (не кооперативный) характер переноса. Это легко объяснить слишком значительными расстояниями между соседними ионами Yb. (2) При более высоких концентрациях зависимость начинает

выходить на насыщение из-за хорошо известного явления концентрационного тушения люминесценции Yb на неконтролируемых примесях. (3) При высоких концентрациях иттербия в случае резонансного ИК-возбуждения тенденция к насыщению продолжается. Однако, в случае УФ-возбуждения тенденция к насыщению преодолевается, и интенсивность люминесценции снова начинает расти. Мы считаем, что это происходит благодаря тому, что при таких концентрациях уже включается механизм кооперативной даун-конверсии, поскольку расстояния между соседними ионами Yb становятся достаточно малыми.

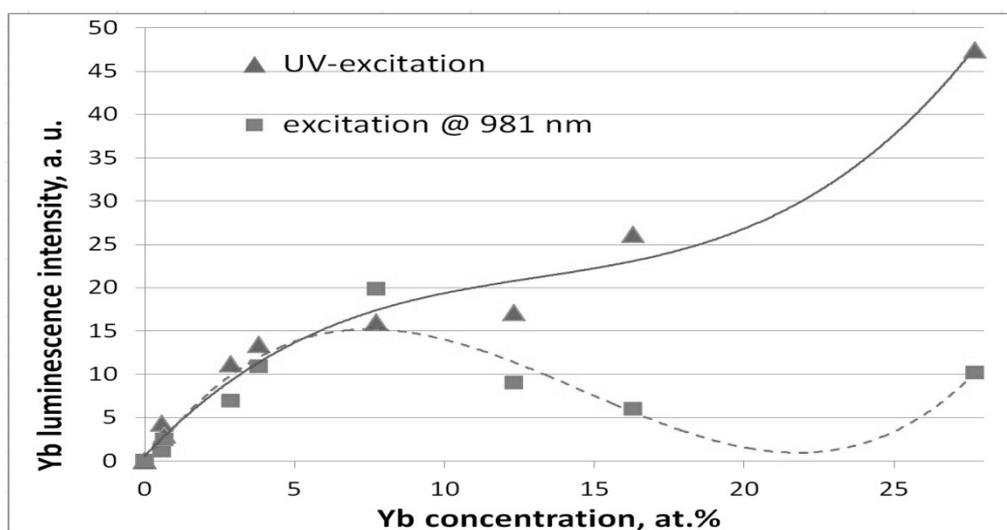


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции Yb в районе 1 мкм от его фактической концентрации в кристаллах для серии Yb:NGM при УФ- и ИК-возбуждениях

Для кристаллов серии Yb:NLM зависимость, аналогичная приведенной на рис. 2, является сходной, хотя в связи с низким коэффициентом распределения ионов Yb между кристаллом и расплавом, содержание Yb в наиболее высоколегированном кристалле составляла всего 12 ат. %. Поэтому разница в зависимостях для УФ- и ИК- возбуждений является не столь ярко выраженной, как для серии Yb:NGM.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что кристаллы Yb:NGM с высокими концентрациями иттербия представляют собой перспективный материал для даун-конверсионных преобразователей спектрального состава солнечного излучения, способных существенно повысить

эффективность солнечных батарей на основе c-Si.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 14-02-00743), а также гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ (грант НШ-8503.2016.2).

Abstract. The fluorescence of the series of $\text{NaGd}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{MoO}_4)_2$ and $\text{NaLa}_{1-x}\text{Yb}_x(\text{MoO}_4)_2$ ($x = 0 - 0,3$) crystals at UV-excitation has been studied. The observed Yb^{3+} luminescence at $\sim 1 \mu\text{m}$ is caused by non-radiative excitation transfer to Ytterbium, from unknown donor centres. This transfer was shown to be a cooperative one at high Yb contents, i.e., the excited state energy from each donor centre is transferred for two Yb^{3+} ions simultaneously. Or, by another words, the quantum yield of the transfer exceeds unity.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ АИГ:Nd,Cr С РАСПРЕДЕЛЕННЫМ ПО ОБЪЕМУ ПРОСВЕТЛЯЮЩИМИСЯ ЦЕНТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ Cr⁴⁺

**В.Л. Евстигнеев¹, Е.В. Жариков^{2,*}, А.И. Заря¹,
А.В. Лебедев^{3,**}, С.А. Аванесов³, В.А. Исаев³,
Е.Л. Федичкина¹**

¹ АО «НЦЛСК «Астрофизика», Москва, Россия

² Институт Общей Физики РАН им. А.М. Прохорова,
ул. Вавилова 38, 119991, Москва, Россия

³ Кубанский государственный университет,
ул. Ставропольская, 149, 350040, г. Краснодар, Россия

* Email: evzh@mail.ru

** Email: avlbdv@gmail.com

Известно, что при достижении высокой инверсии населённости лазерных уровней в активной среде, эффективному съему запасенной энергии препятствуют возникновение суперлюминесценции и паразитных типов колебаний [1]. Особенно негативно эти механизмы работают в активных элементах больших размеров, т.е. в лазерах с высокой мощностью и энергией импульсов. Для борьбы с потерями из-за суперлюминесценции и паразитных типов колебаний в современных разработках мощных твердотельных лазеров используются композитные активные элементы, в которых сочетаются активные и поглощающие слои на длине волны генерации [2]. Технологические сложности изготовления таких элементов приводят к значительному повышению стоимости лазеров. Альтернативным решением является создание распределённых по объёму активной среды просветляющихся центров поглощения. Это позволяет не только подавить нежелательные типы колебаний и суперлюминесценцию, но и совместить функции активной среды и фототропного затвора в едином элементе, что значительно упрощает конструкцию, юстировку и стоимость задающего генератора импульсных твердотельных лазеров.

Попытки вырастить кристаллы, обладающие указанными выше качествами, были предприняты ещё в 80-е годы прошлого века [1,3]. Исследуемым объектом служили кристаллы редкоземельных скандий-содержащих гранатов. Было показано, что потери в кристаллах складываются из «просветляющихся», которые предотвращают сброс инверсии на суперлюминесценцию и паразитные типы колебаний, а также способные работать как фототропный затвор, и вредных остаточных, связанных с несовершенством кристалла, которые повышают порог генерации и снижают КПД. Несмотря на обнадеживающие результаты, данные работы были свёрнуты, в первую очередь, из-за отсутствия финансирования в 90-х годах. Они не были возобновлены и позже, так как появление диодной накачки активных элементов АИГ:Nd изменило приоритеты и поставило под вопрос целесообразность дальнейшего применения ламповой накачки кристаллов редкоземельных скандий-содержащих гранатов с сенсбилизацией Cr^{3+} [4], технология которых использовалась в указанных пионерских работах.

В настоящей работе мы возобновили исследования, направленные на создания эффективной активной среды с распределенными по объему центрами поглощения Cr^{4+} а) предотвращающими сброс инверсии из-за суперлюминесценции и паразитных типов колебаний; б) обеспечивающими возможность совмещения в едином элементе функций активной среды и фототропного затвора.

В докладе обсуждаются первые результаты, которые были получены для кристаллов АИГ: $\text{Nd}^{3+}, \text{Cr}^{4+}, \text{Ca}^{2+}$, выращенных в Кубанском госуниверситете. В частности, обнаружено, что остаточное поглощение после просветления фототропных центров в исследуемых кристаллах составляет величину $0,019-0,030 \text{ см}^{-1}$, что говорит об их непригодности для использования в качестве активной среды лазера. Обсуждаются возможные причины образования паразитных оптических центров на длине волны лазерной генерации 1064 нм и других дефектов кристаллов, пути для преодоления указанных проблем в данной среде, идеи использования других матриц, активаторов и фототропных центров, которые более полно отвечали бы целям,

поставленным в настоящей работе. Рассматривается идея применения лазерной керамики в качестве перспективной активной среды с распределёнными по объёму потерями, что обусловлено возможностью подготовки соответствующих прекурсоров с заданными свойствами (отдельно для активации и фототропных центров).

Авторы выражают благодарность А.В. Скачедубу и В.А. Клименко за помощь при проведении процессов выращивания кристаллов.

Литература

1. В.Л. Евстигнеев, Е.В. Жариков, Ю.Д. Заварозев, О.В. Неробов, П.А. Студеникин, И.А. Щербаков, В.Е.Юмашев. Квантовая электроника, 17, №6 с. 723 (1990)
2. А.В. Шестаков «Активные элементы твердотельных лазеров», Фотоника, 2007
3. А.А. Данилов, В.Л. Евстигнеев, Н.Н. Ильичев, А.А. Малютин, М.Ю. Никольский, А.Ф. Умысков, И.А. Щербаков. Препринт ИОФАН №354 (1986)
4. Е.В. Жариков, В.В. Осико, А.М. Прохоров, И.А. Щербаков. Кристаллы редкоземельных галлиевых гранатов с хромом, как активные среды твердотельных лазеров. Изв. АН СССР, Сер. физ., 1984, т. 48, № 7, с. 1330-1342.

СТЕРЕОАТОМНЫЙ АНАЛИЗ ТРЕДНЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$

В.А. Клименко, В.А. Исаев, А.В. Скачедуб

Кубанский Государственный Университет,

Краснодар, Ставропольская, 149

valery_klimenko.1990@mail.ru

Результаты спектроскопических исследований атомов меди в смешанных кристаллах состава $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ свидетельствуют существовании двух различных электронных окружений Cu. Эти два окружения связаны с наличием ZnO_6 , соседствующих с CuO_6 октаэдров, причем, при увеличении содержания Cu наблюдается увеличение ковалентности химической связи с атомами кислорода. [1]. Различие в электронной структуре между двумя окружениями вызвано укорачиванием тетрагонально удлиненной связи Cu–O и изменениями в пропорциях основных состояний атомов меди.

Существование двух геометрически различных наборов октаэдров CuO_6 и ZnO_6 в смешанных кристаллах, но не в крайних точках растворов, может вызывать понижение макроскопической симметрии для срединных образцов, или, с другой стороны, приводить к дублированию элементарной ячейки.

Кристаллы состава $ZnWO_4$ принадлежат к моноклинной сингонии, пространственная группа P2/c, кристаллы $CuWO_4$ принадлежат к триклинной сингонии, пространственная группа P1. Фазовый переход от P1 к P2/c для смешанных кристаллов $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ происходит при $x=0,78$ [2].

Согласно литературным данным параметры R_{SD} и V_{VDP} полиэдров изменяются при изменении переноса электронной плотности. Так, уменьшение R_{SD} атома A можно трактовать как увеличение степени переноса электронной плотности с валентных орбиталей атома A на вакантные орбитали электроноакцепторных атомов X [3]. Аналогично, увеличение R_{SD} – свидетельство уменьшения переноса электронной плотности с валентных орбиталей металлов с уменьшением степени окисления [4]. Большой перенос электронной плотности от

металла к кислороду можно рассматривать как повышение степени ионности данной химической связи (или уменьшение степени ковалентности). Уменьшение R_{SD} можно рассматривать как увеличение степени ионности химической связи между металлом и кислородом.

Параметр G_3 увеличивается при увеличении вклада направленных взаимодействий в общую энергию кристалла [5,6]. Это означает увеличение степени ковалентности связей (так как ковалентные связи являются направленными).

Вектор D_A пропорционален градиенту локального электрического поля, созданного в области атома A всеми окружающими атомами в кристаллической структуре [4,7]. Это показывает значение и направление смещения ядра атома из геометрического центра, характеризующего центр тяжести V_{DP} [8]. Наличие не валентных взаимодействий ведет к значительным смещениям D_A [9]. Для кислорода $D_A > 0$, что можно интерпретировать как наличие локализованных электронных пар в валентной оболочке кислорода [5].

Сокращение межъядерных расстояний $r(A-X)$ в общем случае неизбежно сопровождается увеличением объема соответствующих парных пересечений типа $r_S \times R_{SD}$ или $R_{SD} \times r_S$. Ненулевые по величине указанные типы пересечений можно интерпретировать как наличие переноса электронной плотности с валентной оболочки атома радиуса r_S на вакантные валентные орбитали соседнего атома с радиусом R_{SD} . С указанной точки зрения пересечения второго типа, при которых одно из двух произведений непременно равно нулю, можно трактовать как донорно-акцепторные или ионные связи. Поэтому при образовании связи донором электронов (в рамках ковалентной модели химической связи) образующимся катионом (с позиций ионной модели) будет являться тот атом, значение r_S которого входит в ненулевое по абсолютной величине в указанные парные пересечения.

Согласно использованной модели при пересечениях типа Π_2 , Π_3 или Π_4 перенос электронной плотности между атомами A и X при возникновении связи $A-X$ в общем случае должен быть пропорционален следующей разности:

$$\Delta\Pi(A-X) = \frac{r_S(A) \times R_{SD}(X) - R_{SD}(A) \times r_S(X)}{V_{VDP}}$$

Для сравнения степени переноса электронной плотности используется безразмерная величина $\mu = \sum_{i=1}^n \Delta\Pi_i / V_{VDP}$.

Максимальному значению μ будет отвечать максимальный отрицательный заряд δ на атомах кислорода. Большему значению μ должна соответствовать более полярная связь, а меньшему значению μ - более ковалентная [3].

На рисунке 1 представлены полученные зависимости параметров элементарной ячейки твёрдых растворов состава $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ для разных значений x . На рисунке 2 представлены зависимости радиуса сферического домена, объёмов пересечений и степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле для позиции двухвалентного металла.

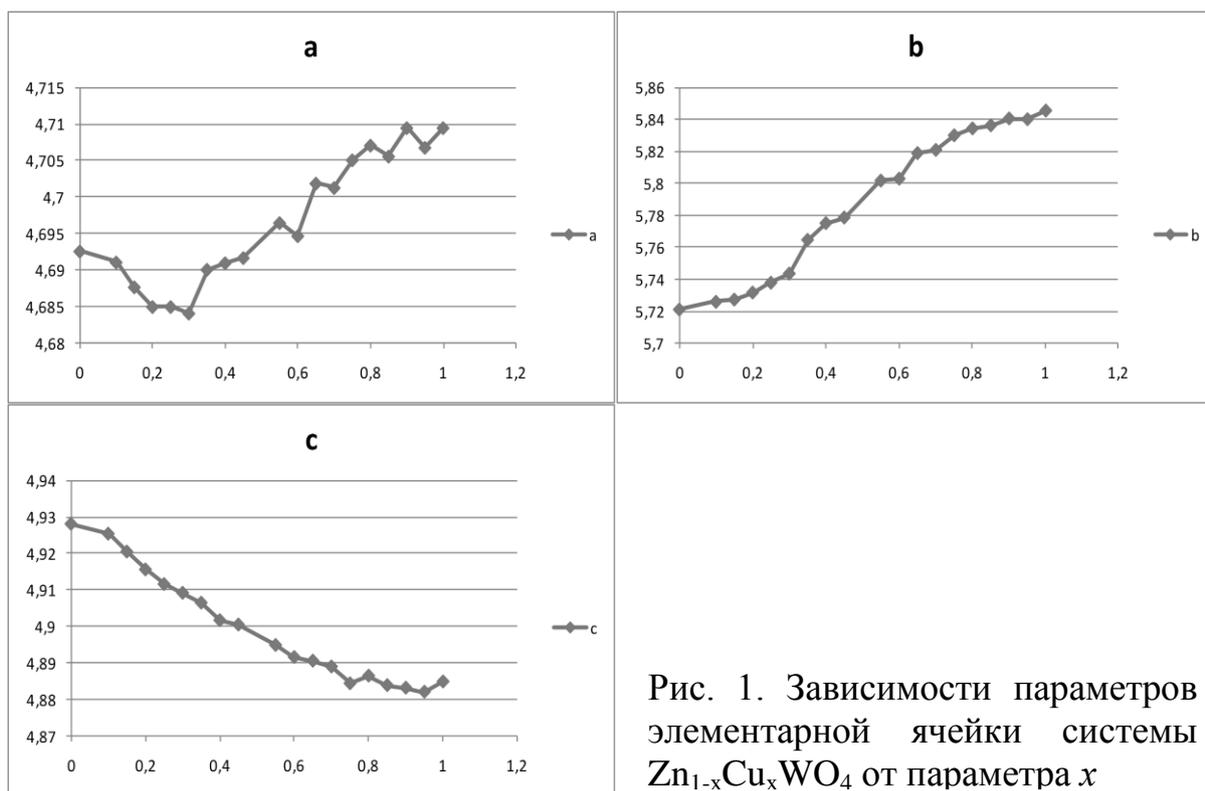


Рис. 1. Зависимости параметров элементарной ячейки системы $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ от параметра x

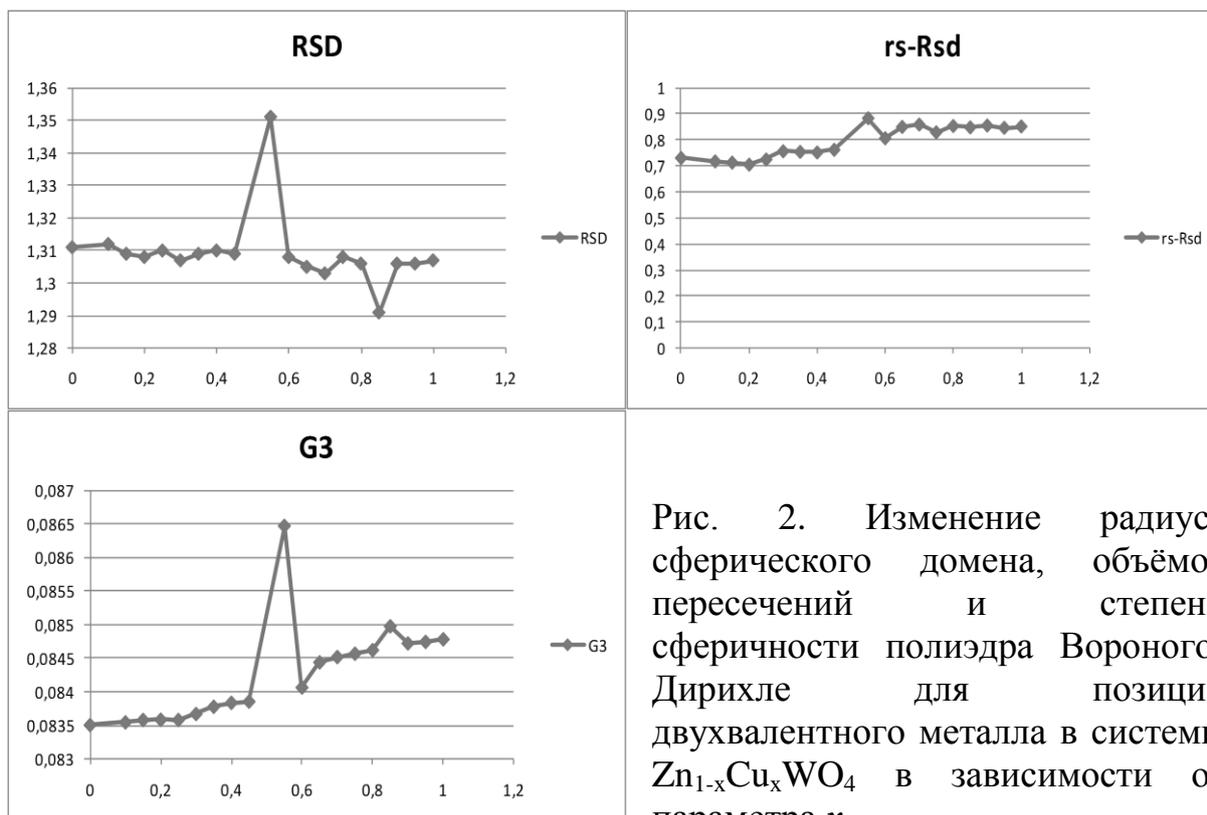


Рис. 2. Изменение радиуса сферического домена, объёмов пересечений и степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле для позиции двухвалентного металла в системы $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ в зависимости от параметра x

На основе данных структурного анализа был проведен стереоатомный анализ, построены графики зависимости, установлено, что для составов $Zn_{1-x}Cu_xWO_4$ при изменении x от 0 до 1 линейно возрастают параметры ячейки a и b монотонно возрастают, в то время как параметр c убывает. Так же в рассматриваемом ряду монотонно убывает радиус сферического домена R_{SD} , что свидетельствует об увеличении переноса электронной плотности между двухвалентным металлом и кислородом. При $x=0,55$ наблюдаются аномальные значения для радиуса сферического домена и степени сферичности полиэдра Вороного-Дирихле, что, скорее всего, связано с ошибочной интерпретацией рентгеноструктурных данных.

Литература

1. Distortion characteristics across the structural phase transition in $(Cu_{1-x}Zn_x)WO_4$ / P.F. Schofield, K.S. Knight, S.A. Redfern et al. // Acta Cryst. – 1997. – V. B53. – P. 102-112.
2. Rietveld study of the structural phase transition in the sanmartinite $(ZnWO_4)$ - cuproscheelite $(CuWO_4)$ solid solution / S.A.T. Redfern,

A.M. Bell, C.M. Henderson et al. // *Eur. J. Mineral.* – 1995. – Vol. 7. – P. 1019-1028.

3. Сережкин В.Н. Кристаллохимические радиусы и координационные числа атомов / В.Н. Сережкин, Д.В. Пушкин. - Самара: Изд-во «Самарский университет», 2004. – 64 с.

4. Vologzhanina A.V. Coordination polyhedra LnF_n (Ln=La-Lu) in crystal structures / A.V. Vologzhanina, D.V. Pushkin, and V.N. Serezhkin // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2006. – Vol 51. - № 5. – P. 747-758.

5. Morozov I.V. Modes of coordination and stereochemistry of nitrate groups in organic and organometallic nitrates / I.V. Morozov, V.N. Serezhkin, and S.I. Troyanov // *Russian Chemical Bulletin, International Edition.* – 2009. – V. 58. - № 12. – P. 2407-2417.

6. Каскадная эмиссия фотонов в люминофорах и стереоатомный анализ / В.А. Исаев, Г.Ф. Копытов, В.А. Лебедев и др. // *Научный журнал КубГАУ.* - 2012. - № 78. – С. 1-17.

7. Vologzhanina A.V. Coordination polyhedra LnF_n (Ln=Er, Tm, Yb, Lu) in crystal structures A.V. Vologzhanina, D.V. Pushkin, and V.N. Serezhkin // *Russian Journal of Coordination Chemistry.* – 2006. – V.32. - № 1. – P. 45-56.

8. Serezhkin V.N. Causes of Uranyl Ion Nonlinearity in Crystal Structures / V.N. Serezhkin, M.O. Karasev, and L.B. Serezhkina // *Radiochemistry.* – 2013. – V. 55. - № 2. – P. 137-146.

9. Serezhkina L.B. A Single Crystal X-ray Diffraction Study of $\text{R}[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_3]$ (R = K or NH_4) / L.B. Serezhkina, E.V. Peresyphkina, A.V. Virovets & etc. // *Radiochemistry.* – 2013. – V. 55. - № 1. – P. 31-35.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРА «ОСЦИГЕН» В СОСТАВЕ ЯМР РЕЛАКСОМЕТРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА БОКОВЫХ ПОЛОС

Игнатъев Б.В.

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

Виртуальный прибор «ОСЦИГЕН» (осциллограф-генератор) [1-2] был использован в составе для ямр релаксометра с использованием метода боковых полос [3], для которого необходимо генерировать синусоидальные сигналы с частотой ядерного магнитного резонанса ω и частотой модуляции магнитного поля ρ и сигнал m , управляющий сканированием магнитного поля. Упрощенная схема релаксометра приведена на рис. 1.

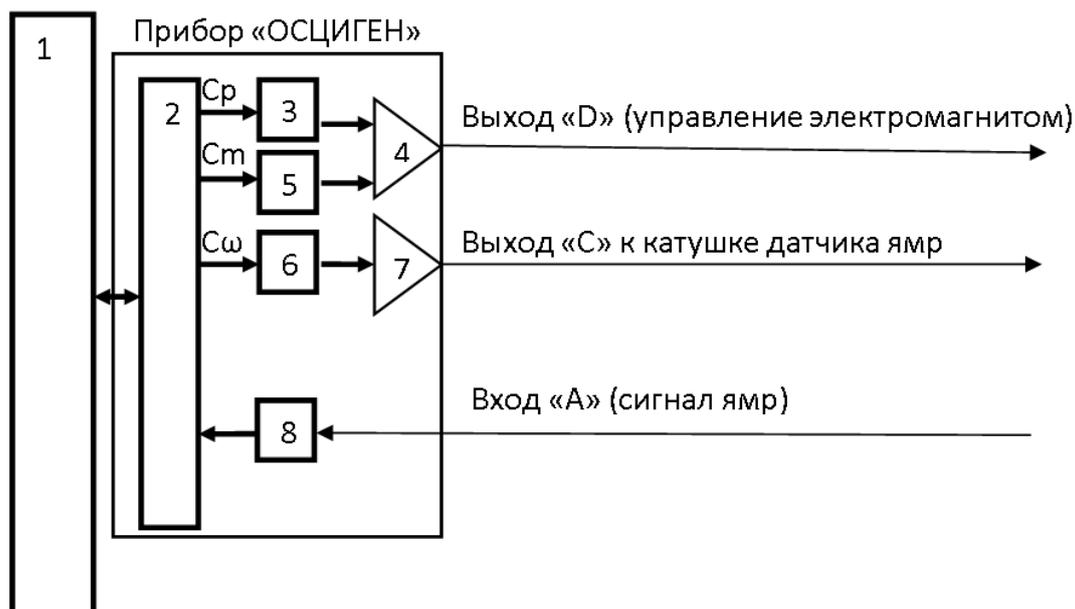


Рис.1. 1 – компьютер; 2 – интерфейс; 3,6 – блоки прямого цифрового синтеза частот ρ и ω ; 4 – усилитель-сумматор для канала D; 5 – регистр формирования сигнала m ; 7 – усилитель для канала C; 8 – цифро-аналоговый преобразователь и синхронный детектор для сигнала ямр. Ср, Cm, C ω – коды частот ρ , m , ω .

Литература

1. Заборовский В.С., Игнатъев Б.В., Гук М.Ю., патент на полезную модель № 33237, Многофункциональный цифровой вычислительный прибор для измерения и генерации сигналов «ОСЦИГЕН». Приоритет полезной модели 20 июня 2003 г.
2. <http://www.pro-rtc.ru/product/oscigen/>.
3. Н.М. Иевская, Р. М. Умарходжаев, Г.С. Быстров. //ЯМР релаксометр с использованием метода боковых полос // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. 1968. № 2. С. 3-10.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аванесов С.А.	320	Ермолаева Е.В.	105
Авдеев А.В.	130	Ерофеев Д.А.	62, 278
Аветисов И.Х.	105, 226	Жариков Е.В.	125, 287, 315, 320
Аветисов Р.И.	226	Жданова Н.В.	130, 221
Аветисян Ю.А.	48, 51	Журавлев К.С.	212
Аккузина А.А.	226, 105	Зазубович С.Г.	251
Алфимова Д.Л.	3	Заря А.И.	320
Анурова М.О.	105	Зюбин А.Ю.	263
Ануфрик С.С.	303, 311	Иванов А.Ю.	186, 189
Арустамян Д.А.	3	Иванов С.В.	217
Асатрян Г.Р.	33, 76, 81, 284	Игнатъев Б.В.	328
Бадалян А.Г.	76	Игнатъев Ф.Н.	174, 178
Балашов В.В.	41	Ирха В.А.	24
Баранов П.Г.	76	Исаев В.А.	320, 323
БелашВ.А.	303	Казакова А.Е.	19
Беляева Е.Н.	221	Казарян М.А.	141
Блохин Э.Е.	13	Клименко В.А.	323
Богатов Н.М.	135	Климин С.А.	71, 85
Бойко Р.М.	298	Климко Г.В.	217
Болдырев К.Н.	55, 57, 59	Константинова Е.И.	182, 263
Большухин В.А.	238	Копылов Ю.Л.	41
Борисова Т.М.	238	Копыцкий А.В.	186
Брюханов В.В.	182, 260, 263	Кравченко В.Б.	41
Важенин В.А.	33, 81	Крамущенко Д.Д.	76
Валько Н.Г.	303	Крымский М.И.	147
Васильев С.В.	186, 189	Кузнецов С.В.	203
Векшин М.М.	156, 161	Лавриков А.С.	300
Веневцев И.Д.	164	Лебедев А.В.	320
Войнилович А.Г.	217	Леоненя М.С.	292
Волынцев А.Б.	255	Ли Л.Е.	300
Воронов В.В.	203	Лис Д.А.	125, 287, 315
Галуцкий В.В.	168, 243	Лис О.Н.	287
Глушков Н.А.	98	Лозовский В.Н	28
Гончарова Л.М.	8	Лопухин К.В.	41
Горохова Е.И.	251	Лукашик О.А.	303
Гронин С.В.	217	Лунин Л.С.	3
Гук А.С.	141	Лунина М.Л.	19
Гурин А.С.	76	Луценко Е.В.	212, 217
Дерябин М.И.	130, 221	Ляпин С.Г.	57
Евстигнеев В.Л.	141, 147, 320	Мальцев А.С.	192
Евтушенко Я.А.	182	Мамелин Ю.В.	307
Единач Е.В.	76	Матвеева К.И.	182
Екимов Е.А.	57	Маякова М.Н.	203
Еримеев Г.А.	8	Молчанова А.Д.	55, 59

Мошкина Е.М.	55	Талалаев М.А.	141
Мыслицкая Н.А.	260, 263	Тарасов В.Ф.	125
Налбантов Н.Н.	243	Тарковский В.В.	311
Никитин В.А.	156, 161	Тихомирова Н.С.	260, 263
Новикова Н.Н.	85	Трифонов Е.Д.	48
Ованесян К.Л.	33, 284	Тумаев Е.Н.	268
Онищук С.А.	206, 226, 268, 292	Тучин В.В.	51
Орловский Ю.В.	93	Успенская Ю.А.	76
Осипова Ю.Н.	315	Федичкина Е.Л.	320
Павлов И.Н.	234	Федоренко С.Г.	93
Павловский В.Н.	212, 217	Федоров П.П.	203
Пашенко А.С.	13	Фокин А.В.	33, 81
Петрова О.Б.	105, 226	Ханин В.М.	76, 164
Петровская Ю.А.	260	Ханин В.М.	164
Петросян А.Г.	33, 76	Хомяков А.В.	105, 226
Петросян А.Г.	284	Цема А.А.	243
Петрухин Г.Д.	174, 178	Чеботарев С.Н.	8
Пигулев Р.В.	130	Чепрасова А.С.	307
Писарев Р.В.	59	Черненко К.А.	251
Поминова Д.В.	203	Чукалина Е.П.	62, 278
Пономарев Р.С.	255	Шакин О.В.	141
Потапов А.П.	33, 81	Шакуров Г.С.	284
Пухов К.К.	109	Шемет В.В.	41
Расковская И.Л.	234	Шестаков А.В.	298
Ржеуцкий Н.В.	212	Шестакова И.А.	298
Ринкевичюс Б.С.	234	Шмаргилов С.А.	168
Рогалин В.Е.	147	Щербаков И.А.	315
Рогожин М.В.	147	Яблонский Г.П.	212, 217, 292
Родный П.А.	164, 251	Яковенко Н.А.	156, 161, 168
Рожнова Ю.А.	203	Яковлев В.А.	85
Романов Н.Г.	76	Якунин А.Н.	51
Рябова А.В.	203	Яценко А.Н.	28
Сазонко Г.Г.	303, 311	Aljariwi A.	217
Самусев И.Г.	260, 263	Aljohani M.	217
Седова И.В.	217	Alyamani A.	217
Скачедуб А.В.	323	Asatryan H.R.	88
Славкина В.В.	287	Badalyan A.G.	88
Слежкин В.А.	182, 260	Badikov D.V.	114
Смирнов В.А.	315	Badikov V.V.	114
Сорокин С.В.	217	Badikova A.V.	114
Сосунов А.В.	255	Baranov P.G.	88
Социн Н.П.	238	Chebotayev E.V.	114
Строганова Е.В.	168, 243	Edinach E.V.	88
Субботин К.А.	125, 287, 315	Fintisova A.A.	114
Суханов А.А.	125	Hizhnyakov V.V.	38, 67
Тайдаков И.В.	105	Kamenskiy D.	59

Khanin V.M.	88	Petrov V.	114
Laptev V.B.	114	Romanov N.G.	88
Loot A.	67	Ronda C.	88
Mamin G.V.	88	Shchebetova N.I.	114
Medaglia P.G.	85	Sheina S.S.	114
Mitin K.V.	114	Shevyrdyaeva G.S.	114
Orlinskii S.B.	88	Uspenskaya Yu.A.	88
Orlovskii Yu.V.	38	Wieczorek H.	88
Pavlenko G.V.	114		

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXII Международной конференции

Научные редакторы – доктор физ.-мат. наук В.А. Исаев,
кандидат физ.-мат. наук А.В. Лебедев

Материалы издаются в авторской редакции
