Министерство образования и науки Российской Федерации Кубанский государственный университет Научный совет РАН по физике конденсированного состояния Российский фонд фундаментальных исследований Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXIII международной конференции

Краснодар 2017 Организационный комитет:

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

О-627 Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIII Междунар. науч. конф. (под науч. ред. В.А. Исаева, А.В. Лебедева) – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. – 380 с. – 500 экз.
 ISBN 978-5-8209-1376-1

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

Адресуются специалистам в области физики конденсированного состояния, преподавателям, магистрантам и аспирантам высших учебных заведений.

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

УДК 538.9 ББК 22.34

ISBN 978-5-8209-1376-1

©Кубанский государственный университет, 2017

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АВТО- И ФОТОЭМИССИИ В ОПТОЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВАХ

Н.П. Абаньшин^{1,2}, <u>Ю.А. Аветисян²</u>, Г.Г. Акчурин^{2,3}, Г.Г. Акчурин (мл)^{2,3}, А.Н. Якунин²

¹ООО «Волга - Свет», Россия, 410052, Саратов, пр. 50 лет Октября, 101, телефон (917)2096773, Email праbanshin@mail.ru ²Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия,410028, Саратов, ул. Рабочая 24, телефон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru, апуакипіn@mail.ru ³ Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, телефон (8452) 210722, Email akchuringg@mail.ru, buhanka@list.ru

характерно Настоящее активностью области время В создания перспективных электронных и фотонных приборов, функционирующих в режиме туннельной эмиссии электронов из углеродосодержащими катодов покрытиями холодных С 2]. [1, частности, планарных различного B В типа многоэлектродных структурах, подробно описанных в работах [2, 3], использовалась алмазоподобная пленка углерода (АПУ) наноразмерной толщины. Влияние такого рода плёнки на эффект ограничения туннельного тока в плоской трёхслойной структуре был экспериментально продемонстрирован в работе [4]. Этот эффект препятствует росту локальных значений плотности эмиссионного тока до критически высоких величин, приводящих к деградации характеристик катода, и, т.о., увеличивает срок его стабильной работы. Хотя попытки теоретической трактовки названного стабилизирующего влияния углеродосодержащих покрытий на величину автоэмиссионного тока предпринимались в ряде работ (см. [1 - 3]), уточненный анализ этого влияния остается актуальным и составляет цель настоящей работы.

АПУ Падение напряжения ПО толщине процессе В электропереноса может быть интерпретировано как падение напряжения некотором эффективном балластном на сопротивлении [3]. Механизм электропереноса в АПУ имеет квантовую туннельную природу. В зависимости от локальной напряжённости поля, электрофизических свойств и морфологии АПУ может преобладать, например, прыжковая проводимость или проводимость Пула-Френкеля. Учёт сопротивления АПУ введением эффективного удельного сопротивления ρ позволяет соответствующую феноменологическую построить модель Фаулера-Нордгейма в виде:

$$J = A \frac{(F - \rho J)^2}{\varphi} \exp\left[-B \frac{\varphi^{3/2}}{F - \rho J} \mathcal{G}(y)\right].$$
 (1)

Здесь J – плотность АЭ тока, постоянные $A \equiv e/(8\pi h)$, $B \equiv 8\pi (2m)^{1/2}/(3he)$, где e и m – абсолютное значение заряда электрона и его масса, соответственно, h – постоянная Планка, $F = \beta F_0$ – напряженность электрического поля, β – форм-фактор локального усиления внешнего поля напряжённости F_0 , φ – работа выхода материала эмиттера, $\mathcal{G}(y)$ – эллиптическая функция Нордгейма от аргумента $y \equiv (e^3 F - \rho J)^{1/2}/\varphi$.

Если помимо воздействия внешнего электростатического поля эмиттер вакуумного прибора облучается электромагнитным излучением, то величина эмиссионного тока изменяется, что дополнительной появлением фотоиндуцированной вызвано компоненты эмиссионного тока J_{ph}, обусловленной потоком электронов. Определяемое («горячих») неравновесных «горячих» туннелирования фотоэлектронов вероятностью значение плотности тока фотоэмиссии J_{ph} находится теперь из модифицированного уравнения Фаулера-Нордгейма, и может быть выражено как

$$J_{ph} = A \frac{(F - \rho J_{ph})^2}{\varphi - hv} \exp\left[-B \frac{(\varphi - hv)^{3/2}}{F - \rho J_{ph}} \mathcal{G}(y')\right] \frac{(1 - R_{\lambda})[1 - \exp(-\alpha_{\lambda} L)]\eta}{hv N_e c^*} I_{\lambda} \cdot (2)$$

Здесь $y' = [e^3(F - \rho J_{ph})]^{1/2} / (\varphi - hv)$ -относительное снижение высоты потенциального барьера для неравновесных фотоэлектронов, R_{λ} -коэффициент отражения поверхностью эмиттера оптического

излучения на длине волны λ , α_{λ} - коэффициент поглощения оптического излучения в эмиттере толщиной L, η - квантовая эффективность (безразмерное отношение числа фотоэлектронов, достигающих поверхности эмиттера, к числу поглощённых фотонов), *hv*- энергия фотона, N_e- концентрация электронов в зоне проводимости для эмиттера, I_{λ} -интенсивность оптического излучения, c^{*} = c/n_{λ}; с-скорость света, n_{λ}-показатель преломления материала эмиттера. Плотность полного эмиссионного тока находится как сумма авто- и фотоэмиссионных компонентов.

Отметим, что, плотности тока фигурирует в обеих частях уравнений (1), (2) и, следовательно, должны находиться как соответствующие решения этих нелинейных трансцендентных уравнений. Эти решения представлены на рис.



Рис. Зависимость локальной плотности тока от величины эффективного удельного сопротивления *ρ* алмазоподобной пленки углерода при работе выхода электрона φ=3.5 эВ. (а) – зависимость автоэмиссионной компоненты (согласно (1)) для значений локальной напряжённости поля F=2.5 В/нм – кривая 1, 2.25 В/нм – 2 и 2 В/нм – 3. (б) – зависимость фотоэмиссионной компоненты (согласно (2)) при локальной напряжённости поля F=2 В/нм для следующих длин волн облучающего света ИК диапазона: кривая 1 – *λ*=810 нм, 2—1300 нм, 3— 1550 нм. Доля неравновесных фотоэлектронов, относительно равновесных составляет 10⁻⁶

образом, Таким предложена математическая модель, описывающая механизм стабилизации туннельного тока авто- и фотоэмиссии. Реализованный алгоритм позволяет дать количественную оценку эффективного ВЛИЯНИЯ удельного алмазоподобной сопротивления пленки ρ углерода при различных характерных величинах F, ϕ и λ на понижение уровня авто- и фотоэмиссионных компонентов плотности тока J и J_{ph}, формулировки условий. Результаты полезны ДЛЯ обеспечивающих оптимальное сочетание достаточной эффективности стабильности функционирования И оптоэлектронных устройств.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 16-19-10455.

Литература

1. R.G. Forbes. Appl. Phys. Lett. 110, 133109 (2017)

2. Абаньшин Н.П., Аветисян Ю.А., Акчурин Г.Г., Логинов А.П., Морев С.П., Мосияш Д.С., Якунин А.Н. Письма в ЖТФ, 42, Вып. 10, С. 25 (2016).

Yakunin, A. N., Aban'shin, N. P., Akchurin, Gar. G., Akchurin, Geor. G., Avetisyan, Y. A., Proc. SPIE, 9746, 974620(8 pp) (2016).
 J. B. Cui, M. Stammler, J. Ristein, and L. Ley, J. Appl. Phys. 88, 3667 (2000)

Abstract. The results of numerical simulation based on the modified Fowler-Nordheim equations are presented. One of the possible mechanisms for stabilizing the functioning of the field emission and photoemission cathodes is discussed.

ДИСПЕРСИЯ ИМПУЛЬСА ОТДАЧИ ФОТОНА ПРИ РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА БЭК

<u>Ю.А. Аветисян¹</u>, В.А. Малышев², Е.Д. Трифонов³

¹Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия, 410028, Саратов, ул. Рабочая 24, телефон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru ² Zernike Institute for Advanced Materials, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands телефон (+3150)8508131, Email v.malyshev@rug.nl ³Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Россия, 191186, С.-Петербург, Мойка 48, телефон (812)3144885, Email thphys@herzen.spb.ru

Прецизионное измерение импульса фотона в дисперсионной представляет фундаментальный, не только но среде И практический интерес. Исследования подобного рода используются в настоящее время в квантовой метрологии, в частности, для определения отношения постоянной Планка h к массе атома *m*, а также константы сверхтонкой структуры α [1].

Существуют два определения импульса фотона в среде, сформулированные уже более 100 лет назад Абрагамом и Минковским. Согласно Абрагаму, импульсу фотона в среде следует приписать значение $\hbar k/n$, где $\hbar k$ - импульс фотона в вакууме и *n* - показатель преломления среды. В соответствии с определением Минковского, импульс фотона в среде равен *ħkn*. Несмотря на преклонный возраст этой дилеммы, дискуссия продолжается в настоящее время (см., И например, [2]). Сравнительно недавно она была разрешена Барнеттом [3], который показал, что определение Абрагама соответствует кинетическому импульсу, время В то как определение Минковского - каноническому. Результат измерений импульса фотона зависит от постановки эксперимента. Данные различных экспериментов не противоречат друг другу, так как в одной их части измеряется импульс Абрагама, а в другой - Минковского.

В настоящей работе мы предлагаем микроскопическую теорию эксперимента по измерению импульса фотона при света на бозэ-эйштейновском конденсате (БЭК) рассеянии разреженного газа [4], в котором было показано, что импульс фотона в БЭК соответствует импульсу Минковского. Для этого мы используем полуклассическую теорию рассеяния света на БЭК (см. обзор [5] и ссылки в нем). Упрощенная теория эксперимента [4] была опубликована в нашей недавней работе Здесь ΜЫ обобщаем [6]. ee для условий, существенно приближенных к таковым в эксперименте [4].

Рассматривается БЭК газа⁸⁷Rb сигарообразной формы, импульсными облучаемый стоячими двумя волнами С интервалом времени т в направлении, перпендикулярном к оси [4]). вытянутости (для деталей CM. Поэтому его ΜЫ ограничиваемся одномерной моделью взаимодействия света с конденсатом. В эксперименте [4] были активными два перехода ⁸⁷Rb, разделенные интервалом 157 МГц. Согласно этому, мы рассматриваем атом конденсата как трехуровневую Бозе-частицу, характеризующуюся состояниями |a>, |b> и |c> и собственными значениями энергии E_a , $E_b < E_c$, соответственно, основного (a) и возбужденных (b) и (c) состояний.

Наш подход основан на уравнениях Максвелла для поля и уравнении Шредингера для атомной подсистемы. В приближении медленного изменения амплитуд полей и амплитуд волновой функции атома данная система уравнений имеет вид

$$(\frac{\partial}{\partial t} + v_{j}\frac{\partial}{\partial x})a_{j} = -i\omega_{j}a_{j} + \bar{E}^{+}[b_{j+1} + \mu c_{j+1}] + \bar{E}^{-}[b_{j-1} + \mu c_{j-1}], (1)$$

$$(\frac{\partial}{\partial t} + v_{j+1}\frac{\partial}{\partial x})b_{j+1} = i(\Delta_{ab} - \omega_{j+1} + i\frac{\gamma}{2})b_{j+1} - E^{+}a_{j} - E^{-}a_{j+2}, (2)$$

$$(\frac{\partial}{\partial t} + v_{j+1}\frac{\partial}{\partial x})c_{j+1} = i(\Delta_{ac} - \omega_{j+1} + i\frac{\gamma}{2})c_{j+1} - \mu[E^{+}a_{j} + E^{-}a_{j+2}], (3)$$

$$E^{+}(x,t) = E_{0}(t) + 2\int_{0}^{x} dx' \sum_{j=0,\pm2,\dots} [b_{j+1}(x',t) + \mu c_{j+1}(x',t)]\bar{a}_{j}(x',t), (4)$$

$$E^{-}(x,t) = E_{0}(t) + 2\int_{x}^{1} dx' \sum_{j=0,\pm2,\dots} [b_{j-1}(x',t) + \mu c_{j-1}(x',t)]\bar{a}_{j}(x',t), (5)$$

гле В качестве единиц длины И времени использованы конденсата L поперечный размер И временной масштаб $\tau_R \equiv \hbar/(\pi d_{ab}^2 k L N_0)$. Здесь N_0 – концентрация атомов БЭК, d_{ab} (d_{ac}) – дипольный момент перехода а \leftrightarrow b (а \leftrightarrow c), и в нашем случае их $\mu \equiv d_{ac}/d_{ab} = \sqrt{3/5}$. Далее, амплитуды полей, отношение распространяющихся вперед (назад) E^+ (E^-) и внешних полей E_0 нормированы на $i\hbar/(d_{ab}\tau_R)$; $\omega_i = \hbar j^2 k^2 \tau_R/(2m)$ и $v_i = \hbar j k \tau_R/(mL) - \hbar j k \tau_R/(mL)$ соответственно, частота отдачи и скорость атома массы *m*, где индекс $j=0, \pm 2, \pm 4,...$ для основного состояния и $j=\pm 1, \pm 3,... - для$ возбужденных, $\Delta_{ab} = (\omega - \omega_{ab})\tau_R$, $\Delta_{ac} = (\omega - \omega_{ac})\tau_R$ – отстройки частоты ω внешнего поля от атомных резонансов ω_{ab} , ω_{ac} , $\gamma = \Gamma \tau_R$ гле Г – скорость спонтанного распада возбужденных состояний.

Единственным ненулевым начальным условием для уравнений (1) – (5) является $a_0(x, t=0)=1$. На основании численного решения этих урав-нений для различных значений Δ_{ab} (при за- данной размерной раз- ности ($\Delta_{ab}-\Delta_{ac}$)/2 π = 157 МГц) рассчитыва- лось, в частности, квантово-механичес- кое среднее $\langle k_2 \rangle$ им- пульса в состоянии a_2 (для деталей см. [6]).



Рис.1. Д_{аb}-зависимости δk₂/2k, рассчитанные для перехода а↔b (точки) и с учетом дополнительного перехода а↔c (сплошные линии) для значений параметров того же порядка, что в эксперименте [4].
Вертикальная пунктирная прямая показывает отстройку перехода а↔b от перехода а↔c в 157 МГц

рис.1 представлена зависимость отклонения импульса Ha отдачи в конденсате $\langle k_2 \rangle$ от его вакуумного значения 2k, $\delta k_2 =$ $<\!\!k_2\!\!>$ - 2k, как функция отстройки \varDelta_{ab} . Учет дополнительного перехода а с сдвигает дисперсионную кривую в области положительных отстроек Δ_{ab} на величину $\approx 157 \mathrm{MFu}$, ЧТО результатом согласуется с эксперимента [4]. полностью $\delta k_2/2k$ $\Delta_{\rm ab}$ хорошей точностью Зависимость OT С аппроксимируется формулой $\delta k_2/2k = n-1$, где n - резонансныйпоказатель преломления с учетом двух переходов. Отсюда следует, что импульс фотона в БЭК, измеренный в эксперименте [4], является импульсом Минковского.

Работа поддержана РФФИ (грант №15-02-08369-а).

Литература

1. S. Gupta *et al.*, "Contrast interferometry using BECs to measure h/m and α ," Phys. Rev. Lett. **89** 140401 (2002).

2. R. N. C. Pfeifer *et al.*, "Colloquium: Momentum of an electromagnetic wave in dielectric media," Rev. Mod. Phys. **79**, 1197 (2007).

3. S. M. Barnett, "Resolution of the Abraham-Minkowski dilemma," Phys. Rev. Lett. **104**, 070401 (2010).

4. G. K. Campbell *et al.*, "Photon recoil momentum in dispersive media," Phys. Rev. Lett. **94**, 170403 (2005).

5. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, "К теории рассеяния света бозе-эйнштейновским конденсатом разреженного газа," УФН **185**, 307 (2015).

6. Yu.A. Avetisyan, V.A. Malyshev and E.D. Trifonov, "Photon recoil momentum in a Bose–Einstein condensate of a dilute gas," J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **50**, 085002 (2017).

Abstract. We investigate the dispersion of photon recoil momentum in the process of light scattering on a Bose-Einstein condensate of a dilute atomic gas.

К ПРОЯВЛЕНИЮ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В НАНОПЛАЗМОНИКЕ

<u>Ю.А. Аветисян</u>¹, С.В. Зарьков¹, А.Н. Якунин¹, В.В. Тучин^{1, 2, 3}

¹Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия,410028, Саратов, ул. Рабочая 24, телефон (8452)221693, Email yuaavetisyan@mail.ru, szarcov@gmail.com, ANYakunin@mail.ru ²Саратовский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, телефон (8452) 210722, Email tuchinvv@mail.ru

³Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 36, телефон +7(904)2419710, Email tuchinvv@mail.ru

эффекты, В настоящее время интенсивно исследуются локализацией электромагнитных обусловленные полей В наноструктурированных объектах различного рода. Помимо общетеоретической значимости, такие исследования открывают новые возможности в ряде актуальных приложений: в частности наноплазмоники, методы которой области В активно используются в современных биомедицинских разработках [1]. Здесь актуальной задачей является получение надежных данных о характеристиках температурных полей, фотоиндуцированных в допированной биоткани, плазмонно-резонансными наночастицами. В частности, значительный интерес представляет детальный анализ теплового воздействия на мембрану клетки контактирующих с ней наночастиц, облучаемых лазерным светом.

В этой связи, в настоящей работе сообщается о результатах компьютерного моделирования локальных распределений температурных полей, индуцируемых в среде с фотопоглощающими наночастицами с учетом концентрационных эффектов.

например, работу [2] Ранее было показано (СМ., И цитируемую там литературу), что при расчёте дифракции лазерного излучения на наноразмерных шарах допустимо их рассмотрение в виде точечных диполей при ограничительных условиях $a/D \le 1/3$, ka << 1, где a и D – радиус и расстояние между центрами этих наношаров, соответственно, k – волновое число облучающего поля в среде. Это позволяет перейти от весьма сложных уравнений дифракции света на множестве шаров [3] к существенно произвольного размера более простым уравнениям. Такой подход был успешно применен в работе [2] по анализу локализации оптических сигналов в градиентной цепочке серебряных наношаров.

Далее мы тоже сосредотачиваем внимание на линейной цепочке наношаров, но в отличие от работы [2], где волновой вектор облучающего света был направлен вдоль цепочки, анализируем случай нормального падения света. Такая ситуация предпочтительной представляется для оценки теплового воздействия мембрану клетки контактирующих на ней С наночастиц.

решения В результате **(B** рамках вышеупомянутого приближения точечных диполей) задачи дифракции лазерного конгломератах наношаров, нами рассчитывалась на света плотность тепловых источников, обусловленных поглощением Варьировалась длительность, излучения. интенсивность И направление вектора поляризации облучающего света, размеры и близость в расположении наношаров, их число. Далее, на решения нестационарного основании уравнения теплопроводности анализировалась кинетика соответствующего фотоиндуцированного температурного поля. Результаты одного из таких расчетов частично отражены на рисунке. Здесь демонстрируется кинетика нагрева семи одинаковых золотых наношаров, эквидистантно расположенных в виде линейной приближении Температура рассчитывалась цепочки. В эквивалентных тепловых источников [4, 5] при следующих значениях тепловых характеристик окружающей среды (воды): удельная теплоемкость 4182 Дж/(кг·град), плотность 10³кг/м³, коэффициент теплопроводности 6 Bт/(град·м). Начальная

температура наночастиц и окружающей среды $T_0=26^{\circ}$. Из рисунка видно: при поляризации поля параллельной цепочке, нагрев наношаров приблизительно вдвое превышает их нагрев в случае перпендикулярной поляризации. Причем, в этом последнем случае нагрев шаров оказывается меньше, чем при отключенном дифракционном влиянии этих наношаров, т.е. в приближении однократного рассеяния.



Отметим также, что малое различие фрагментов б и в свидетельствует о том, что с течением времени происходит снижение темпа аккумуляции энергии собственно в

наночастицах, относительный рост энергоотвода от них в окружающую среду, что фактически означает переход в квазистационарный режим нагрева.

Таким образом, настоящей работе сообщается В 0 результатах, полученных на основании разработанных методов локальных распределений фототермических расчета характеристик полей, формирующихся в средах, допированных фотопоглощающими Продемонстрирована наночастицами. поляризационная эффекта взаимного зависимость дифракционного близко влияния расположенных фотопоглощающих наночастиц, что может заметно сказываться на величине индуцируемых оптических и температурных полей, и должно быть учтено для обеспечения корректности результатов соответствующего моделирования.

В работе использованы подходы, разработанные ранее при выполнении гранта Российского научного фонда (проект №14-15-00186).

Литература

1. V.V. Tuchin (Ed.), *Handbook of Optical Biomedical Diagnostics*. *Light-Tissue Interaction*, vol.1-2, 2nd ed., SPIE Press PM262, PM263, Bellingham, WA, USA (2016).

2. A.V. Malyshev, V.A. Malyshev and J. Knoester, Nanoletters, 8,. 2369 (2008).

3. M.I. Mishchenko, Optics Express, 16, 2288 (2008).

4. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, Материалы XX Всероссийской конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред". Краснодар, Россия, 14–20 сентября 2014, С. 27-31.

5. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, *Квант.* электроника, 40, 1081 (2010).

Abstract. In this paper, we discuss the results of computer simulation of the kinetics of temperature fields induced in a medium with closely spaced photoabsorbing nanoparticles.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШТАРКОВСКИХ УРОВНЕЙ ОСНОВНОГО МУЛЬТИПЛЕТА ИОНА Er³⁺ В КРИСТАЛЛАХ ErM₃(BO₃)₄ (M= Ga, Fe, Al). ПОУЧИТЕЛЬНАЯ ИСТОРИЯ ОБ УРОВНЕ С ЭНЕРГИЕЙ 130 см⁻¹

<u>Д.А. Ерофеев</u>^{1,2}, И.А. Гудим³

 ¹ ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, 5
 ² Московский Физико-Технический Институт, 141701, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9
 ³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38 erofeev@isan.troitsk.ru

Термически и химически стабильные бораты со структурой (пространственная минерала хантита природного группа симметрии R32) с общей формулой $RM_3(BO_3)_4$, (R = Y, La–Lu; M = Al, Ga, Sc, Cr, Fe) интересны магнитными и нелинейными оптическими свойствами. Кристаллы редкоземельных (P3) алюмоборатов, с одной стороны, находят применения в качестве лазерных сред, с другой стороны, в них наиболее ярко проявляется магнитоэлектрический (МЭ) эффект. Отличный от нуля магнитный момент ионов Fe³⁺ и взаимодействие его с магнитной подсистемой редкой земли порождают новый класс мультиферроиков – редкоземельные ферробораты RFe₃(BO₃)₄. Существенный МЭ эффект отмечается в случае ферроборатов неодима и самария, имеющих легкоплоскостную магнитную структуру [1]. Однако для легкоплоскостного $ErFe_3(BO_3)_4$ величина электрической поляризации оказалась пренебрежимо мала [1]. Особая роль при объяснении термодинамических, магнитных и МЭ свойств отводится энергетической структуре уровней основного мультиплета РЗ иона. Данная работа посвящена истории установления точной схемы штарковских уровней основного мультиплета ${}^{4}I_{15/2}$ иона Er^{3+} в $ErFe_{3}(BO_{3})_{4}$.

Монокристаллы $ErM_3(BO_3)_4$ (M= Ga, Fe, Al) были выращены раствор-расплавным методом на основе тримолибдата висмута. Из них подготовлены ориентированные образцы толщиной от 0.15 мм до 2 мм. Спектры пропускания были зарегистрированы на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Температурные измерения проводились с помощью криостата замкнутого цикла Cryomech ST403.

На предыдущей конференции были впервые приведены результаты полного спектроскопического исследования монокристаллов $ErFe_3(BO_3)_4$ [2]. Искомые 8 штарковских уровней основного мультиплета иона Er^{3+} в $ErFe_3(BO_3)_4$ имеют следующие энергии: 0, 46, 105, 160, 194, 244, 279, 296 см⁻¹ [2]. Мы решили сравнить их с известными в литературе данными по изоструктурному соединению $ErAl_3(BO_3)_4$.

В целом, полученные данные удовлетворительно совпали с литературными, за исключением уровня с энергией ~ 130 см⁻¹, фигурировавшего в ряде работ. Впервые уровень 124.6 см-1 появился в работе [3] для ErAl₃(BO₃)₄. В указанной работе уровни основного мультиплета получены с помощью расчёта по теории кристаллического поля (КП), где вариация параметров КП проводилась с целью достижения максимального соответствия с температурной зависимостью магнитной восприимчивости. В получены спектроскопические данные работе [4] были 0 Er^{3+} в YFe₃(BO₃)₄: Er. уровнях штарковских иона Схема основного мультиплета по-прежнему содержит уровень 126 см⁻¹. Авторы [4] проводили измерения при трёх температурах и в статье приводят исключительно широкодиапазонные спектры, не удостовериться позволяющие наглядно существовании В сомнительного уровня. Следом идёт работа 2003 года с теми же авторами [5]. Здесь представлены спектры поглощения в области переходов ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2,11/2}$ при 9. 40 K при И комнатной температуре. приведённой [5] таблице В В значатся 4 спектральные линии, соответствующие переходам с уровня 130 см⁻¹. Но идентифицировать их на представленных в статье [5] представляется не возможным. Ha основе рисунках экспериментальных работы [5] был данных ИЗ проведён теоретический расчёт [6], который не подтвердил существование

уровня 130 см⁻¹. В конечном итоге мы обратились к одному из авторов работы [5], который указал на работу [7]. В ней мы действительно обнаружили в явном виде спектр поглощения, содержащий разрешенную слабоинтенсивную линию, отстоящую от одной из основных линий на 130 см⁻¹. Тем не менее, эта линия присутствует в низкотемпературных спектрах при 9 К, в отличии от линии, обозначенной как переход с уровня 47 см⁻¹. Вероятно, эта слабоинтенсивная линия относится к поглощению примеси. Недавняя работа по спектроскопии $ErAl_3(BO_3)_4$ [8] также не является убедительной, поскольку вся идентификация в ней проведена по измерениям при единственной температуре T=90 К. В месте с тем, авторами [8] утверждается наличие штарковского уровня иона Er^{3+} с энергией 122 см⁻¹.

Состоятельность собственных данных мы, прежде всего, проверили путём тщательного анализа спектров поглощения ErFe₃(BO₃)₄ на наличие уровня 130±10 см⁻¹. Положения ни одной из линий, соответствующих переходам с возбуждённых уровней основного мультиплета иона Er³⁺, не согласовывались с указанным интервалом волновых чисел. Более того, измерение спектров образца толщиной 2 мм позволило, с одной стороны, адекватно определить энергии 6, 7 и 8 штарковских уровней мультиплета⁴I_{15/2}, с другой стороны, в области перехода была обнаружена линия, которая однозначно $^{4}\mathrm{I}_{15/2} \rightarrow ^{4}\mathrm{I}_{11/2}$ приписывается к переходу с уровня 194 см⁻¹. Впоследствии мы решили построить схему штарковских уровней основного мультиплета иона Er³⁺ в двух изоструктурных соединениях – ErAl₃(BO₃)₄ и ErGa₃(BO₃)₄. Измерения спектров этих соединений, в отличии от ErFe₃(BO₃)₄, исключают влияние фазовых переходов на электронные уровни. Схема уровней основного мультиплета была определена аналогично ErFe₃(BO₃)₄ [2]. Полученные данные сведены в таблицу 1. Таким образом, уровень с энергией ~ 130 см⁻¹ никак не проявился в оптических спектрах ни одного из трёх исследуемых нами соединений.

Таблица 1. Энергии штарковских уровней (см⁻¹) основного мультиплета ${}^{4}I_{15/2}$ иона Er^{3+} в кристаллах $ErM_{3}(BO_{3})_{4}$. Соединения расположены в порядке возрастания ионного радиуса иона M^{3+}

порядке возрастания попного раднуса попа и								
$ErGa_3(BO_3)_4$	0	46	81	112	168	216	266	296
$ErFe_3(BO_3)_4$	0	46	105	160	194	244	279	296
$ErAl_3(BO_3)_4$	0	47	74	95	158	252	286	315

Литература

1. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камилов 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. 36. № 6. С. 640.

2. Е.П. Чукалина, Д.А. Ерофеев. XXII-я Международная Конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 18-24 сентября 2016, г.Краснодар. // Материалы конференции. 2016. С. 278.

3. D. Neogy, K.N. Chattopadhyay, P.K. Chakrabarti, H. Sen, B.M. Wanklyn // J. Phys. Chem Solids. 1998. V. 59. No. 5, P. 783.

4. I. Földvári, E. Beregi, A. Munoz F, R. Sosa, V. Horváth // Optical Materials. 2002. V. 19. P 241.

5. I. Földvári, E. Beregi, R. Capelletti, A. Baraldi, A. Munoz & R. Sosa // Radiation Effects & Defects in Solids. 2003. V. 158. P. 285.

6. M. Dammak // J. of Alloys and Compounds. 2005. V. 393. P. 51.

7. I. Földvári, E. Beregi, R. Capelletti and A. Baraldi // Phys. Stat. Sol.(c). 2005. V. 2. No. 1. P. 260.

8. A.V. Malakhovskii, V.V. Sokolov, I.A. Gudim // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 698. P. 364.

Abstract. The optical spectra of oriented $\text{ErM}_3(\text{BO}_3)_4$ (M = Fe, Al, Ga) single crystals are studied by high-resolution Fourier transform spectroscopy. The analysis of the temperature-dependent spectra allows determining the energies of the Kramers doublets of the ground multiplet of the Er^{3+} ion in the compounds. The data are compared to those available in the literature. A bibliographic research is done on the level ~ 130 cm⁻¹ of the Er^{3+} ion, which is common in published studies but we could not identify. Discouraging conclusions are made on the quality of modern research.

ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ СВЕТА В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ ТЬFe₃(BO₃)₄

Е.П. Чукалина

Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г.Троицк, ул. Физическая, 5 echukalina@isan.troitsk.ru

Изинговский характер и структура электронных уровней иона Tb³⁺ определяют свойства мультиферроика TbFe₃(BO₃)₄. Сильно анизотропный g-фактор основного квазидублета иона $(g_x = g_v \approx 0,$ g_z=17.5) проявляется на тербия температурных зависимостях магнитной восприимчивости, намагниченности и в легкоосной магнитной структуре (магнитные моменты железа и кристаллографической оси тербия параллельны c)ниже T_N=40 К. Кроме антиферромагнитного температуры Нееля, упорядочения TbFe₃(BO₃)₄ претерпевает структурный фазовый переход $R32 \rightarrow P3_121$ при T_c=198.5 K [1]. Структурный переход аномалиями сопровождается магнитоэлектрических $(M\Im)$ И диэлектрических свойств. диэлектрическая таких как проницаемость И тепловое расширение [2]. Величина индуцированной магнитным полем электрической поляризации в легкоосных редкоземельных (РЗ) ферроборатах не превышает $MкKл/M^2$, десятков несколько что существенно меньше ~500 мкКл/м² для значения легкоплоскостного рекордного SmFe₃(BO₃)₄ [2]. Однако, в ряду этих соединений TbFe₃(BO₃)₄ температурным выделяется неординарным поведением квадратичного МЭ эффекта, который остается довольно большим $(\pm 3 \times 10^{-3} \text{ мкКл/м}^2 \cdot \text{к} \exists^2)$ вплоть ДО комнатных температур, превышая квадратичный эффект В известном высокотемпературном мультиферроике BiFeO₃. При этом знак электрической поляризации меняется при повороте магнитного поля на 90° [3]. Эти обстоятельства представляют интерес для практических применений.

К настоящему времени TbFe₃(BO₃)₄ хорошо изучен. Исследованы температурно-полевые зависимости

термодинамических, диэлектрических, МЭ, магнитных и магнитооптических свойств [3-5], на основе полных спектроскопических данных выполнен теоретический расчёт и найдены параметры кристаллического поля и обменных *f-d* взаимодействий [6]. По этой причине TbFe₃(BO₃)₄ выбран для объяснения температурного поведения двулучепреломления.

Интерференция спектрах В пропускания двулучепреломляющего монокристалла TbFe₃(BO₃)₄ обнаружена Проводилось спектроскопическое случайно. исследование образца толщиной 0.55 мм, представляющего собой пластинку, плоскости которой параллельны кристаллографической оси с (для измерения в π-, σ-поляризациях). Спектры пропускания регистрировались на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR. Температурные измерения выполнялись с заливного помощью оптического гелиевого криостата И криостата замкнутого цикла Cryomech ST403. Для получения линейно поляризованного излучения в средней инфракрасной использовался поляризатор области BaF_2 на основе дифракционной решётки. В силу того, что кристаллографическая ось с образца оказалась отклонена от направления вектора поляризации, в спектре пропускания появилась характерная прошедшего модуляция потока, через образец, вследствие интерференции обыкновенного необыкновенного лучей. И Следует заметить, что это стало возможным благодаря тому, что излучение от источника в фурье-спектрометре после отражения от светоделительной пластинки под углом Брюстера, частично поляризовано. Затем мы применяли поляризатор и анализатор, которые представляют собой два одинаковых поляризатора KRS-5, плоскости поляризации которых находятся под углом 90°. Образец при этом помещается в криостат так, что линейно поляризованный свет (после поляризатора) распространяется кристаллографической оси перпендикулярно С. которая находится под углом 45° к вектору поляризации для получения интерференционных максимальной интенсивности полос. Пример зарегистрированного таким образом спектра показан на рисунке 1.



температуре

Температурное одной изменение положения ИЗ интерференционных полос $v_{max}(T)$ Рисунке 2. показано на Зависимость $v_{max}(T)$ демонстрирует яркие особенности вблизи температур известных фазовых переходов в TbFe₃(BO₃)₄. В области температуры структурного фазового перехода, вблизи $T_c=199\pm1$ K, зависимость $v_{max}(T)$ претерпевает скачкообразное изменение. Ход зависимости $v_{max}(T)$ в области 5 К < T < 100 К, характерен для фазового перехода второго рода при T_N=40 K, что подтверждается согласием температурной С зависимостью обменного расщепления основного квазидублета иона Tb^{3+} .

Поначалу построенная зависимость $v_{max}(T)$ представлялась удобным способом определения значений температур фазовых переходов в исследуемом кристалле. Особенно это касалось высокотемпературного структурного фазового перехода. Дело в том, при повышении температуры T \geq 150 K спектральные линии в области *f*-*f* переходов в R³⁺ ионах значительно уширяются, что не даёт возможность определить величину T_c для ферроборатов RFe₃(BO₃)₄ с R=Tb-Er. В тоже время известно, что значение температур T_c отличаются для разных образцов одного и того же соединения, что связано с вхождением примеси из флюса в кристалл, зависящее от технологии. Так, по температурной

зависимости теплоёмкости температура $T_c=192$ К, и, кроме того, заметна дополнительная особенность при $T < T_c$, которая никак не обсуждается [4]. Температурная зависимость сдвига интерференционной полосы показала двухступенчатый характер структурного фазового перехода для некоторых кристаллов TbFe₃(BO₃)₄. Впоследствии размышления о физических факторах, влияющих на характер зависимости $v_{max}(T)$, привели к важным заключениям.



интерференционной полосы

В статье [6] отмечалось, что скачок на температурной зависимости положения максимума интерференционной полосы T_c вблизи В α-поляризованном спектре пропускания плоскопараллельного образца TbFe₃(BO₃)₄ объясняется резким изменением оптической длины пути вдоль оси с: L_cn_o. Данные о зависимости $L_c(T)$ в литературе отсутствуют. Оценка вклада теплового расширения $\Delta L_a(T)/L_a$ [2] показала, что существенную роль на характер зависимости v_{max}(T) в области структурного фазового перехода играет изменение разностей показателя преломления $\Delta n = n_o - n_e$. Этот вывод согласуется с измерениями диэлектрической проницаемости $\varepsilon_c(T)$ и $\varepsilon_{ab}(T)$ [5]. Стоит

 $\mathcal{E}_{c}(T)$ И что на зависимостях $\mathcal{E}_{ab}(T)$ отмечены отметить, незначительные особенности в области T_N, которые не могут быть вызваны магнитострикционными эффектами, а обусловлены фононных мод слвигом вследствие спин-решеточных взаимодействий [5]. Эти особенности, конечно, не объясняют поведение $v_{max}(T)$ в области температур 5 К < T < 100 К, которое естественно связать так называемым магнитным С $\Delta n_M(T)$ двулучепреломлением квадратичным ПО эффектом, намагниченности возникающим В магнитоупорядоченных кристаллах. Таким образом, изменение коэффициента преломления $\Delta n(T)$ состоит из магнитного и решёточного вкладов. В свою очередь, решёточный вклад изменения двулучепреломления, обусловленного состоит из обычным температурным расширением, и изменения, связанного с магнитострикцией. Аналогичные $v_{max}(T)$ зависимости могут быть получены и для других РЗ ферроборатов. Детальное изучение механизмов, ответственных за изменение $\Delta n(T)$ может лучшему пониманию физических процессов, привести К происходящих при фазовых переходах в мультиферроиках $RFe_3(BO_3)_4$.

Литература

1. D. Fausti, A.A. Nugroho, P.H.M. van Loosdrecht, S.A. Klimin, M.N. Popova, and L.N. Bezmaternykh. // Phys. Rev. B. 2006. V.74, P. 024403.

2. Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П., Пятаков А.П., Кротов С.С., Камилов 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. 36. № 6. С. 640.

3. А.К. Звездин, А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.П. Пятаков, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, А.А. Мухин, Л.Н. Безматерных, И.А. Гудим. // ЖЭТФ. 2009. Т. 136, № 1(7). С. 80.

4. E. A. Popova, D. V. Volkov, and A. N. Vasiliev, A. A. Demidov and N. P. Kolmakova, I. A. Gudim and L. N. Bezmaternykh. // Phys. Rev. B. 2007. V.75, P. 224413.

 U. Adem, L. Wang, D. Fausti, W. Schottenhamel, P. H. M. van Loosdrecht, A. Vasiliev, L. N. Bezmaternykh, B. Büchner, C. Hess, and R. Klingeler. // Phys. Rev. B. 2010. V.82, P. 064406.
 M N Popova, T N Stanislavchuk, B Z Malkin, and L N Bezmaternykh. // J. Phys.: Condens. Matter. 2012. V. 24, P. 196002.

Abstract. The interference occurring due to birefringence in the single crystals was registered. The temperature dependence of the position of the maximum of the interference band demonstrates two anomalies, at T_N and T_c , associated with the phase transitions in multiferroic TbFe₃(BO₃)₄.

ИТТЕРБИЕВЫЕ ОКСИДНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ КЕРАМИКИ

В.В. Балашов, Ю.Л. Копылов, <u>В.Б. Кравченко</u>, 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

После первого впечатляющего эксперимента по лазерной элементе из генерации керамики иттрийна активном с ионами Nd³⁺ [1] и ИАГ $Y_3Al_5O_{12}$ алюминиевого граната создания в конце 90х годов японской компанией Konoshima Chemical Co. промышленной технологии получения таких керамических активных элементов (АЭ) для высокоэффективных твердотельных лазеров (ссылки на первые работы по таким лазерам в обзоре [2]) произошел «взрывной» рост исследований оксидным лазерным керамикам, преимущественно, ПО co структурой граната, а затем и оксидов Sc, Y и RE (ссылки, обзорах [3-10]). На первых этапах основное например, в внимание уделялось керамикам с ионами Nd³⁺, которые давали эффективную лазерную генерацию при комнатной температуре из-за хорошей четырехуровневой схемы активатора, однако, затем были получены высококачественные оксидные лазерные керамики практически со всеми редкоземельными активаторами.

В данной работе рассмотрены данные по получению и исследованию оптических оксидных керамик с ионами Yb³⁺, которые в ряде случаев могут иметь некоторые преимущества в активных элементов твердотельных лазеров качестве ПО керамиками. B свое неодимовыми время сравнению С проводилось интенсивное исследование кристаллов с Ув³⁺ (например, обзор [11]). В отличие от четырехуровневой схемы уровней иона Nd³⁺ ион Yb³⁺ имеет при комнатной температуре трехуровневую схему, что повышает порог генерации и снижает эффективность лазера. При низких температурах схема уровней

Yb³⁺ становится четырехуровневой, одновременно увеличивается теплопроводность большинства оксидных керамик, что позволяет надеяться на получение большой выходной мощности лазера при меньших оптических искажениях AЭ. В отличие от иона Nd^{3+} ион Yb³⁺ в оксидах имеет малое концентрационное тушение и значительно большее время жизни люминесценции, которое практически не падает при концентрации Yb³⁺ до 10 атомных процентов. Между 0,9 и 1 мкм есть несколько довольно интенсивных полос поглощения, что позволяет использовать для накачки достаточно эффективные полупроводниковые лазеры системы GaInAs и резко уменьшить стоксовские потери по сравнению с ионом Nd³⁺ (накачка вблизи 0,8 мкм, генерация вблизи 1,06 мкм). Таким образом, на основе иттербиевых керамик можно создать высокоэффективные лазеры, особенно, при возможности криогенного охлаждения. На двухслойном из ИАГ:Yb³⁺ при лисковом АЭ толщине легированного толщине керамического МКМ верхнего слоя 200 И нелегированного слоя ИАГ была получена выходная 1 MM мощность генерации 6,5 кВт [12]. В многомодовом режиме на диске диаметром 16 мм и толщиной 150 мкм из керамики $Lu_{3}Al_{5}O_{12}:Yb^{3+}$, имеющей теплопроводность на 20% выше соответствующей ИАГ-керамики, при накачке полупроводниковым светодиодом (940 нм) на воздухе была получена выходная мощность 1.74 кВт при оптической эффективности 65.0% и кпд по наклону 71.2% [13]. При низких температурах в принципе можно ожидать получения еще более впечатляющих результатов с АЭ из иттербиевой керамики, с кпд до 80% для керамики Y₂O₃:Yb при полупроводниковой накачке в полосу поглощения Yb³⁺ на 940 нм [14]. Довольно широкая Yb^{3+} позволяет люминесценции иона основная полоса иттербиевые керамики И получения использовать ДЛЯ сверхкоротких лазерных импульсов. Так, [15] В С использованием в лазерной системе АЭ из керамик двух составов Yb³⁺:Sc₂O₃ и Yb³⁺:Y₂O₃ были получены импульсы длительностью 53 фс при средней выходной мощности 1 Вт.

Поэтому разработка технологии получения таких высокопрозрачных иттербиевых керамик представляет научный и практический интерес. Иттербиевые оксидные лазерные

керамики получают аналогично неодимовым [10] с использованием преимущественно твердофазного синтеза из нанопорошков оксидов для соединений со структурой граната и оксидов Y, Lu, Sc с некоторыми спекающими добавками для соответствующих керамик R_2O_3 . В наших опытах изучались керамики двух основных типов – ИАГ с Yb³⁺ и Y₂O₃:Yb.

Y₂O₃:Yb в качестве исходных материалов В случае порошки Y_2O_3 , Yb_2O_3 высокой использовались чистоты производства «Ланхит», в качестве спекающих добавок - ZrO₂ и La₂O₃ Исходные порошки предварительно смешивались шаровой мельнице в течение 10 часов для получения однородной смеси с соотношением компонент: Y_2O_3 : Yb(5 at.%) + ZrO₂(1.5 mol.%) + La₂O₃(0.5 mol.%). В качестве диспергирующей среды использовался изопропиловый спирт. После высушивания смесь порошков снова мололась В планетарной мельнице С использованием шаров из оксида циркония в течение 15 часов с целью разрушения агломератов и уменьшения размеров частиц до нано-уровня. После высушивания порошок протирался через сито с размером ячейки 200 меш, затем отжигался при температуре 850-1100°С для удаления органических примесей и подвергался одноосному прессованию в металлической прессформе с давлением 20-50 МПа. Полученные таким образом компакты диаметром 10 мм и толщиной 2,5 снова MM 850-1100°C, температуре отжигались при после чего подвергались изостатическому прессованию с давлением 200-230 После еще одного отжига компакты спекались МПа. вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем при температуре 1800-1830°С в течение 15 часов.

После спекания образцы отжигались при температуре 1100-1400 °С в течение 10-20 часов для удаления центров окраски, которые связаны с переходом при спекании части ионов Yb³⁺ в Yb²⁺. На рис. 1 приведен типичный спектр оптического пропускания керамики Y₂O₃:Yb. Важная для характеристики керамики величина пропускания на 1 мкм составляла 80-81,5% для различных образцов.



Рис. 1. Спектр оптического пропускания керамики Y₂O₃:Yb



Рис. 2. Спектры оптического пропускания контрольного нелегированного образца ИАГ с добавками Si и B и образца ИАГ:Yb (5 ат.%) с теми же добавками после отжига на воздухе. На вставке справа – образец ИАГ:Yb до отжига после спекания. Зеленый цвет образца после вакуумного спекания связан с ионами Yb²⁺. Слева вид этого образца после отжига на воздухе

образцов YAG:Yb (5 ат.%) были Для изготовления использованы варианта 1) исходных реактивов: два коммерческие порошки Y_2O_3 , Yb_2O_3 производства ЛАНХИТ и фирмы BAIKOVSKI; 2) переосаждённые с помощью Al_2O_3 гидрокарбоната аммония коммерческие порошки Y₂O₃, Yb₂O₃ производства ЛАНХИТ и Al₂O₃ фирмы Sumitomo Chemical. В качестве спекающих добавок были использованы смеси B2O3 и SiO₂ Порошки и добавки смешивались и перемалывались в мельнице течение 15 планетарной В часов В среде изопропилового спирта при помощи шаров диаметром 5 мм из оксида алюминия. После высокочистого помола порошки высушивались при 70°С в течение 24 часов, затем отделялись от шаров и просеивались через сито 200 меш.



Рис. 3. Оптическое пропускание образцов YAG: Yb (5% at.) (второй вариант исходных материалов) после отжига на воздухе при разных температурах. Пропускание на длине волны 1100 нм 83.6 и 81.8% соответственно для температур отжига 1400 и 1100 °C. Полосы поглощения при отжиге 1100 °C связаны с неполным переходом Yb²⁺ в Yb³⁺

Просеянные порошки прокаливались при 1000°С в течение 5 часов для удаления органики и прессовались в диски диаметром 10 мм и толщиной 2,5 мм при давлении 200 МПа в форме из нержавеющей стали. Полученные компакты прокаливались при 1000°С в течение 5 часов для удаления органики. Спекание

образцов проводилось в вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем при давлении $7*10^{-6}$ торр и температуре 1700-1730 °C в течение 12-15 часов. Образцы после спекания в вакууме содержат иттербий частично в форме Yb²⁺, поэтому проводился их последующий отжиг на воздухе для полного окисления ионов Yb, как и в случае Y₂O₃:Yb.

Образцы из исходных материалов по варианту 2 имеют несколько более высокое оптическое пропускание на 1100 нм. Были получены также высокопрозрачные образцы керамики ИАГ:Yb со спекающими добавками оксидов Ca и Mg вместо оксидов Si и B.

Разработанные методики сейчас используются для получения более крупных образцов керамики для проведения лазерных испытаний.

Авторы признательны В.В.Пантелееву за неоценимую помощь при проведении экспериментов.

Литература

1. A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, K. Yoshida. J. Am. Ceram. Soc., v. 78 (1995), p. 1033–1040.

2. J. Lu, J. Lu, T. Murai et al. OSA TOPS, v. 68, (2002), p. 507-515.

3. С.Г. Гаранин, А.В. Дмитрюк, А.А. Жилин, и др. Оптический журнал, т. 77 [9] (2010), с. 52–68.

4. J. Sanghera, W. Kim, G. Villalobos, et al. Opt. Mater., v. 35 (2013), p. 693-699.

5. 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.

6. J. Guo, J. Li, H. Kou. Inorganic Synthetic Chemistry. 2011. Amsterdam. Elsevier. Chapter 19. P. 429-453.

7. S.F.Wang, J. Zhang, D.W. Luo, et al.. Progress in Solid State Chemistry, v. 41 (2013), p. 20-54.

8. G. Boulon. Opt. Mater., v. 34 (2012), p. 499-512.

9. A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Kamimura, K.Yoshida, G.L. Messing, Ann. Rev. in Materials, v. 36 (2006), p. 397–429.

10. Балашов В.В., Копылов Ю.Л., Кравченко В.Б. и др. Материалы XXII Всероссийской конференции «Оптика и

спектроскопия конденсированных сред», 18 - 24 сентября 2016 г. КубГУ, Краснодар, с. 41-47.

11. G. Boulon. Journal of Alloys and Compounds 451 (2008) p. 1–11.

12. W. P. Latham, A. Lobad, T. C. Newell, et al. AIP Conf. Proc., v. 1278 (2010), p. 758–764.

13. Y. H. Peng, J. Cheng, Y.Y. Cheah, et al. Optics Express, v. 23 [15] (2015), p. 19618-19623.

14. J. Sanghera, Sh. Bayya, G. Villalobos, et al. . Opt. Mater., v. 33 (2011), p. 511-518.

15. M. Tokurakawa, A. Shirakawa, K.I. Ueda, et al. Optics Express, v. 17 [5] (2009), p. 3353-3361.

Abstract. Short review of some advantages of Yb-doped oxide laser ceramics as compared with Nd-doped oxide laser ceramics was given. Samples of Y₂O₃:Yb ceramics with optical transmission up to 81,5% at 1 micron wavelength were prepared using careful mixing of commercial Y_2O_3 and Yb_2O_3 nanopowders and $ZrO_2 + La_2O_3$ as sintering aids, pressing of the mixture into preforms and high temperature vacuum annealing of the preforms. Yttrium aluminum garnet (YAG) Y₃Al₅O₁₂:Yb samples with optical transparency above at 1100 nm wavelength were prepared using solid state 83,6% reaction procedure of both commercial and re-deposited Y_2O_3 and Yb₂O₃ nanopowders and different commercial Al₂O₃ nanopowders high-temperature vacuum sintering of oxides mixture with and obligatory subsequent air annealing of the sintered ceramics samples to convert Yb^{2+} ions which can appear during vacuum sintering into Yb^{3+} . Two types of sintering aids were used – mixture of Si and B oxides or mixture of Ca and Mg oxides. Different samples for laser experiments are under preparation using the developed technology.

FLUORESCENCE BRIGHTNESS OF Nd³⁺:LaF₃ HYDROPHILIC NPs SUITABLE FOR NEAR IR BIOIMAGING DEPENDING ON SYNTHESIS METHOD

<u>Yu.V. Orlovskii^{1,2}</u>, S.G. Fedorenko³, I. Sildos², A.S. Vanetsev^{1,2}

¹A.M. Prokhorov General Physics Institute, Russia 119991, 38 Vavilov st., Moscow, Phone: +74955038376, E-mail: orlovski@Lst.gpi.ru ²Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, 50411, W. Ostwald st. 1, Tartu ³Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Russia 630090, Institutskaya st. 3, Novosibirsk

В этой работе мы сопоставили люминесцентные свойства легированных ионами Nd³⁺ наночастиц (HЧ), полученных двумя близкими методами «мягкой» химии, которые отличаются в основном температурой синтеза. Мы намеренно не отжигали наночастицы, чтобы они сохраняли способность к хорошей диспергируемости в воде для получения коллоидов пригодных для биовизуализации в ближнем ИК спектральном диапазоне.

Результаты РФА (рис. 1) показали сильное различие в Nd^{3+} : образцами степени кристалличности между LaF₃. синтезированными гидротермальным микроволновым методом (ГТМВ) при температуре 200°С и методами со-осаждения (СО) в водной среде при повышенной температуре 75°С. В то время как образец Nd³⁺: LaF₃, синтезированный с помощью техники СО (НЧ-СО), показывает низкую степень кристалличности с намеком на аморфное гало вместе с базовой фазой, другой образец НЧ, полученный ГТМВ (ГТМВ-НЧ), демонстрирует методом хорошую кристалличность.

Интересно сравнить эти данные, с данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Оценка среднего размера НЧ из данных ПЭМ дает величину 32 ± 7 нм для НЧ, синтезированных ГТМВ методом и 28 ± 9 нм для НЧ, синтезированных методом СО (рис. 2). Как видно, размеры частиц, полученные с использованием обоих методов синтеза близки. Мы намеренно использовали слабое поверхностно-

активное вещество (Proxanol-268) для синтеза ГТМВ методом, чтобы скомпенсировать более высокую концентрацию реагентов и получить НЧ с теми же средними размерами, что и в случае метода СО.



Рис. 1. Диаграмма РФА синтезированных наночастиц Nd³⁺: LaF₃ (ссылка на данные PC PDF#2 card No. 32-483)



Рис. 2. ПЭМ изображение наночастиц, полученных разными методами синтеза, СО слева и ГТМВ справа

Наличие НЧ одинакового размера имеет решающее значение для сравнения их оптических свойств, таких как скорость спонтанного излучательного распада [1] и кинетика тушения люминесценции [2], которые зависят от размера НЧ. Если сравнить средний размер НЧ, измеренный с помощью ПЭМ, с

кристаллитов, полученным кажущимся размером С использованием РФА, то можно увидеть, что для образца ГТМВ-НЧ эти две оценки довольно близки (32 ± 7 нм (ПЭМ) и 27 ± 3 нм (РФА)). Однако для образца СО-НЧ величина среднего размера, полученная в результате РФА анализа, в 2,5 раза меньше 11 ± 2 нм, чем в случае ПЭМ (28 ± 9 нм). Можно предположить, что в случае СО метода наночастицы состоят ИЗ кристаллитов меньшего размера, между которыми находятся поры или плохо закристаллизованные приграничные слои С различными дефектами.

особенностей Для определения влияния структурных нанокристаллов на их люминесцентные свойства мы попытались связать последние со степенью кристалличности наночастиц. При этом мы сделали акцент на двух признаках кристалличности, которые могут проявляются В спектрах И кинетике HY. люминесценции Этими признаками являются 1) однородность распределения легирующей примеси по позициям La³⁺ в объеме синтезированных НЧ и 2) наличие молекулярных групп ОН в виде дефектов также в объеме НЧ.

Отклонение от случайного равновероятного распределения ионов неодима по катионным позициям решетки LaF₃ при ее легировании приводит к неоднородному распределению примеси по объему кристалла, что проявляется в увеличении степени результате неодима. кластеризации ИОНОВ В образуется избыточное число пар и более крупных кластеров ионов неодима с минимальным расстоянием между ними по сравнению со случайным распределением. Также в результате взаимодействия между примесными ионами изменяется сила кристаллического поля в месте кластеризации, ЧТО приводит К появлению спектральных линий, В дополнительных как спектрах возбуждения люминесценции, так и в спектрах люминесценции. Они могут быть обнаружены методами селективной лазерной спектроскопии при температурах жидкого гелия. Наличие пар и кластеров в НЧ Nd³⁺: LaF₃ отражается в появлении уже при очень малых концентрациях ионов неодима дополнительных пиков на основной крыльях спектральной ЛИНИИ люминесценции одиночного оптического центра на переходе ${}^{4}F_{3/2}(1) \rightarrow {}^{4}I_{9/2}(1)$ между штарковскими уровнями двух разных мультиплетов иона

Nd³⁺ [3]. При избыточной кластеризации эти спектральные пики будут более интенсивными, а при увеличении концентрации ионов неодима могут сравниваться или даже превосходить интенсивность одиночных центров. В результате спектры люминесценции НЧ, синтезированных двумя разными водными методами, ГТМВ при 200° С и СО при 75° С, могут существенно отличаться, поскольку количество таких пар и кластеров может быть различным. В нашем случае при селективном возбуждении оптический центр спектральная одиночный в линия люминесценции с максимумом на длине волны 862,8 нм на переходе ${}^{4}F_{3/2}(1) \rightarrow {}^{4}I_{9/2}(1)$ в ГТМВ-НЧ Nd³⁺(0,1%): LaF₃ при 10К демонстрирует однородное уширение с шириной линии на половине высоты $\delta = 0,2$ нм (сравнимое со спектральным разрешением используемого монохроматора), поскольку эта линия в основном относится к одиночному оптическому центру (рис.3 слева, зеленая кривая). Однако при 6% Nd³⁺ та же спектральная линия демонстрирует неоднородное уширение с шириной линии $\Delta = 0.8$ нм (рис.3 слева, синяя кривая), поскольку увеличение общей концентрации примесных ионов обычно приводит к образованию большего числа типов пар и кластеров размерности. Неоднородное уширение высокой более проявляется в присутствие дополнительных спектральных пиков на крыльях основной линии слева и справа от спектрального максимума, что связано с присутствием большого количества различных типов пар с разным расстоянием между ионами Nd³⁺ (R = 4.102, 4.250, 4.333, 4.426 Å [4]) и, возможно, кластеров большей размерности, с различным числом расположенных рядом друг с другом ионов. Для СО-НЧ та же спектральная линия люминесценции на переходе ${}^{4}F_{3/2}(1) \rightarrow {}^{4}I_{9/2}(1)$ неоднородно уширена уже при 0,1 ат.% Nd^{3+} с $\Delta = 0,4$ нм (рис. 3, сиреневая кривая), хотя мы и возбуждаем непосредственно в максимум поглощения одиночных оптических центров. При линии увеличении концентрации Nd³⁺ до 6 ат. % ширина спектральной линии на половине высоты также увеличивается до $\Delta = 0.8$ нм (рис.3 слева, черная кривая), как и для образца ГТМВ-СО.



Рис. 3. Спектральные линии люминесценции HЧ (*x* ат.%)Nd³⁺: LaF₃ при 10К на переходах ${}^{4}F_{3/2}(1) \rightarrow {}^{4}I_{9/2}(1)$ и ${}^{4}F_{3/2}(1) \rightarrow {}^{4}I_{9/2}(2)$, *x* = 0,1 % (зеленый) и 6% (синий), синтезированных методом ГТМВ; 0,1% (сиреневый) и 6% (черный), синтезированных методом СО, возбужденной при 577,8 нм: слева - как измерено; справа представлена коротковолновая спектральная линия для каждого образца в растянутом масштабе по оси х. При этом каждая кривая нормирована на свой максимум

Нормированные спектры люминесценции (рис.3 справа) для всех образцов, где каждый спектр нормирован на собственный демонстрируют относительную интенсивность максимум, центральной спектральной линии, принадлежащей одиночному оптическому центру, к интенсивности спектральных линий, принадлежащих разным типам пар и кластеров. Видно, что для обоих образцов, полученных методом ГТМВ, относительная интенсивность спектральной линии люминесценции одиночного центра выше, чем для образцов с той же концентрацией ионов Nd³⁺, полученных методом CO, что является результатом меньшего числа парных и кластерных оптических центров. При возбуждении одного из ионов Nd³⁺ в паре или в кластере кросс-релаксационный происходит перенос энергии расположенный возбуждения электронного рядом на невозбужденный ион или ионы Nd³⁺, приводящий к сильному самотушению люминесценции возбужденного иона. Чем меньше расстояние между ионами Nd³⁺ в паре, и чем больше число ионов в кластере, тем сильнее будет самотушение. В результате интенсивность спектральных линий люминесценции образцов ГТМВ-НЧ при одной и той же концентрации ионов Nd³⁺ примерно в семь раз выше по сравнению с образцами СО-НЧ, что
качественно согласуется с более низким содержанием в них пар и кластеров ионов Nd³⁺, оцененным из спектров люминесценции.

второй случай Рассмотрим теперь нарушения кристалличности в НЧ. В любом водно-опосредованном методе синтеза разумно предположить, что значительная часть дефектов кристаллической структуры связана с присутствием ОН⁻ групп в объеме конечного продукта. При этом ОН⁻ группы находятся либо в виде замещающих дефектов, когда они заменяют ионы решетке, либо располагаются внутри фтора В частично областей. закристаллизованных расположенными между идеально упорядоченными зонами внутри наночастицы или находятся в мезопорах в виде остатков «маточного» раствора. Наличие молекулярных групп ОН⁻ в виде дефектов в объеме НЧ, приводящее к нарушению кристалличности НЧ, также будет дополнительному тушению приводить К люминесценции ионов в результате безызлучательной передачи примесных энергии электронного возбуждения от ионов Nd³⁺ на резонансные колебательные уровни молекулярных ОН групп, с последующей ее диссипацией. В результате тушащего переноса энергии кинетика люминесценции сильно укорачивается и в общем случае перестает быть экспоненциальной [5, 6]. В отсутствие же ОН⁻ групп или в случае их замещения ОD⁻ группами, если самотушением люминесценции можно пренебречь, кинетика люминесценции, особенно на ее дальней стадии, регулируется излучательным исключительно спонтанным распадом возбужденных одиночных оптических центров с радиационным затухания *т*_R [5, 6]. Таким образом, временем кинетика люминесценции может быть очень чувствительным зондом для такого рода дефектов кристаллической решетки [7].

значительную разницу обнаружили Мы В кинетике люминесценции НЧ Nd³⁺ LaF₃ при комнатной температуры, синтезированных способами регистрации двумя при люминесценции на длине волны 862,8 нм, максимуме В спектральной линии одиночного оптического центра (рис. 4). Самый длинный распад обнаружен для ГТМВ-НЧ 0,1% Nd³⁺ LaF₃. Нам даже удалось определить время жизни спонтанного излучения на дальней экспоненциальной стадии кинетики ($\tau_{\rm R}$ = 1139 мкс) (рис. 4, зеленая кривая), которое оказалось больше, чем

измеренное в объемном кристалле ($\tau_{\rm R} = 680$ мкс [8]), что подтверждает малый размер наночастиц. Более длительный излучательный спонтанный распад НЧ по сравнению с объемным кристаллом как было показано в работе [1], является следствием влияния на вероятность их спонтанного излучения *A* меньшего показателя преломления окружающего воздуха $n_{\rm air} = 1$ по сравнению с показателем преломления $n_{\rm LaF3} = 1.593$ кристалла LaF₃ на длине волны излучения 862 нм [9].

Мы оценили относительный квантовый выход люминесценции с уровня ${}^4F_{3/2}$ иона Nd^{3+} как [10]

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{\tau_R} \int_0^\infty I_{meas}(t) dt , \qquad (1)$$

где η - квантовый выход люминесценции, определяемый только донорно-акцепторным тушением. Для метастабильного уровня ${}^{4}F_{3/2}$ квантовый выход люминесценции, связанный только с внутрицентровым тушением $\eta_{0} = 1$.



Рис. 4. Кинетика затухания люминесценции для наночастиц x%Nd³⁺: LaF₃ при 300К (зеленый – x = 0,1%, ГТМВ; розовый x = 0,1%, СО; синий - x = 6%, ГТМВ; черный – x = 6%, СО). Длина волны возбуждения 577 нм, длина волны детектирования 862,8 нм. Пунктирная линия соответствуют экспоненциальному спонтанному распаду

Относительный квантовый выход люминесценции η для ГТМВ-НЧ 0,1% Nd³⁺ LaF₃, рассчитанный как площадь под измеренной кинетикой люминесценции деленная на время жизни спонтанного излучения $\tau_{\rm R}$, оказался почти в три раза выше ($\eta = 30\%$), чем для СО-НЧ ($\eta = 11,9\%$). С увеличением концентрации Nd³⁺ до 6% эта разница сохраняется, $\eta = 6,2$ и 2,3% соответственно (рис. 4).

Возникает закономерный вопрос, можно ли по кинетике люминесценции отличить, когда тушение осуществляется поверхностными, а когда объемными дефектами? Детальный анализ кинетики переноса энергии или, точнее, кинетики примесного тушения N(t), может ответить на этот вопрос. Кинетику примесного тушения N(t) можно получить делением измеренной кинетики люминесценции $I_{meas}(t)$ (нормированной в максимуме на единицу) (рис. 4) на $\exp(-t/\tau_R)$ в соответствии со следующим уравнением

$$I_{meas}(t) = N(t) \exp(-t/\tau_R)$$
(2)

где *т*_R - время жизни спонтанного излучения. В случае одиночных оптических центров и статического тушения одним типом акцепторов без миграции энергии по донорам кинетика примесного тушения обычно представляет собой двух стадийный последовательный процесс, начинающийся с упорядоченной экспоненциальной стадии статического тушения при $t < t_s$ и заканчивающийся неупорядоченным статическим тушением (Förster stage), с переходной стадией между ними [11]. В случае непрерывной среды ($R_{\min} \rightarrow 0$) и низкой концентрации доноров и >> R_{min}) для произвольной размерности акцепторов $(R_{\rm DA})$ акцепторного пространства *D* неупорядоченная Ферстеровская стадия кинетики статического тушения определяется как [12]

$$N(t) = \exp(-\gamma_A t^{D/s}), \Gamma де$$
(3)

$$\gamma_A = V_d \Gamma(1 - d/s) n_A C_{DA}^{D/s},$$
(4)

для $D = 1 - V_d = 2$; для $D = 2 - V_D = \pi$; и для $D = 3 - V_D = 4\pi/3$, $n_A -$ концентрация акцепторов в единице пространства, $\Gamma -$ гамма функция.

Представляя кинетику примесного тушения в координатах - $lg(-ln[N(t)]) = lg\gamma_A + (D/s) lgt$, можно определить наклон кинетики

неупорядоченной статической стадии и, следовательно, на определить размерность пространства акцепторов D, когда s известно. В случае переноса энергии с уровня ${}^{4}F_{3/2}$ иона Nd³⁺ на колебательные уровни OH⁻ групп или резонансно на уровни Nd³⁺ (в случае самотушения) донорно-акцепторное взаимодействие является диполь-дипольным, поэтому s = 6 [13]. Кинетика тушения N(t) порошков 0,1 ат.% Nd^{3+} : LaF₃, примесного синтезированных двумя водными методами, была найдена из кинетики люминесценции измеренной с использованием уравнения (2) (рис. 5, слева) с $\tau_{\rm R} = 1139$ мкс. Видно, что в случае ГТМВ-НЧ глубина кинетики примесного тушения на порядок меньше, чем для СО-НЧ, что указывает на небольшое число доноров, которые релаксируют безызлучательно. При такой низкой концентрации Nd³⁺ мы можем пренебречь миграцией энергии по донорам, а также вкладом в неупорядоченную стадию процесса самотушения, рассматривая только тушение доноров (Nd^{3+}) на акцепторах (OH^{-}) . После упорядоченной экспоненциальной стадии с наклоном равным 1 в специальных координатах (рис. 5, справа) идет статическая неупорядоченная стадия кинетики примесного тушения с тангенсом угла наклона $tg \phi = 3/6 = \frac{1}{2}$ в интервале времени от 25 до 80 мкс для образца ГТМВ-НЧ и от 51 до 250 мкс для образца СО-НЧ, что позволяет определить размер пространства OH^{-} акцепторов как D = 3.



Рис. 5. Кинетика примесного тушения $N(t) = I_{meas}(t)/\exp(-t/\tau_R)$, где $\tau_R = 1139$ мкс для HЧ 0,1% Nd³⁺: LaF₃ HЧ, синтезированных методом ГТМВ с проксанолом 268 в качестве ПАВ – синяя и методом СО – серая кривая, в различных координатах

В конце этой стадии интенсивность люминесценции в образце СО-НЧ уменьшается в 7 раз, главным образом за счет тушащего

переноса энергии, поскольку вклад спонтанного радиационного распада на этой стадии кинетики пренебрежимо мал. В образце ГТМВ-НЧ интенсивность люминесценции уменьшается только в два раза в конце той же стадии кинетики, что связано с более низким содержанием ОН⁻ акцепторов в объеме наночастиц. После неупорядоченной стадии статического тушения доноров, находящихся в глубине наночастицы, связанной с тушением на акцепторах, объемных наблюдается стадия тушения люминесценции доноров, расположенных в приповерхностном слое на акцепторах, также расположенных в объеме наночастицы. В специальных координатах кривая кинетики на этой стадии не имеет определенного угла наклона (рис. 5, справа). На этом этапе кинетика монотонно замедляется из-за пониженной скорости возбуждения В близком поверхности тушения слое, к нанокристаллов. Причиной является ограниченная геометрия НЧ, уменьшает количество акцепторов вокруг которая донора, близко поверхности [2]. расположенного К НЧ Влияние поверхности на кинетику примесного тушения сильнее для наночастиц малого радиуса. Существенная зависимость кинетики примесного тушения отдельной наночастицы от ее радиуса приводит к тому, что результирующая кинетика ансамбля наночастиц зависит от их функции распределения по размеру. В большим частиц числом малого радиуса образце С результирующая кинетика будет замедляться более отчетливо. В распределение ансамбле СО-НЧ, ПО размерам близко К логнормальному, что связано с довольно большим весом частиц большого радиуса [14]. В результате замедление кинетики не так образца ГТМВ-НЧ. выражено, случае ярко как В где распределение близко к нормальному.

еще раз заключение необходимо В подчеркнуть, ЧТО уменьшенное количество таких типов дефектов кристаллической решетки, как пары и кластеры иона Nd³⁺ и наличие молекулярных объеме HY. синтезированных OH^{-} В методом групп гидротермальной микроволновой обработки (ГТМВ), приводит к значительно большей яркости люминесценции по сравнению с НЧ, синтезированными методом со-осаждения (СО).

Работа поддержана проектом РНФ №16-12-10077.

Авторы выражают свою благодарность К. Kaldvee, A.B. Попову и L. Puust за помощь в проведении спектральнокинетических люминесцентных измерений; К. Keevend, E.O. Орловской и А. Нефедовой за помощь в синтезе наночастиц; А.Е. Баранчикову, М. Rähn и V. Sammelselg за помощь в характеризации образцов нелюминесцентными методами.

Литература

1. K.K. Pukhov, T.T. Basiev, Yu.V. Orlovskii, *JETP Letters*, 2008, 88 (1), 12.

2. N.A. Glushkov, T.T. Basiev, and Yu.V. Orlovskii, *Nanotechnologies in Russia*, 2009, 4/9–10, 722.

3. R. Buisson, J.Q. Liu, J. de Physique, 1984, 45 (9), 1523.

4. M. Mansmann, Z. Kristallogr., 1965, 122, 375.

5. E.V. Samsonova, A.V. Popov, A.S. Vanetsev, K. Keevend, E.O. Orlovskaya, V. Kiisk, S. Lange, U. Joost, K. Kaldvee, U. Mäeorg, N.A. Glushkov, A.V. Ryabova, I. Sildos, V.V. Osiko, R. Steiner, V.B. Loschenov, Y.V. Orlovskii, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 26806.

6. E.V. Samsonova, A.V. Popov, A.S. Vanetsev, K. Keevend, K. Kaldvee, A.E. Baranchikov, A.V. Ryabova, S.G. Fedorenko, I. Sildos, J. Kikas, R. Steiner, V.B. Loschenov, Yu.V. Orlovskii, *J. Lumin.*, 2016, 169, Part B, 722.

7. Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, E.V. Samsonova, N.A. Glushkov, S.V. Eliseeva, O.K. Alimov, A.Yu. Orlovskii, S.O. Klimonsky, J. *Lumin.*, 2011, 131, 449.

8. Yu.K. Voron'ko, T.G. Mamedov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.P. Sakun, and I.A. Shcherbakov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 1976, 71, 478.

9. M.P. Wirick, Applied Optics, 1966, 5/12, 1966.

10. V.M. Agranovich, M.D. Galanin in Electron Excitation Energy Transfer in Condensed Matter [Series: Modern Problems in Condensed Matter Sciences, Vol.3], (Eds.: V.M. Agranovich, A.A. Maradudin), Elsevier North-Holland in Amsterdam, New York, 1982. 11. V.P. Sakun, Физика твердого тела, 1972, 14, 2199 [Sov. Phys. Solid State, 1972, 14, 1906]. P. Levitz, J.M. Drake, J. Klafter, J. Chem. Phys., 1988, 89, 5224.
 A.G. Avanesov, T.T. Basiev, Yu.K. Voron'ko, B.I. Denker, A.Ya. Karasik, G.V. Maksimova, V.V. Osiko, V.F. Pisarenko, A.M. Prokhorov, Sov. Phys. JETP, 1979, 50, 886.
 A. Vanetsev, K. Kaldvee, L. Puust, K. Keevend, A. Nefedova, S. Fedorenko, A. Baranchikov, I. Sildos, M. Rähn, V. Sammelselg, Y. Orlovskii, ChemistrySelect, 2017, 2, 4874.

Abstract. We developed energy transfer probing for the lattice defects in the crystalline dielectric NPs doped by RE ions suitable for near IR fluorescent bioimaging. We found that lower number of such crystal lattice defects as Nd^{3+} pairs and clusters, and the OH⁻ groups in the volume of the hydrothermally microwave (HTMW) treated Nd^{3+} : LaF₃ NPs leads to much higher fluorescence brightness comparing to co-precipitation (CO) method produced NPs.

ON THE USE OF TWISTED PHOTONS FOR SPECTROSCOPY OF IMPURITY CENTERS IN CRYSTALS

V. Hizhnyakov¹, V. Peet¹, Yu.V. Orlovskii^{1,2}

¹W. Ostwaldi tn 1, 50411, Tartu1Insititute of Physics, University of Tartu ²A. M. Puelloum Commun. Physics Institute 28 University 110001

²A.M. Prokhorov General Physics Institute, 38 Vavilov street, 119991, Moscow, Russia

Recently it was shown in a number of studies that the dipole allowed optical transitions in atoms are practically not affected by the OAM (twist). However the dipole forbidden but quadrupole-allowed transitions can "feel" the OAM if the beam waist of the ray of photons is sufficiently small. It becomes possible because the quadrupole transitions take place due to the gradient of the electromagnetic field and the OAM affects the gradient. Moreover the OAM is ultimately associated with the field gradient. At that, this gradient is different from the gradient of the field of usual plane-like waves: it is directed perpendicular to the propagation direction of the beam, while in case of usual excitation the gradient is directed along the propagation direction of the beam. This difference leads to different selection rules for the optical transitions and makes it possible to distinguish twisted and un-twisted photons. It is shown that such a possibility exists, e.g. 4f - 4f transitions in optical centers of triply ionized atoms of rare earth ions: using twisted photons with proper direction of propagation one can observe for these centers the spectral lines which are absent in corresponding spectrum in case of usual excitation.

ПРИМЕНИМОСТЬ МОДЕЛИ КРОНИГА-ПЕННИ ДЛЯ КАЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ДЕФЕКТНОСТИ И РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТИ КРЕМНИЕВОЙ РЕШЁТКИ

<u>А.С. Мазинов¹</u>, А.И. Шевченко¹, В.А. Лукьяненко², Н.Э. Арутинов¹

¹ Физико-технический институт Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Россия, 295007, Симферополь, просп. Ак. Вернадского, 4 ² Таврическая академия Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Россия, 295007, Симферополь, просп. Ак. Вернадского, 4 Тел. (3652)608260, e-mail: mas@crimea.edu

Изменения, вносимые неидеальностями, т.е. примесными атомами, дефектами и т.д., в значительной степени влияют на оптический спектр поглощения материала. Точное понимание асимметрии позволяет создавать природы влияния новые приборы заданными оптическими характеристиками. С Преодоление громоздкости 2D и 3D модельных представлений для наноразмерных структур возможно посредством выделения одновекторной симметрии, в которой в первом приближении реально рассмотрение влияния нарушения периодичности на ее энергетический спектр.

В этом случае модельное представление может быть основано на псевдопериодичности дефектных материалов. То есть разупорядоченная структура, как и её идеальный монокристаллический аналог, имеет базовый, основной период решётки, с соответствующими атомными и межатомными размерами. Дефектная составляющая также упорядочена, но со своим, большим периодом. Подобная аппроксимация даёт возможность воспользоваться уравнениями движения электрона в бесконечном периодическом поле с волновой функцией Блоха.

В простейшем предположении прямоугольных потенциальных барьеров решение уравнения движения (модель

Кронига-Пенни) [1] предоставляет дисперсионную картину энергии E в зависимости от волнового вектора k посредством трансцендентного уравнения [2]:

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} sh(\beta b) \sin(\alpha a) + ch(\beta b) \cos(\alpha a) = \cos(k(a+b)),$$

в котором $\alpha^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}$, $\beta^2 = \frac{2m(U_0 - E)}{\hbar^2} = \frac{2mU_0}{\hbar^2} - \alpha^2$, a — ширина потенциальной ямы (U(x) = 0) и b — ширина потенциального барьера ($U(x) \neq 0$), U_0 — величина барьера.

Для экспериментальной физики особое значение имеет определение физического смысла констант (U_0 , a, b, m) и их опытные величины. Так, для свободного электрона потенциальным барьером (ямой) U₀ на рис. 1 является энергия взаимодействия последнего электрона с ядром. При этом диапазон энергий лежит от уровня ионизации 1s электрона (206,15 эВ) [3] до уровня энергий сродства электрона в кремнии (4,05 эВ) [4]. Варьированием межатомной периодичностью, заложенной в параметры a и b, для кремния a + b = 5,43 Å [4], можно определять влияние отклонения геометрии решетки. При этом размер ямы (барьера), по всей вероятности, рассматривается от диаметра иона Si^{4+} (0,78 Å) до размера иона Si^{4-} (5,42 Å) [3].



Рис.1. Модельное представление выделенной симметрии в кремнии

Получение дисперсионной картины для конкретного носителя определяется заданием его эффективной массы *m*, которая для электронов проводимости лежит от $1,73 \cdot 10^{-31}$ кг для поперечных до $8,93 \cdot 10^{-31}$ кг для продольных. Для дырок: лёгких – $1,46 \cdot 10^{-31}$ кг и тяжёлых – $4,46 \cdot 10^{-31}$ кг [2]. Достаточно реалистичным расчетом дисперсионной картины в Si является модельное представление при потенциале 4,85 эВ и массе электрона $8,9 \cdot 10^{-31}$ кг,

межатомном расстоянии 4,65 Å и размере ямы 0,78 Å (рис. 2, а), дающее ширину запрещённой зоны в 1,17 эВ.

Первичное нарушение базовой симметрии было рассмотрено как увеличение межатомного расстояния, характерное для аморфной фазы Si. Рост межатомного расстояния на 1,5 – 2 Å привёл к увеличению запрещённой зоны на 0,3 – 0,4 эВ, что соответствует экспериментальным спектральным характеристикам [5].



Рис.2. Дисперсионные зависимости для кремния, полученные прямоугольной аппроксимацией потенциальных барьеров

Введение дефектных неоднородностей примесных ИЛИ посредством периодического повышенного потенциала И увеличения межатомного расстояния дало дополнительное приращение запрещенной зоны, а при определённых условиях – и появление дополнительных подзон.

Литература

1. O. Manasreh. Semiconductor Heterojunctions and Nanostructures, (NY, McGraw-Hill, 2005) 554 p.

2. U. Mizutani. Introduction to the electron theory of metals. (Cambridge, CUP, 2001) 590 p.

3. Ю.Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии (М., Химия, 1971), с. 24.

4. Basic Parameters of Silicon [Электронный ресурс] // New Semiconductor Materials. Biology systems. Characteristics and

Properties [Офиц. сайт]. URL: http://www.matprop.ru/Si_basic (дата обращения: 17.08.2015). 5. A. Mazinov, A. Shevchenko. Opt. Quant. Electron., 47 (7), 1659 (2015).

Abstract. In our work the description of non-monocrystalline silicon performed via the Kronig-Penney model has been presented. By variation of the numerical values of physical quantities, we have analyzed the change of constructed band diagrams in the relation to the case of monocrystalline silicon lattice.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРА «ОСЦИГЕН» В СОСТАВЕ ЯКР СПЕКТРОМЕТРА С РЕГИСТРАЦИЕЙ СИГНАЛА ПО ТЕХНОЛОГИИ SDR

Б.В. Игнатьев

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

Для спектрометра ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) необходимо наличие генератора и приемника, работающих в широком диапазоне частот. В приборе ОСЦИГЕН [1,2] существует возможность синтеза сигналов с использованием прямого цифрового синтеза (Direct Digital Synthesis, DDS) [3] и метода фазовой автоподстройки частоты (Phase Lock Loop, PLL) [4].



Рис.1. 1– компьютер; 2 – интерфейс; 3, 4 – соответственно входные усилители и аналого-цифровые преобразователи каналов A и B; DDS – блок прямого цифрового синтеза частоты 2F с дифференциальным выходом; 5 – LC-фильтр; 6 – дифференциальный компаратор; 7 – счетные триггеры для синтеза частоты F с фазами выходного сигнала в 0 и в 90 градусов; 8 – мультиплексор; 9 – модулятор; 10 – усилитель мощности; PLL – блок фазовой автоподстройки частоты F с фазами выходного сигнала в 0 и в 90 градусов; F – частота сканирования; SDR – приемник SDR, осуществляющий квадратурную демодуляцию Широкодиапазонный приемник построен по технологии программно-определяемой радиосистемы (Software-Defined Radio, SDR) [5]. Схема установки представлена на рис. 1. Структура традиционного приемника SDR представлена на рис. 2.



Рис.2 [5]

В SDR на рис. 1. вместо аналоговых перемножителей использован мультиплексор аналоговых сигналов (рис.3.), который управляется двумя сигналами с частотой F прямоугольной формы, сдвинутыми по фазе на 90° (F(0°), F(90°)).



Рис.3. Блок SDR. 1 – дифференциальные операционные усилители

Эти сигналы создаются либо с помощью модуля DDS, либо с помощью модуля PLL. Выбор осуществляется с помощью мультиплексора 8. Частота модуля DDS должна быть в два раза для последующего преобразования выходного больше F дифференциального синусоидального сигнала в прямоугольные импульсы, сдвинутые по фазе на 90° с помощью фильтра низких частот (частота среза 2F), компаратора и двух счетных триггеров, выдающих сигналы F(0°) и F(90°). При использовании DDS частоту F можно изменять от 0 до 25 МГц с постоянным шагом 0.0058 Гц. В случае применения PLL от 0 до 100 МГц с шагом от 191.482 Гц до $1.961 \cdot 10^5$ Гц. Выбирая между DDS и PLL можно создать оптимальные условия для записи спектров, учитывая ширину и частоту линии ЯКР. Квадратурные составляющие I и Q, усиленные предварительными усилителями 1(рис.3.) подаются на оконечные усилители 4 (рис.1) и далее на аналого-цифровые преобразователи 5 каналов А и В. После цифровой фильтрации сигналы I и Q поступают через интерфейс 2 в компьютер 1, где вычисляется амплитуда А и фаза в сигнала ЯКР по формулам:

$$A = \sqrt{\mathbf{I}^2 + \mathbf{Q}^2} \tag{1},$$

$$\theta = \operatorname{arctg} \frac{I}{\rho} \tag{2}.$$

Литература

1. Заборовский В.С., Игнатьев Б.В., Гук М.Ю., патент на полезную модель № 33237, Многофункциональный цифровой вычислительный прибор для измерения и генерации сигналов «ОСЦИГЕН». Приоритет полезной модели 20 июня 2003 г.

- 2. http://www.npo-rtc.ru/product/oscigen/.
- 3. http://www.wireless-e.ru/articles/sheme/2012_1_59.php.
- 4. http://www.dsplib.ru/content/pll/pll.html.

5. http://gnuradio.ru/2015/11/08/chto-takoe-ddc-sdr-kompleksnye-signaly-i-kvadraturnaya-obrabotka/.

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК Аg₂S

<u>И.Г. Гревцева,</u> О.В. Овчинников, М.С. Смирнов, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица

ФГБОУ «Воронежский государственный университет», Россия, 39406, г. Воронеж, Университетская площадь, 1. grevtseva_ig@inbox.ru

Полупроводниковые коллоидные квантовые точки (КТ) из самых популярных и перспективных являются одними наноструктур современности, что обусловлено их широким спектром приложений в различных областях: фотовольтаика, фотокатализ, различные биомедицинские приложения [1]. Применение КТ в этих приложениях может быть ограничено в силу нестабильности их люминесцентных свойств под действием облучения [2,3]. Существует множество возможных причин фотоиндуцированной нестабильности люминесценции коллоидных КТ: химические процессы, протекающие ПОЛ действием излучения, пассивирование поверхностных ловушек полимерными покрытиями, обмен возбужденных носителей заряда между КТ и поверхностными лигандами, фотоионизация вследствие захвата носителей на поверхность квантовых точек, появление безызлучательных каналов рекомбинации.

работе объектом исследования B данной обратимой фотодеградации люминесцентных ИК свойств являются ансамбли коллоидных КТ Ag₂S. Для КТ Ag₂S характерна интенсивная люминесценция в ближней ИК области (900-1400 нм), приходящаяся на терапевтическое окно прозрачности биотканей. Исследование и понимание механизмов и факторов, вызывающих нестабильность люминесцентных свойств КТ Ag₂S даст возможность лазерного излучения, воздействии при контролировать процесс фотоиндуцированной модификации оптических свойств КТ Ад₂S.

Коллоидные КТ Ag₂S приготавливали в рамках водного синтеза, стабилизатором служила инертная фотографическая желатина. Анализ ПЭМ образцов коллоидных КТ Ag₂S

свидетельствует об образовании В желатине отдельных наночастиц Ag₂S (Рис. 1а, врезка). Гистограмма распределения по размерам (Рис. 1a) свидетельствуют о формировании КТ Ag₂S средними размерами 2.5±0.3 нм и дисперсией в пределах 20 %. В спектре оптического поглощения ансамблей КТ Аg₂S в желатине наблюдали характерную особенность в области 2.90-3.00 эВ (Рис. 1б, (1)). Ее появление - результат преобладания в собственном оптическом поглощении переходов, характерных ДЛЯ испытывающих конфаимент носителей заряда [4]. Значение энергии экситонного перехода для исследованных образцов составило 2.90±0.02 эВ. Оно значительно превышает ширину монокристалла запрещенной ЗОНЫ Ag_2S моноклинной С кристаллической решеткой, составляющую 1.0 эB [4]. **Э**ту закономерность интерпретировали как проявление размерного эффекта.



Рис.1. Гистограмма распределения по размерам. На врезке - изображение ПЭМ ансамбля коллоидных КТ Ag₂S – а; Спектр оптического поглощения ансамблей коллоидных КТ Ag₂S (1), спектр возбуждения фотолюминесценции ансамблей коллоидных КТ Ag₂S в полосе с максимумом при 1205 нм (2) - б; Спектр фотолюминесценции ансамблей коллоидных КТ Ag₂S – в

Для КТ Ag_2S характерна интенсивная люминесценция в ближней ИК области (1205 нм) и возможность ее возбуждения как из области собственного поглощения (2.5-3.5 эВ), так и за ее краем в области (1.5-2.2 нм). Наличие протяженной области возбуждения ИК люминесценции КТ Ag_2S (Рис. 1б, (2)) указывает на высокую вероятность оптических переходов электронов с уровней размерного квантования в валентной зоне на люминесцентный центр. При этом оптические переходы, обусловливающие процесс возбуждения центров свечения, происходят с участием глубокорасположенных уровней размерного квантования электронов (возбужденных состояний дырок). Таким образом, для КТ Ag₂S характерны особые свойства центров фотолюминесценции, которые могут быть возбуждены напрямую указанными квантами [5].

Установлено, что по мере увеличения времени действия возбуждающего излучения на ансамбли коллоидных КТ Ag₂S, наблюдается деградация их люминесцентных свойств (Рис. 2а).



Рис.2. Зависимости интенсивности фотолюминесценции КТ Ag₂S от времени действия возбуждающего излучения с длинами волн 445 нм (1) и 660 нм (2), и мощностью излучения 100 мВт – а; Зависимости интенсивности фотолюминесценции КТ Ag₂S от времени действия возбуждающего излучения при различных мощностях возбуждающего излучения с длиной волны 445 нм:10 мВт (1), 50 мВт (2), 100 мВт (3) – б; Зависимости интенсивности фотолюминесценции КТ Ag₂S от времени действия возбуждающего излучения при различных мощностях возбуждающего излучения при различных мощностях возбуждающего излучения с длиной волны 660 нм: 10 мВт (1), 50 мВт (2), 100 мВт (кривая 3) - в

Характерные времена спада интенсивности люминесценции для *КТ* Ag₂S под действием излучения с длиной волны 445 нм (100 мВт), приходящегося на область экситонного поглощения КТ Ag₂S, составляет 200-300 с (Рис. 2a, (1)). При возбуждении излучением с длиной волны 660 нм (100 мВт), приходящегося область возбуждения на прямого центра также интенсивности люминесценции, имел место спад люминесценции (Рис. 2a, (2)), но с меньшей скоростью. Было обнаружено, что КТ Ад₂S полностью стабильны при длительном

воздействии излучения малой мощности (10 мВт) на длинах волн 445 нм (Рис. 2б, (1)) и 660 нм (Рис. 2в, (1)). Интенсивность люминесценции КТ Ag₂S убывает с увеличением мощности возбуждающего излучения с длиной волны 445 нм (Рис. 26, (2,3)). Увеличение мощности возбуждении на длине волны 660 нм приводит к спаду интенсивности люминесценции на 40% (Рис. 2в, (2)), и дальнейшее увеличение мощности практически никакого влияния не оказывает (Рис. 2в, (3)). Отметим, что люминесценции КТ Ag₂S является обратимой. деградация Интенсивность люминесценции восстанавливается до исходного значения в темноте в течение 1-2 часов. Вероятно, наблюдаемый эффект фотоиндуцированной деградации люминесценции может быть обусловлен формированием под действием возбуждения безызлучательной рекомбинации. новых каналов Процесс безызлучательной центров рекомбинации формирования обеспечивается захватом неравновесных носителей заряда на локализованные состояния интерфейсов КТ, предположительно связан с образованием фотолитических атомов серебра, их последующим преобразованием в малоатомные кластеры центры безызлучательной рекомбинации. Возможен также вклад в фотоиндуцированную деградацию ионизация КТ. Процесс ионизации КΤ Ag_2S возможен при участии центров люминесценции, а так же глубоко расположенных квантоворазмерных состояний в валентной зоне КТ Ag₂S. Таким образом, воздействие интенсивного излучения на длине волны 445 нм (100 мВт) может способствовать преодолению свободной дыркой потенциального барьера и выхода ее из КТ Ag₂S, что приводит к полной потере интенсивности излучательной практически рекомбинации (Рис. 26, (3)). При воздействии излучения на длине (100 эффекта полного волны 660 HM мВт), тушения люминесценции КТ Ag₂S не наблюдается (Рис. 2в, (3)). Вероятно, воздействие излучения с длиной волны 660 нм имеет меньшую вероятность выброса свободной дырки за пределы КТ Ag₂S.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 15-02-04280a).

Литература

1. D. Bera, et. al., Materials, 3, 2260-2345 (2010).

2. M. Jones, et. al., J. Phys. Chem. B, 107(41), 11346–11352 (2003).

3. F.Wu, et. al., J. Chem. Phys., 118, 12-16 (2003).

4. O.V. Ovchinnikov, et. al., Semiconductors, 49, 373 (2015).

5. O.V. Ovchinnikov, et. al., J. Nanophotonics, 10(3), 033505-1 – 12 (2016).

Abstract. The results of investigations of the degradation of IR photoluminescence of colloidal Ag_2S quantum dots (QDs) to irradiation with intense laser radiation at the wavelength of 445 nm and 660 nm are presented. The observed effect is interpreted as the photochemical reaction of the formation of new channels of nonradiative recombination in the Ag_2S QDs under the action of laser excitation.

ФОТОСЕНСИБИЛИЗАЦИЯ СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА АССОЦИАТАМИ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С КОЛЛОИДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Аg₂S

<u>А.С. Перепелица</u>, Т.С. Кондратенко, И.Г. Гревцева, О.В. Овчинников, М.С. Смирнов

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Россия, 39406, г. Воронеж, Университетская площадь, 1. a-perepelitsa@yandex.ru

Коллоидные квантовые точки (КТ) Ag₂S перспективны для люминесцентного мечения биообъектов, в том числе пораженных тяжелыми заболеваниями тканей за счет интенсивной ИК люминесценции. Свечение в области 800-1200 нм попадает в прозрачности биообъектов [1-3]. терапевтическое окно Гибридная ассоциация КТ Ag₂S с молекулами тиазиновых красителей открывает дополнительные возможности управлять квантовым выходом люминесценции квантовых точек [3], а фотосенсибилизировать синглетный кислород. также Это интересно для фотодинамической терапии, особенно в сочетании с высококонтрастным люминесцентным маркированием [4,5]. Кроме того, сопряжение КТ с молекулами красителей может большую стабильность красителя, обеспечить например, метиленового голубого в форме, продуцирующей синглетный кислород [6].

В данной работе объектами исследования служили ассоциаты коллоидных KT Ag_2S , стабилизированных тиогликолевой кислотой (TGA), с молекулами тиазиновых красителей (метиленовый голубой (MB⁺) и тионин (TH⁺)). Экспериментально установлено, что оптимальные спектральные характеристики обеспечиваются для смесей KT Ag_2S средним размером 3 нм и молекул тиазиновых красителей в TGA в концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ моль красителя на моль KT.

В спектре оптического КТ Ag₂S в TGA поглощения имеет место размерный эффект – 1.87 эВ при среднем размере КТ 3.0 нм, максимум полосы люминесценции КТ Ag₂S находится в районе 920 нм при возбуждении лазерным излучением с длиной

волны 660 нм (рис. 1). Люминесценция КТ Ag_2S в TGA приходится на терапевтическое окно прозрачности биологических тканей, при этом не накладывается на полосу фосфоресценции синглетного кислорода (1270 нм).



Рис.1. ПЭМ изображение и гистограмма распределения по размерам (а), спектры оптического поглощения (б) и фотолюминесценции коллоидных КТ Ag₂S в TGA

Спектры оптического поглощения молекул MB^+ и TH^+ (рис.2 а) при формировании смесей с KT Ag_2S в TGA испытывают незначительный сдвиг максимума в пределах 4-5 нм по сравнению со спектрами этанольных растворов красителей. Данный факт указывает на сравнительно слабый характер возникающих взаимодействий между молекулами тиазиновых красителей и KT Ag_2S , реализуемый, вероятно, по дипольдипольному механизму с участием диметиламиногрупп в случае MB^+ (аминогрупп в случае TH^+) и оборванных связей KT, а также молекул стабилизаторов.

Ассоциация приводит к перераспределению интенсивности люминесценции КТ и молекул тиазиновых красителей в TGA (рис.2 б), а ее проявления различны для MB^+ и TH^+ , так для ассоциатов КТ Ag_2S и молекул TH^+ наблюдается сенсибилизация ИК люминесценции КТ, в то время как в случае смесей КТ Ag_2S и MB^+ в TGA, напротив, наблюдается тушение люминесценции КТ при возбуждении в полосе поглощения MB^+ .



Рис.2. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) ассоциатов коллоидных КТ Ag₂S с молекулами MB⁺ и TH⁺. На врезке – схема взаимодействия КТ Ag₂S в TGA с молекулами MB⁺



Рис.3. Фосфоресценция ${}^{1}O_{2}$ в этанольных растворах тиазиновых красителей (а) и ассоциатах коллоидных КТ $Ag_{2}S$ с молекулами MB^{+} и TH^{+} (б)

Фотосенсибилизацию процесса образования синглетного кислорода осуществляли с помощью методики, основанной на измерении фосфоресценции молекул $^{1}O_{2}$ в полосе с максимумом в районе 1270 нм. Регистрацию фосфоресценции молекул $^{1}O_{2}$ осуществляли с помощью низкошумного высокостабильного фотодиода PDF-10C/M и монохроматора МДР-4. В качестве источников возбуждения использовались лазеры, приходящиеся на область поглощения тиазиновых красителей. Установлена активная фотосенсибилизация синглетного кислорода в этанольных растворах тиазиновых красителей (рис.3 а). Для

ассоциатов КТ Ag_2S и MB^+ в TGA (рис. 3 б) обнаружен максимум фосфоресценции синглетного кислорода при 1270 нм, который не характерен для спектра фотолюминесценции чистых КТ Ag_2S в TGA. В случае смесей КТ Ag_2S и TH^+ в TGA фосфоресценция синглетного кислорода не наблюдалась, что является следствием особенностей взаимодействия КТ Ag_2S с молекулами TH^+ .

Таким образом, в результате проведенных исследований были установлены условия фотосенсибилизации продуцирования синглетного кислорода водно-этанольным раствором гибридных ассоциатов КТ Ag₂S с молекулами тиазиновых красителей и его люминесцентного детектирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№16-32-00503 мол_а).

Литература

6. G. Hong, et al. Angew. Chem. 124, P.9956 (2012).

7. I. Hocaoglu et al. J. Mater. Chem. 22, P.14674 (2012).

8. T.S. Kondratenko et al., Technical Physics Letters. 42, P.365 (2016).

9. A. Fernandez-Fernandez et al., Appl. Biochem. Biotechnol., 165, P.1628 (2011).

10. Егоров С.Ю. и др. Биофизика, 28, С.497 (1983).

11. L. Li et al., Chem. Commun. 51, P.14357 (2015).

Abstract. The associates of thiazine dyes with colloidal Ag_2S quantum dots in TGA have been investigated. Weak manifestations of the interaction of the components of associates in the spectra of optical absorption are established. The enhancement of the luminescence of Ag_2S QDs at the conjugation with thionine molecules is revealed. The possibility of photosensitizing of singlet oxygen in solutions of Ag_2S QDs associates with methylene blue molecules is established.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВЫХ ФТОРОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ РЗЭ

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

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

Оксид алюминия входит в составы многих лазерных стекол [1], в том числе и в оксофторидных системах [2]. Вхождение Al₂O₃ в стекло может происходить как путем внесения соответствующих компонентов в шихту, так и частичным растворением алундовых или корундовых тиглей в расплаве при варке. Введение небольших добавок оксида алюминия может способствовать лучшему удержанию фтора в расплаве [3], улучшению химической и механической стойкости [1], а также способствовать более равномерному распределению активаторов в стекле [4]. Для некоторых лазерных стекол влияния оксида алюминия в концентрациях до 10 мол.% на спектральнолюминесцентные свойства не выявлено [5-6], однако при больших концентрациях (25 мол.%) в стеклах, активированных Eu^{3+} . Er^{3+} отмечено небольшое изменение И спектров люминесценции и параметров Джадда-Офельта [7]. Так же отмечено влияние больших концентраций оксида алюминия на кристаллизацию [7], в связи с изменением структурных единиц стекла. Таким образом, влияние иона Al³⁺ на механические, оптические и тепловые свойства стекол в каждой конкретной системе требует своего исследования.

Целью данной работы было исследование влияния оксида алюминия на стекла в системе 80 PbF₂ - 20 B₂O₃ [6, 8]. Al₂O₃ добавляли к шихте (80 PbF₂-20 B₂O₃) «сверх 100», т.е. получали стекла в системах (80 PbF₂-20 B₂O₃)_{100-x}·(Al₂O₃)_x, где х

варьировали от 0 до 30. Были синтезированы как номинально чистые стекла, так и стекла активированные 1 мол.% наиболее распространённых редкоземельных (РЗ) активаторов – Nd^{3+} , Eu^{3+} или Er^{3+} . Все стекла изготовляли в закрытых корундовых или платиновых тиглях одинакового объема (10 мл) в одинаковых условиях: навеска шихты 10 г, температура варки 950°С, время варки 15 минут, атмосфера неконтролируемая фторирующая (пластина фторопласта под крышкой тигля). Расплав отливали в охлажденную (для плохо стеклующихся составов) или нагретую до 100°С (для составов, склонных к растрескиванию) латунную форму.

При синтезе в платиновом тигле не удалось получить образцов стекла без Al_2O_3 или с содержанием менее 10 мол.% достаточного размера. Анализ содержания Al в полученных стеклах (рис.1) показал, что при синтезе в корундовых тиглях независимо от введения Al_2O_3 в шихту в широких пределах (от 0 до 20 мол.%), стекло сохраняет состав с 10-11 ат.% Al, при этой концентрации получены наиболее оптически качественные стекла.



Введение оксида алюминия непосредственно в шихту уменьшает улетучивание фтора более эффективно, чем при растворении тигля (рис.2). Измерение микротвердости стекол

показало, что микротвердость зависит от конечного содержания алюминия в стеклах и поэтому для стекол с 10 ат.% алюминия практически не меняется вне зависимости от способа введения (230 - 260 кг/мм²). Показатель преломления алюминия И дисперсия показателя преломления заметно уменьшаются С количества введенного шихту увеличением В Al_2O_3 (и. соответственно, увеличения концентрации фтора): n_D изменяется от 1,89, до 1,67.

Вил спектров поглощения определяется основном В активирующими примесями и качеством стекла (рис. 3). Стекла с добавкой 20 мол.% Al₂O₃ имеют низкое качество и большое рассеяние света на дефектах, стекло с содержанием 30 мол.% Al₂O₃ практически непрозрачно. Спектры стекол с добавками 5-10 мол.% Al₂O₃ практически не различаются между собой. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) Nd³⁺ представляют собой перекрывающихся широкие полосы, состоящие из линий межштарковских переходов между состояниями ионов Nd³⁺ с различным локальным окружением. Спектры на переходах практически не изменяются с добавлением Al₂O₃. В спектрах ФЛ на переходе ${}^{4}F_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{9/2}$ ($\lambda_{max} = 871$ нм) (рис. 4) наблюдается увеличение относительной интенсивности длинноволновых компонент (888-895 нм).



Спектры люминесценции Eu^{3+} и $Er^{3+}в$ стеклах имеют типичный вид, при этом нормированные спектры стекол с разным количеством введенного в шихту оксида алюминия совпали. Антистоксовой люминесценции Er^{3+} в данных стеклах зафиксировать не удалось. Это может быть косвенным признаком отсутствия димеров Er-Er, т.е. равномерного распределения РЗЭ в стекле.

Таким образом, показано, что введение оксида алюминия в свинцовые фтороборатные стекла не приводит к существенным изменениям спектров люминесценции РЗЭ на примере Nd, Eu и Er. Оксид алюминия в концентрациях 5-15 мол.% способствует стеклованию системе 80 PbF₂- 20 B_2O_3 и получению прочных, однородных стекол. При синтезе в корундовых тиглях добавки оксида алюминия в шихту уменьшают растворение расплавом материала тигля.

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

Литература

- 1. Галаган Б.И., Глущенко И.Н., Денкер Б.И. // Физ. и хим. стекла (2011) Т. 37., № 3, С. 350-356.
- Ehrt D.// Current Opinion in Solid State and Materials Science (2003) Vol. 7, № 2, pp. 135–141.
- 3. Киприанов А.А., Карпухина Н.Г. // Физ. и хим. стекла (2006) Т. 32, № 1, С. 3-40.
- 4. Hatta B., Tomozawa M. // J. Non-Cryst. Sol., (2008), Vol. 354, pp. 3184–3193.
- 5. Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е., Воронько Ю.К. // Опт. журн., (2011) Т. 78, №10, С. 30-35.
- 6. Rao D.R., Baskaran G.S., Kumar R.V., Veeraiah N. // J. Non-Cryst. Sol. (2013) Vol. 378, pp. 265-272.
- 7. Shinozaki K., Pisarski W., Affatigato M. // Opt. Mater., (2015) Vol. 50, pp. 238–243.
- Петрова О.Б., Севостьянова Т.С., Жукова Е.В., Хомяков А.В. // Материалы XXI всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 13-19 сентября 2015 г., С. 90-95.

Abstract. The influence of alumina on vitrification, crystallization, volatilization of the charge components, absorption and luminescence spectra in lead fluoroborate glasses doped Nd³⁺, Eu³⁺, Er³⁺ under the conditions of synthesis in platinum and corundum crucibles with the addition of up to 30 mol.% Al₂O₃ in the charge is studied. It is established that the most optically high-quality glasses are obtained with an aluminum content of 10 at.%.

СТАБИЛЬНОСТЬ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРАТНЫХ И БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛЯННЫХ МАТРИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ

<u>О.Б. Петрова,</u> М.О. Анурова, А.А. Аккузина, К.И. Рунина, И.В. Тайдаков, 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, meл.: (495) 496-92-69

Источники освещения с высокой цветопередачей требуют разработки фотолюминофоров белого цвета свечения. Люминесцентные гибридные органо-неорганические материалы (ΓM) способны будущем В составить конкуренцию люминофорам неорганическим смешанным белого цвета свечения [1] благодаря высокой эффективности и достаточной устойчивости [2-3]. Внедрение органических молекул В защитную среду стекла позволяет не только предотвратить улучшить разрушение комплекса, сохранить но И И люминесцентные свойства, в частности получить материал с координатами цветности близкими к белому цвету и широким гладким спектром, перекрывающим практически весь видимый диапазон, на основе β-дикетоновых [2-5] и 8-оксихинолиновых [6-7] органических металлокомплексов.

К стеклянной матрице для синтеза ГМ по безводной расплавной технологии можно предъявлять ряд требований по температурным, механическим и оптическим свойствам. Целью данной работы был поиск и подбор таких матриц, которые имели бы минимальные температуры расплавления (чтобы производить синтез ГМ при как можно более низких температурах и не разрушать органический компонент), низкую вязкость (для лучшего перемешивания расплава при синтезе ГМ), не очень агрессивный расплав, позволяли ли бы эффективно возбуждать

люминофор и при этом имели хорошие механические свойства. Большинству требований отвечают свинцовые боратные И боросиликатные системы, которые изучались ранее как низкоплавкие растворители для роста кристаллов из раствора в расплаве [8-9] и стекла для герметизации [10]. Замена в этих составах оксида свинца на фторид должна приводить [11-12] к снижению температуры плавления и вязкости, a также к свойств. оптических Составы свойства изменению И исследованных стекол приведены в таблице 1.

Состав, мол.%	80 PbF ₂	62 PbO	62 PbF ₂	55 PbO	55 PbF ₂
	$20 B_2 O_3$	$26 B_2 O_3$	$26 B_2 O_3$	$30 B_2 O_3$	$30 B_2 O_3$
		12 SiO ₂	12 SiO ₂	10 SiO ₂	10 SiO ₂
Свойства				5 ZnO	5 ZnO
Температура	2/3	228	205	247	264
стеклования, T_g , °C, ±5	243	238	203	247	204
Температура	292	285	249	310	294
размягчения, T_f , °C, ±5					
Температура начала	510	484	448	480	468
плавления, T_m , °C, ±5					
Край пропускания, нм,	366	/31	337	450	301
±1	500	431	557	430	391
Энергетическая щель,	3.40	2 89	3 63	2 73	3 1/
$E_{g}, 9B, \pm 0.05$	5,70	2,07	5,05	2,75	5,14
Микротвердость,	223	120	94	145	132
кг/мм ² , ±8		120	77	140	132
Показатель	2,04	1,93	1,74	2,38	2,16
преломления, n _D , ±0,01					
KTP, 10° , K ⁻¹ , $\pm 0, 1$	1,8	1,3	2,3	1,7	1,9

Таблица 1. Свойствы стеклянных матриц

С учетом совокупности оптических, механических и термодинамических свойств стекол, а также схем уровней основных лигандов органических люминофоров (β-дикетонов, фенантролина, 8-оксихинолина), у которых синглетные уровни имеют энергию более 3,1 эВ, можно констатировать, что для синтеза ГМ подходят оксофторидные стекломатрицы. На основе этих матриц синтезированы новые ГМ с органическими

люминофорами β-дикетоновой группы: 1Н-пиразол-4-ил-гексан-1,3-дионато-(1,10-фенантролин) неодима и иттербия (Nd(Pyr)₃(Phen) и Yb(Pyr)₃(Phen)). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ГМ (рис. 1) в видимой области характеризуются широкой полосой 450-650 нм, а координаты цветности близки к белому цвету.



Рис. 1. Спектры ФЛ (слева - Nd(Pyr)₃(Phen), справа -Yb(Pyr)₃(Phen)): 1 - исходный порошковый люминофор, 2-4 - ГМ на основе различных матриц: 2 - 80 PbF₂-20 B₂O₃, 3 - 62 PbF₂ -26 B₂O₃-12 SiO₂, 4 - 55 PbF₂-30 B₂O₃-10 SiO₂-5 ZnO. Возбуждение 377 нм

Исследование спектров люминесценции в области свечения Nd^{3+} и Yb^{3+} показало, что в ГМ, в отличие от люминофора, не происходит передачи энергии возбуждения диодом с $\lambda=377$ нм на ионы лантаноидов. Вероятно, при синтезе ГМ ионы лантаноидов переходят в стеклянное неорганическое окружение, а между компонентами матрицы стекла и органическими лигандами происходят конкурирующие реакции с образованием различных комплексов свинца или цинка с разными координациями.

на ГМ температуры При воздействии (до 200°C) И длительной выдержке на воздухе (3 месяца) сохраняется как контур спектра люминесценции, так и абсолютные значения идентичных интенсивности, при съемке В условиях. При частичной контролируемой кристаллизации ГМ интенсивность возрастает. заметно Таким образом, люминесценции ΓМ демонстрирует высокую стабильность люминесцентных свойств,

что объясняется образованием устойчивых свинцовых и цинковых металлокомплексов.

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

Литература

- 1. Nikonorov N.V., Kolobkova E.V., Aseev V.A. Bibik A.Yu, Nekrasova Ya.A., Tuzova Yu.V., Novogran A.I. // Opt. & Spectr. (2016) Vol. 121, № 3, pp. 379-383.
- 2. Petrova O.B., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Saifutyarov R.R., Ermolaeva E.V., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Taydakov I.V., Avetissov I.Ch. // Optic. Mat. (2017) Vol. 69, pp. 141-147.
- 3. Анурова М.О., Тайдаков И.В., Петрова О.Б. // Сборник научных трудов «Успехи в химии и химической технологии» (2015) Т. XXIX. № 3(162), С. 61-63.
- 4. Petrova O.B., Taydakov I.V., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Mozhevitina E.N., Avetissov I.Kh. // J. Non-Cryst. Sol. (2015) Vol. 429, pp. 213-218.
- 5. Petrova O.B., Taydakov I.V., Anurova M.O., Akkuzina A.A., Avetisov R.I., Khomyakov A.V., Avetissov I.Kh. // Period. Polytech. Chem. Eng. (2016) Vol. 60. № 3, pp. 152-156.
- 6. Petrova O.B., Avetisov R.I., Avetisov I.Kh., Mushkalo O.A., Khomyakov A.V., Cherednichenko A.G. // Opt. & Spectr. (2013) Vol. 114, № 6, pp. 886-889.
- Avetisov R.I., Petrova O.B., Khomyakov A.V., Mushkalo O.A., Akkuzina A.A., Cherednichenko A.G., Avetissov I.Kh. // J. Cryst. Grow. (2014) Vol. 401, pp. 449-452.
- 8. Coe I. M., Elwell D. // J. Cryst.Grow. (1974) Vol.23, pp. 345-347
- 9. Geller R.F., Bunting E.N. // J. Res. Natl. Bur. Stand. (1939) Vol. 23, pp. 275-283.
- 10. Голеус В., Димитров Ц., Носенко А. // Научни Трудове На Русенския Университет, (2015) Т. 54, серия 10.1, С. 93 -95.
- 11. Корякова З., Битт В.// Компоненты и технологии, (2004) №5 С. 126-128.

12. Gressler C.A., Shelby J.E. // J. Appl. Phys. (1988) Vol. 64, pp. 450-462.

Abstract. The properties of a number of low-melting lead fluoroborate, borosilicate and fluoroborosilicate glasses evaluated for the synthesis of luminescent hybrid materials. Hybrid materials with β -diketone complexes of lanthanides were synthesized on the basis of the selected glasses. The effect of exposure to air, heating, and partial crystallization of the glass matrix on the stability of the spectral-luminescent properties of hybrid materials was investigated.

СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЁНОК ТЮ₂ С НАНОЧАСТИЦАМИ CdS

<u>Е.В. Попова</u>, А.Н. Латышев, О.В. Овчинников

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Россия, 394018, г. Воронеж, Университетская пл., 1,89102808396, elina.vacheslavovna@gmail.com

Сенсибилизация микрокристаллов и наночастиц диоксида наночастицами сульфида кадмия применяется для титана повышения эффективности преобразователей солнечной энергии путём смещения в видимую часть спектра их оптических характеристик [1, 2]. этом случае при установлении В равновесия вблизи контакта компоненты диоксида титана обогащение происходит электронами, a ДЛЯ компоненты сульфида кадмия – дырками [3]. В качестве наночастиц сенсибилизатора применяют частицы очень малых размеров (квантовые точки - КТ), имеющие размерный эффект. Это даёт размера зависимости возможность В ОТ ИХ увеличивать эффективность преобразователей в необходимом спектральном Как известно [4], область обогащения носителями диапазоне. длиной экранирования заряда, определяемая Дебая, ДЛЯ полупроводников рассматриваемого типа, в частности сульфида кадмия, достигает 10⁻⁵ см. В то же время, сенсибилизирующие КТ имеют размеры в несколько нанометров. Это означает, что область обогащения в этом случае распространяется на всю обстоятельство Это наночастицу. должно влиять на люминесцентные свойства компонент гетеросистемы, так как оно существенно изменяет заселённость примесных уровней, в том числе и уровней центров люминесценции. Кроме того, в области гетероперехода происходит процесс рекомбинации электронов и дырок, который может быть излучательным и безызлучательным. Это может привести к появлению дополнительных полос излучения, а также к изменению квантового выхода в основной работе полосе. В данной проведены люминесцентные исследования гетеросистем, представляющие собой тонкие плёнки диоксида титана, сенсибилизированными квантовыми точками сульфида кадмия. Пленки TiO₂ толщиной около 100 мк получали методом, описанном в работе [5]. Синтез коллоидных КТ CdS осуществляли золь-гель техникой в водных растворах в присутствии инертного полимера (желатин) [6]. Для выделения КТ CdS в золь добавляли таблетку панкреатина, что приводило к желатины. Получающийся осадок промывали, растворению добавляли к нему дистиллированную воду. Путём обработки полученной смеси ультразвуком получали водную суспензию КТ CdS, которую и наносили в определённом количестве на поверхность пленок TiO₂. Средний диаметр КТ CdS равнялся 3.2 нм. После высушивания при T=300 К образцы помещали в камеру установки УОЛП-1А и проводили импульсную фотонную обработку (ИФО) на воздухе в течение 2.0 с при энергии импульса, равной 230 Дж•см⁻². Исследования по идентификации установлению фазового структуры, состава образцов И осуществляли помощью электронной микроскопии c на просвечивающем электронном микроскопе LEO~912AB~OMEGA с ускоряющим напряжением 100 кВ и дифрактометре ARL X'TRA (Швейцария). Спектры пропускания тонких пленок в видимой и ближней УФ области измеряли на однолучевом Shimadzu UV-mini-1240 спектрофотометре В спектральной области 200 – 950 нм. Исследования люминесценции образцов в спектральной области 400 – 860 нм проводили с помощью автоматического спектрально-люминесцентного комплекса [7], состоящего из дифракционного монохроматора МДР-23 (ЛОМО, Россия), к выходной щели которого подключался ФЭУ R928P (Hamamatsu, Япония). Фотоумножитель работал в режиме счета фотонов с источником питания С4900-51 (Нататаtsu, Япония). Управление световыми потоками возбуждения и регистрация импульсов ФЭУ осуществлялось с помощью компьютера через рисунке представлены спектры блок сопряжения. Ha люминесценции при температуре жидкого азота образцов, представляющих собой плёнки диоксида титана без КТ сульфида кадмия, а также с КТ сульфида кадмия без обработки и с обработкой ИФО. Спектр люминесценции чистой плёнки диоксида титана имеет хорошо известные интенсивные полосы при 820 и 850 нм. Кроме того, в области 400 – 750 нм наблюдается слабое свечение, состоящее, по-видимому, ИЗ
нескольких полос. За все эти полосы ответственны собственные дефекты (кислородные вакансии и межузельные ионы титана) и атомы примеси [8]. Нанесение квантовых точек сульфида кадмия без обработки ИФО приводит к тому, что спектр имеет полосу с максимумом около 600нм (кривая 3), что соответствует свечению только квантовых точек кадмия [9].



Рис. 1. Люминесценция образцов при T=77К, λ _{возбуждения}=337нм. Кривая 1 - плёнка TiO₂ термически обработанная при 1000°С ; кривая 2 - после нанесения на неё сульфида кадмия и обработки ИФО (TiO₂+ KTCdS); кривая 3 –плёнка диоксида титана с нанесенным слоем сульфида кадмия без ИФО обработки

После обработки ИФО спектр меняется (кривая 2). По форме он близок к спектру люминесценции чистой плёнки диоксида титана. Однако интенсивность полос снижена. Такое поведение указывает на то, что под воздействием ИФО между квантовыми точками сульфида кадмия и плёнкой диоксида титана устанавливается контакт и возникновению *п-р* перехода TiO_2/CdS . Действительно, разделение носителей заряда, возникающих при возбуждении люминесценции, приводит к тому, что их рекомбинация на центрах свечения затруднена. В связи с этим интенсивность люминесценции падает. К тому же может привести и безызлучательная рекомбинация носителей в области гетероперехода.

Литература

- 1. Xinming Qian et al. Photosensitization of TiO_2 nanoparticulate thin film electrodes by CdS nanoparticles // J.Solid State Electrochem. 2001. No. 5. P. 562 567.
- David R. Baker, Prashant V. Kamat . Photosensitization of TiO Nanostructures with CdS Quantum Dots: Particulate versus Tubular Support Architectures // Adv. Funct. Mater. – 2009. – V. 19. – P. 805–811.
- Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. Под ред. Ю.В. Гуляева. М.: Изд-во Сов. Радио. 1979. – 232 с.
- 4. Бонч-Бруевич, Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука. 1977. -672 с.
- 5. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Синельников А.А., Солдатенко С.А. Ориентация и субструктура хемоэпитаксиальных пленок рутила // Материаловедение. 2010. №7. С. 2-7
- 6. Santara B. et al. Evidence for Ti interstitial induced extended visible absorption and near infrared photoluminescence from undoped TiO2 nanoribbons: an in situ photoluminescence study //The Journal of Physical Chemistry C. 2013. T. 117. №. 44. C. 23402-23411.
- Smirnov M.S. et al. Low-threshold up-conversion luminescence in ZnxCd 1- xS with oxidized surface // Physica B.: Cond. Mat. 2009. - V.404. - P.5013.
- Xiaobo Chen, Samuel S. Mao. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chem. Rev. – 2007. V. 107. – P. 2891–2959.
- Yun-xiang Pan et al. CdS quantum dots and tungsten carbide supported on anatase –rutile composite TiO₂ for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H₂ evolution from water // Catal. Sci. Technol.V.6.- P. 2206 – 2213.

Abstract. The research of the luminescence spectra of titanium dioxide films and TiO_2/CdS , obtained by thermal processing and pulsed photon processing. To find the heterojunction between TiO_2 and CdS before and after treatment, a change in the luminescence intensity was considered.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

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, е-мейл: pukhov@lst.gpi.ru

1. Введение.

Наночастицы (HH)являются перспективными «строительными блоками» нанотехнологий и открывают, в том числе, и новые направления создания оригинальных лазерных сред. Растущий интерес исследователей вызывают НЧ со структурой «ядро-оболочка», поскольку изменение параметров оболочки и ядра может кардинально повлиять на оптические свойства слоистых частиц. Самым ярким примером такого влияния является возможность подбора параметров НЧ, при которых поляризуемость слоистой частицы обращается в ноль, т.е., частица становится невидимой [1] (про этот эффект ещё будет сказано в разделе 3). Появляется широкая возможность целенаправленного выбора параметров оболочки и ядра слоистых частицы для получения желаемых свойств.

В этой связи фундаментальное и прикладное значение установления приобретает проблема соотношений между излучательными свойствами люминесцентных центров (ЛЦ) и характеристиками нанокомпозита, определяющих, в том числе, и степень изменения люминесцентных характеристик лазерных центров по сравнению с таковыми в однородной среде. (Под нанокомпозит здесь И далее термином понимается диэлектрическая прозрачная среда, содержащая как включения сферические НЧ.) В работе [2] была найдена связь скорости спонтанного излучательного распада возбуждения ЛЦ (A_{nano}), находящегося внутри однородной НЧ, с диэлектрическими характеристиками нанокомпозита из однородных сферических НЧ и с величиной их объёмной доли в нанокомпозите. В

представленном докладе аналогичная проблема определения *A_{nano}* решается для активированных нанокомпозитов на основе НЧ со структурой «ядро-оболочка» (рис. 1).

Отметим, что современная теория излучательных переходов, созданная на базе квантовой механики и квантовой устанавливает электродинамики, тесную СВЯЗЬ между вероятностями спонтанного излучения, вынужденного излучения и вероятностями переходов, сопровождающихся поглощением излучения [3]. Для теплового излучения соотношения между этими вероятностями были впервые найдены Эйнштейном. Зная вероятности спонтанных переходов нетрудно получить вероятности и других переходов.

2. Геометрия задачи. Поля в изолированной наночастице.

В работе [4] были получены аналитические выражения для скоростей излучательного распада возбуждения люминесцентных центров (ЛЦ), расположенных внутри и вне изолированной слоистой сферической HЧ, субволновой погруженной В (матрицу). среду диэлектрическую (Под термином «изолированная частица» здесь и далее понимается НЧ в матрице, в которой расстояние между наночастицами намного превышает длину волны в нанокомпозите.) Для определения этих потребовались вероятностей соотношения между макроскопическими полями НЧ внешней в И полем электромагнитной В матрице. Эти волны соотношения приводятся ниже, так как они понадобятся и в данной работе.

Рассмотрим изолированную субволновую сферическую НЧ структуры «ядро-оболочка» (рис.1), находящуюся в поле E_1 внешней электромагнитной волны.



Рис. 1. Геометрия задачи:
а - радиус всей наночастицы,
b - радиус ядра наночастицы;
ε₁, ε₂, и ε₃ есть диэлектрические

проницаемости окружающей наночастицу среды (матрицы), оболочки и ядра соответственно

Для субволновых частиц ($ka \ll 1$, где k - волновое число внешней электромагнитной волны E_1) справедливо электростатическое приближение и хорошо известно [5, 6], что в этом приближении электрическое поле в ядре НЧ однородно, причём его напряженность параллельна напряженности поля в матрице E_1 и равна

$$\boldsymbol{E}_3 = (9\varepsilon_1 \varepsilon_2 / \Delta) \boldsymbol{E}_1. \tag{1}$$

Знаменатель Δ формулы (1) определяется выражением [5, 6] $\Delta = (\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) + 2\xi(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2),$ (2) где $\xi = (b/a)^3$.

Электрическое поле внутри оболочки является суперпозицией однородного поля

$$\boldsymbol{E}_2 = [3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2)/\Delta]\boldsymbol{E}_1 \tag{3}$$

и поля, эквивалентного полю точечного диполя, расположенного в центре НЧ и имеющего дипольный момент

$$\boldsymbol{p}_2 = \boldsymbol{\alpha}_2 \boldsymbol{E}_1, \tag{4}$$

где $\alpha_2 = 3b^3 \varepsilon_1(\varepsilon_3 - \varepsilon_2) / \Delta$ есть поляризуемость ядра частицы.

Электрическое поле вне частицы является суперпозицией поля E_1 и поля, эквивалентного полю точечного диполя, расположенного в центре НЧ и имеющего дипольный момент $p_1 = \alpha_1 E_1$. Поляризуемость α_1 есть поляризуемость всей НЧ, определяемая формулой

$$\alpha_1 = a^3 [(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_3) + \xi(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)] / \Delta.$$
(5)

3. Диэлектрическая проницаемость нанокомпозита ε_{eff} и поля в наночастице в составе нанокомпозита.

Проблема широком оптических И. В более смысле, электромагнитных свойств гетерогенной среды возникла уже на ранней стадии становления электродинамики сплошных сред. Соответствующий электродинамики раздел сейчас часто называют теорией эффективной среды и главной задачей этой теории является определение диэлектрической (и/или магнитной) проницаемости композитной среды ε_{eff} (и/или μ_{eff}). Наиболее Максвелла Гарнетта [1,7, популярна аппроксимация 8], найденная и апробированная более ста лет назад в работах [9, 10]. Максвелл Гарнетт исследовал оптические свойства композита, состоящего из диэлектрической прозрачной матрицы (с диэлектрической проницаемостью ε_{med}), содержащей как включения сферические однородные металлические частицы (с диэлектрической проницаемостью ε_{spher}), и нашёл [9] формулу

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{med}} = 1 + \frac{3x\beta}{1 - x\beta} , \qquad (6)$$

где *x* есть так называемый фактор заполнения (*filling factor*) равный объёмной доле частиц в композите, а

$$\beta = \frac{\varepsilon_{spher} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{spher} + 2\varepsilon_{med}} . \tag{7}$$

В англоязычной литературе формулу (6) часто называют Maxwell Garnett mixing rule, записывая иногда её в виде

$$\frac{\varepsilon_{eff} + \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_{med}} = x\beta.$$
(8)

Заметим, что поляризуемость α шара (с радиусом а) связана с β соотношением

$$\alpha = a^3 \beta \,, \tag{9}$$

в силу чего (8) можно переписать в виде

$$\frac{\varepsilon_{eff} + \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_{med}} = \frac{4\pi}{3} N_{spher} \alpha , \qquad (10)$$

где N_{spher} есть число сферических частиц в единице объёма композита. Эта форма записи прямо указывает на родство формулы Максвелла Гарнетта с формулами Лорентц-Лоренца и Клаузиуса-

Моссотти (см. напр., [11] стр. 97, формула (16)). Необходимым условием применимости формулы Максвелла Гарнетта является малость радиуса частиц по сравнению с длиной λ электромагнитной волны, распространяющейся в композитной среде. Количественно это условие выражается неравенством $ka \ll 1$ для параметра дифракции ka. Это же условие принято и в предлагаемом докладе.

Перейдем теперь к определению диэлектрической проницаемости ε_{eff} нанокомпозита на основе НЧ со структурой «ядро-оболочка». Если поэтапно проследить за выводом

формулы Максвелла Гарнетта по уравнениям (1)-(11) в его оригинальной работе [9], то нетрудно убедиться, что вся специфика сферической частицы и специфика её участия в ε_{eff} в уравнениях этой статьи определяется формировании выражением поляризуемости которая ДЛЯ частицы, В $a^3 \frac{N^2 - v^2}{N^2 + 2v^2}$. Поэтому [9], записывается обозначениях как результирующая формула (6) сохраняет свою правомочность для всех сферических частиц, состоящих из однородного ядра и произвольного числа однородных оболочек, если в формуле (6) заменить поляризуемость α однородного шара $a^3 \frac{N^2 - v^2}{N^2 + 2v^2}$ на поляризуемость α_{cs} соответствующей слоистой частицы и, таким образом, записав обобщенную формулу как

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{med}} = 1 + \frac{3x\beta_{cs}}{1 - x\beta_{cs}} , \qquad (11)$$

где, с учетом соотношения (9),

 $\beta_{cs} = \alpha_{cs} / a^3.$

(12)

Полученная формула является обобщением известной формулы Максвелла Гарнетта и, как видно из выражения (11), сохраняет её структуру. Ещё раз подчеркнём, что для перехода от формулы Максвелла Гарнетта (6) к обобщенной формуле (11) достаточно в формуле Максвелла Гарнетта (6) заменить поляризуемость однородной частицы на поляризуемость слоистой частицы. Таким образом задача нахождения ε_{eff} сводится к уже решенной задаче [7, 12] определения поляризуемости слоистой частицы с произвольным числом оболочек.

Для рассматриваемого случая НЧ с одной оболочкой ε_{eff} должна определяться, следовательно, формулой (11), где в качестве β_{cs} стоит величина

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1}{a^3} = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) + \xi(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1)(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) + 2\xi(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)}.$$
(13)

Во Введении уже отмечалась возможность существования невидимых частиц. Действительно, из (13) следует [1], что однородная сферическая частица будет невидимой, если она

покрыта веществом, для которого числитель в (13) обращается в ноль. При этом условии дипольный момент $p_1 = \alpha_1 E_1$ обращается в ноль и частица не рассеивает падающий на неё свет.

Для определения скоростей излучательного распада возбуждения ЛЦ, однако, недостаточно одного выражения для ε_{eff} . Необходимы еще соотношения между полем в нанокомпозите E и полями в матрице, оболочке и ядре. Чтобы найти эти соотношения прибегнем к методу, изложенному в монографии Борена и Хафмена [1]. (Далее мы рассматриваем только композит без поглощения, т.е., с вещественными диэлектрическими проницаемостями ε_1 , ε_2 , и ε_3 .)

Определим среднее электрическое поле $\langle E(\mathbf{r}) \rangle$ как поле, усреднённое по объёму \tilde{V} , окружающему точку \mathbf{r} , а именно

$$\langle E(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{\tilde{V}} \int_{\tilde{V}} E(\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}) d\boldsymbol{\rho}.$$

Объём \tilde{V} складывается из объёма матрицы и объёма всех включений. Естественно, объём \tilde{V} должен содержать достаточно большое число включений. Диэлектрическая проницаемость композита $\varepsilon_{eff} = n_{eff}^2 (n_{eff}$ - показатель преломления композита) определяется соотношением

$$\langle \boldsymbol{D} \rangle = \varepsilon_{eff} \langle \boldsymbol{E} \rangle.$$
 (14)

Уравнение для средних значений напряженностей электрического поля в нанокомпозите ($\langle E \rangle$), матрице ($\langle E_1 \rangle$), оболочке

$$(\langle \boldsymbol{E}_2 \rangle)$$
 и ядре $(\langle \boldsymbol{E}_3 \rangle)$ НЧ имеет вид

$$\langle \boldsymbol{E} \rangle = (1-x) \langle \boldsymbol{E}_1 \rangle + x [(1-\xi) \langle \boldsymbol{E}_2 \rangle + \xi \langle \boldsymbol{E}_3 \rangle].$$
 (15)

Уравнение для средних значений векторов поляризации нанокомпозита ($\langle P \rangle$), матрицы ($\langle P_1 \rangle$), оболочки ($\langle P_2 \rangle$) и ядра ($\langle P_3 \rangle$) НЧ дается аналогичной формулой:

$$\langle \boldsymbol{P} \rangle = (1-x) \langle \boldsymbol{P}_1 \rangle + x \left[(1-\xi) \langle \boldsymbol{P}_2 \rangle + \xi \langle \boldsymbol{P}_3 \rangle \right].$$
(16)

Примем, следуя [1], что связь между $\langle E_3 \rangle$ и $\langle E_1 \rangle$ в (15) такая же как между E_3 и E_1 в соотношении (1), а связь между $\langle E_2 \rangle$ и $\langle E_1 \rangle$

такая же как между E_2 и E_1 в (3). Тогда уравнение (15) принимает вид

$$\langle \mathbf{E} \rangle = (1 - x\beta_1) \langle \mathbf{E}_1 \rangle.$$
 (17)

Аналогично, из уравнения (16) получаем

$$\varepsilon_{eff} \left\langle \boldsymbol{E} \right\rangle = \varepsilon_1 (1 + 2\beta_1 x) \left\langle \boldsymbol{E}_1 \right\rangle. \tag{18}$$

Из уравнений (17) и (18) находим выражение для \mathcal{E}_{eff} :

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1} = 1 + \frac{3x\beta_1}{1 - x\beta_1} , \qquad (19)$$

которое, как и предполагалось, совпадает с выражением, вытекающим из общей формулы (11). Для нанокомпозита из однородных частиц ($\varepsilon_2 = \varepsilon_3$) формула (19) переходит в формулу Максвелла Гарнетта (6). Отметим также, что выражение (19) совпадает с выражением для $\varepsilon_{eff} / \varepsilon_1$, приведенным в монографии [7] (см. стр. 74, ф-ла (4.36)), но полученным другим методом. В работах [7, 12] построен полезный алгоритм вычисления β_{cs} для многослойных сферических частиц. В [7] обсуждается также обобщенная формула Максвелла Гарнетта. Результат (см. [7] стр. 73, ф-ла (4.35)) дан в виде оборванной цепной дроби и не даёт возможности сделать однозначный вывод о совпадении или отличии вышеупомянутой формулы (4.35) в [7] с формулой (11) здесь.

4. А_{папо} для люминесцентных центров в матрице.

Скорость спонтанного излучательного электродипольного распада ЛЦ малого радиуса в объемном диэлектрике с показателем преломления *n* определяется известным выражением (см. напр., [2] и ссылки там)

$$A_{bulk} = n \left(E^{loc} / E \right)^2 A_0 = n f_L A_0, \qquad (20)$$

где A_0 - скорость распада в вакууме (в среде с n = 1), E^{loc} и E - соответственно микроскопическое и макроскопическое значения напряженностей электрических полей, действующих в месте расположения ЛЦ. Отношение $(E^{loc} / E)^2 = f_L$ - так называемая поправка на локальное поле. Простые алгебраические преобразования, аналогичные преобразованиям в [2], приводят к

следующему выражению для скорости (A_{nano}^{mat}) спонтанного излучательного электродипольного распада ЛЦ в матрице:

$$A_{nano}^{mat} / A_{bulk}^{mat} = (n_{eff} / n_1) (E_1 / E)^2, \qquad (21)$$

где A_{bulk}^{mat} скорость спонтанного распада ЛЦ в той же матрице без включений. Учитывая формулу (17), получаем конечное выражение

$$A_{nano}^{mat} / A_{bulk}^{mat} = \frac{n_{eff}}{n_1 (1 - x\beta_1)^2},$$
(22)

где $n_{eff} = \sqrt{\varepsilon_{eff}}$, а β_1 определяется формулой (13).

5. А_{папо} для люминесцентных центров в оболочке НЧ.

Аналогичные преобразования приводят к следующему выражению для скорости (A_{nano}^{shell}) спонтанного излучательного электродипольного распада ЛЦ в оболочке:

$$A_{nano}^{shell} / A_{bulk}^{shell} = (n_{eff} / n_2) (E_1 / E)^2 (E_2 / E_1)^2, \qquad (23)$$

где *A*^{shell} есть скорость спонтанного распада ЛЦ в объёмном образце из материала, идентичного материалу оболочки НЧ. Учитывая формулы (3) и (17), получаем конечное выражение

$$A_{nano}^{shell} / A_{bulk}^{shell} = \frac{n_{eff}}{n_2} \left[\frac{3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2)}{(1 - x\beta)\Delta} \right]^2.$$
(24)

При выводе этой формулы и формулы следующего раздела предполагается, что поправка на локальное поле f_L одинакова в объёмном и наноразмерном материалах. Поэтому размеры оболочки и ядра НЧ должны быть достаточно большими, чтобы термин диэлектрическая проницаемость был к ним применим. Неявно это ограничение уже присутствует в подписи к рис. 1. При x = 0 (изолированные НЧ) формула (24) переходит в формулу

$$A_{nano}^{shell}(x=0) = (n_1 / n_2) [3\varepsilon_1(\varepsilon_3 + 2\varepsilon_2) / \Delta]^2 A_{bulk}^{shell},$$
(25)
найденную ранее в [4].

6. А_{папо} для люминесцентных центров в ядре НЧ.

Аналогично для скорости (A_{nano}^{core}) спонтанного излучательного электродипольного распада ЛЦ в ядре НЧ имеем:

$$A_{nano}^{core} / A_{bulk}^{core} = (n_{eff} / n_3) (E_3 / E)^2, \qquad (26)$$

где A_{bulk}^{core} - скорость спонтанного распада ЛЦ в объёмном образце той же структуры и состава, что ядро НЧ. Учитывая формулы (1) и (17), находим

$$A_{nano}^{core} / A_{bulk}^{core} = \frac{n_{eff}}{n_3} \left[\frac{9\varepsilon_1 \varepsilon_2}{(1 - x\beta)\Delta} \right]^2 .$$
⁽²⁷⁾

При *x* = 0 (изолированные НЧ) формула (27) переходит в формулу

$$A_{nano}^{core} / A_{bulk}^{core} = \frac{1}{n_3} \left[\frac{9\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\Delta} \right]^2 , \qquad (28)$$

найденную ранее в [4].

7. Заключение.

Получено аналитическое выражение для диэлектрической нанокомпозитной проницаемости \mathcal{E}_{eff} среды на основе наночастиц со структурой «ядро-оболочка» при произвольном числе оболочек. Полученная формула является обобщением известной формулы Максвелла Гарнетта и сохраняет структуру. Для перехода от формулы Максвелла Гарнетта к обобщенной формуле достаточно в формуле Максвелла Гарнетта заменить поляризуемость однородной частицы на ДЛЯ \mathcal{E}_{eff} поляризуемость слоистой частицы. Таким образом задача нахождения ε_{eff} сводится к уже решенной задаче определения поляризуемости слоистой частицы с произвольным числом оболочек.

Получены формулы для скоростей спонтанного электродипольного распада возбуждения ЛЦ, находящихся в ядре НЧ, оболочке НЧ и матрице нанокомпозита. Соответствующие аналитические выражения являются несложными рациональными функциями от диэлектрических проницаемостей матрицы (\mathcal{E}_1), оболочки (\mathcal{E}_2), ядра (\mathcal{E}_3), \mathcal{E}_{eff} , фактора заполнения (x) и отношения объёма ядра НЧ к объёму всей НЧ. Это открывает конструктивный путь целенаправленного выбора параметров оболочки и ядра слоистых частиц для получения желаемых излучательных характеристик ЛЦ в нанокомпозите.

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

Литература

1. К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – М.: Мир, 1986.

2. К.К. Пухов, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский // Письма в ЖЭТФ 88, 14 (2008).

3. П.А.М. Дирак. *Принципы квантовой механики.* – М.: Физматлит, 1960.

4. K.K. Pukhov // Opt. Mater. (2017) In Press, Available online 1 March 2017 https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.040.

5. A.L. Aden, M. Kerker // J. Appl. Phys. 22, 1242 (1951).

6. A.E. Neeves, M.H. Birnboim // J. Opt. Soc. Am. B 6, 787 (1989).

7. A. Sihvola. *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications.* – New York: The Institution of Electrical Engineers, 1999.

8. Tuck C. Choy. *Effective Medium Theory: Principles and Applications*. Second edition – Oxford: Oxford University Press, 2016.

9. J. C. Maxwell Garnett // Philos. Trans. R. Soc. London A 203, 385 (1904).

10. J. C. Maxwell Garnett // Philos. Trans. R. Soc. London 205, 237 (1906).

11. М. Борн, Э. Вольф. Основы оптики. – М.: Наука, 1973.

12. A. Sihvola, I.V. Lindell // J. Electromagn. Waves Appl. 2, 741 (1988).

Abstract. The optical properties of the doped nanocomposites based on the subwavelength core-shell nanoparticles is discussed. The formula is obtained for the effective dielectric constant \mathcal{E}_{eff} for nanocomposites based on the multilayer spheres, which is generalization of the Maxwell Garnett mixing rule. The analytical expressions are derived for the rates of spontaneous electric–dipole radiative decays of small-radius luminescent centers located in core and the shell of nanoparticles. In addition, similar expression is derived for luminescent centers located in matrix of nanocomposite.

РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЛЕГИРОВАНИЯ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ТЕРМОМИГРАЦИИ

<u>Б.М. Середин¹</u>, В.В. Кузнецов², Э.Р. Рубцов², А.Н. Заиченко¹, М.Б. Середина¹

¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132 ²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Россия, 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова 5 seredinboris@gmail.com

Перспективным направлением повышения эффективности энергии преобразования солнечной является использование кремниевых концентраторных модулей [1]. Основу таких модулей составляет кремниевая матрица из микроминиатюрных последовательно соединенных фотоэлементов с *p-n* переходами на гранях, перпендикулярных рабочей поверхности кристалла. Организовать локальное легирование протяженных чередующихся каналов, пронизывающих всю толщу матрицы можно методом термомиграции (TM) [2, 3]. Суть метода TM заключается в перемещении жидкой зоны в кристалле под [4]. действием градиента температуры Вдоль траектории образуется перекристаллизованная движения ЗОНЫ область, форма и свойства которой определяют условия проведения ТМ. Технологически удобным растворителем кремния при TM является алюминий. В ЭТОМ случае предельная величина алюминием определяет легирования кремния солидус ЭТОЙ бинарной системы.

В докладе приводятся результаты исследования возможности расширения концентрационных пределов термомиграционного легирования кремния акцепторной примесью при технологически приемлемых значениях скорости термомиграции путем введения в состав жидкой зоны третьего компонента. В качестве третьего компонента в жидкую зону предложено использовать Ga или Sn. Состав смеси в расплаве Al

и Ga (или Sn) задавали параметрами: $r_{Ga} = (m_{Al} / \mu_{Al}) / [(m_{Al} / \mu_{Al}) + (m_{Ga} / \mu_{Ga})]$ и $r_{Sn} = (m_{Al} / \mu_{Al}) / [(m_{Al} / \mu_{Al}) + (m_{Sn} / \mu_{Sn})]$, для которых *m* и μ – масса и молярная масса соответствующего компонента в расплаве.

Зависимости скорости термомиграции от параметров процесса приведены на рис. 1, 2. На зависимости скорости термомиграции от толщины зоны (см. рис. 1) при любых составах зон наблюдали характерный спад скорости при l < 7 мкм и ее постоянство при больших толщинах зон.



Рис. 1. Экспериментальные зависимости скорости о_{тм} термо-миграции от толщины *l* зоны. Температура процесса 1360 К

Изменение состава жидкой зоны в тройных системах Si-Al-Ga и Si-Al-Sn монотонно влияет на температурную зависимость скорости термомиграции (рис. 2). Этот важный для полупроводниковой технологии факт позволяет сделать вывод о том, что в исследуемых тройных системах не образуются химические соединения.

Температурные зависимости скорости миграции для обеих систем и всех составов хорошо аппроксимируются экспоненциальными функциями вида: $\upsilon = \upsilon_0 \exp(-\Delta U/RT)$, где $\upsilon_0 -$ постоянная, слабо зависящая от *T*; ΔU – энергия активации процесса термомиграции. Например, для системы Si-Al-Ga численные значения ΔU плавно увеличиваются от 280 до 460 Дж/К·моль при изменении состава растворителя от Al до Ga.



Рис. 2. Зависимости скорости термомиграции от состава *r* растворителя зоны. Сплошные кривые для r_{Ga} (Si-Al-Ga); пунктирные для r_{Sn} (Si-Al-Sn). T_1 =1223; T_2 =1273; T_3 =1323; T_4 =1373; T_5 =1448; T_6 =1473; T_7 =1493 (K)

Установлена минимальная (пороговая) температура начала термомиграции, которая значительно превышает температуру образования жидкой зоны. С увеличением концентрации третьего компонента (Ga и Sn) в зоне (r_{Ga} и r_{Sn} уменьшается от 1 до 0) минимальная температура миграции увеличивается от 1213 до 1373 К и от 1213 до 1323 К для систем, содержащих Ga и Sn, соответственно.

Введение добавок Ga и Sn изменяет электрофизические свойств перекристаллизованного кремния. В таблице приведены результаты измерений удельного сопротивления р выращенных слоев при различных составах зонообразующего материала Al-Ga.

х, (массовая	ρ, Ом·см		
доля)	<i>T</i> ₁ , 1100°C	<i>T</i> ₂ , 1175°C	
0,00	0,0193	0,0156	
0,02	0,0190	0,0153	
0,20	0,0176	0,0126	
0,50	0,0133	0,0098	
1,00	0,0077	0,0059	

Таблица. Значения удельного сопротивления p^+ -слоев в системе Ga_xAl_{1-x}Si

Из данных таблицы следует, что с увеличением концентрации добавки Ga в зонообразующий материал от 0 до 1 величина удельного сопротивления р слоя монотонно снижается (в среднем в 2,5 раза).

Использование метода ТМ позволяет создать технологию локального легирования кремния и повысить эффективность преобразования солнечной энергии. Указанное преимущество метода ТМ ярко выражено для протяженных (вглубь) областей легирования и теряется при глубинах легирования менее 10 мкм.

Литература

1. Андреев, В.М. Фотоэлектрическое преобразование концентрированного солнечного излучения /В.М. Андреев, В.А. Грилихес, В.Д. Румянцев. Л., Наука, 1989.

2. Лозовский В.Н. Кристаллические дефекты в фотопреобразователях, полученных методом термомиграции /В.Н. Лозовский, А.А. Ломов, Л.С. Лунин, Б.М. Середин, Ю.М. Чесноков // Физика и техника полупроводников, 2017, том 51, вып. 3. с .297-301.

3. Лозовский В.Н. Оборудование для получения кремниевых структур методом термомиграции. В.Н. Лозовский, Б.М. Середин, А.С. Полухин, А.И. Солодовник. //Электронная техника. Сер. 2. Полупроводниковые приборы. 2015. №5 (239). С.65-76

4. Лозовский, В.Н. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов / В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов // М.: Металлургия, 1987. - 232 с.

Abstract. Investigated thermodynamic and kinetic features of thermomigration of liquid zones based on Al-Ga and Al-Sn melts in obtaining the silicon epitaxial layers and channels. Set the threshold temperature of the beginning of the movement zones of different composition. It is shown that with increasing concentration of Ga or Sn in the liquid phase the temperature of the start of migration monotonically increases, and the rate of migration decreases.

ВЛИЯНИЕ НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ И ДЕФЕКТНЫХ СОСТОЯНИЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕМОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ В ВИДИМОЙ И ИК ОБЛАСТИ СПЕКТРА

<u>А.И. Шевченко¹</u>, А.С. Мазинов¹, К.В. Работягов², Н.И. Карпенко¹

 ¹ Физико-технический институт Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Россия, 295007, Симферополь, просп. Ак. Вернадского, 4
 ² Таврическая академия Крымского федерального университета им. В.И. Вернадского, Россия, 295007, Симферополь, просп. Ак. Вернадского, 4 Тел. (3652)608260, e-mail: shevshenkoai@cfuv.ru

В немонокристаллических полупроводниках (в особенности, аморфных) при энергиях падающего на материал излучения, меньших ширины запрещённой зоны, наблюдаются переходы дефектный центр — зона [1,2]. Не является исключением и кремний, как один из наиболее широко применяемых элементов в современной микроэлектронике [3].

Было рассмотрено сравнение спектральных зависимостей коэффициента поглощения для кремния различной кристаллизации [4,5].

У монокристаллического кремния (c-Si) девиация коэффициента поглощения при энергиях падающего излучения E = 1,1-1,5 эВ, сравнимых с шириной запрещённой зоны, составляет около 10%, то есть наблюдается влияние некоторой неоднородности структуры, образовывающейся при получении монокристаллов (рис. 1, а).

Примерно такая же картина имеется и у микрокристаллического кремния (μ c-Si). Но отличия состоят в следующем. Во-первых, при $E \sim 1,1$ эВ у μ c-Si заметно больший коэффициент поглощения, связанный с переходами дефектный центр – зона. Также в области энергий 2–3,5 эВ спектр поглощения микрокремния представляет собой более равномерно

возрастающую функцию. У монокремния же при 3,2–3,5 эВ наблюдается влияние прямых переходов (при $k = 0 \text{ см}^{-1} E_g$ составляет 3,4 эВ) и относительно резкое увеличение поглощательной способности [6]. На наш взгляд, для µс-Si при 2–3,5 эВ точечные дефекты и границы раздела увеличивают поглощение.



Рис. 1. Спектры поглощения кристаллического (а) и аморфного (b) кремния в области 1,0–2,5 эВ

Аморфный кремний (a-Si) характеризуется 20% разбросом в характеристиках. Данный факт объясняется значительным количеством неоднороднородностей в атомной решётке a-Si, состав которых отличается для различных типов аморфного кремния в зависимости от условий его получения (рис. 1, b) [7].

Дальнейшее сравнение экспериментальных зависимостей коэффициента с теоретическими (1) представляет возможность изучить количественное влияние дефектных центров для разных типов кремния путём оценки вклада запрещённых переходов.

$$\alpha = A \Big(E - E_g \Big)^{1/2} + B \Big(E - E_g \Big)^2 + C \Big(E - E_g \Big)^{3/2} + D \Big(E - E_g \Big)^3$$
(1).

Как показало сравнение, непрямозонность кремния послужила поводом принятия констант, связанных с прямыми переходами, равными нулю (рис. 2, а). Полученные постоянные показаны в таблице 1.

Тип кремния	$E_g, \Im \mathbf{B}$	$B, \Im B^{-2} \cdot c M^{-1}$	$D, ЭВ^{-3} \cdot см^{-1}$
c-Si	1,12	4200-7700	370-1100
μc-Si	1,15–1,16	4500-6000	3000-3500
a-Si	1,65–1,66	$(1-1,5) \cdot 10^5$	10000

Таблица 1. Постоянные согласно (1) для кремния разной кристаллизации

Полученный спектр коэффициента поглощения в среднем ИК диапазоне для плёночного аморфного кремния представлен на рис. 2, b. Нами предлагается описать сложную кривую как суперпозицию абсорбции псевдокристаллической частью и неоднородностями решётки (дефектными центрами). При 3900–1600 см⁻¹ проанализированы типы неоднородностей и представлены на рис. 2, b.



Рис. 2. Сравнение теоретических и экспериментальных зависимостей спектра поглощения для моно-, микрокристаллического и аморфного кремния в диапазоне 1,1–3 эВ (а) и полученный спектр поглощения плёночного аморфного кремния в области 3900–1600 см⁻¹ (b)

Поглощение дефектными центрами моделируется с помощью следующей полученной нами зависимости [2]:

$$\alpha_a(\lambda) = \sum_{j=1}^{K} \frac{4\pi e^2 N_c b_j \omega^2 \gamma_j}{cm_n \left[\left(\left(\frac{E_g}{2\hbar} - \frac{\xi_j}{\hbar} \right)^2 - \omega^2 \right)^2 + \omega^2 \gamma_j^2 \right]}, \qquad (2)$$

в которой b_j – количественный параметр, показывающий частоту встречаемости *j*-го типа дефекта относительно всех атомов вещества, ξ_j – энергетический, определяющий его положение в

энергетической щели, N_c – плотность состояний у дна зоны проводимости, c – скорость света, m_n – масса электрона, \hbar – постоянная Дирака, ω – частота падающего излучения, γ_j – параметр, показывающий затухание.

Апробация данной модели приведена на рис. 2, b. Представленный пик поглощения при 1900–2200 см⁻¹, как один из самых явных, характеризуется тремя типами поглощательных дефектных уровней, представленных в таблице 2.

Таблица 2. Параметры дефектных центров для аморфного кремния в диапазоне 1900–2200 см⁻¹ согласно предложенной модели

Тип неоднородности	$\tilde{\upsilon}, \ \mathrm{cm}^{-1}$	$b_{j}, \cdot 10^{-6}$	ζ_j , э B
Вакансионная	2177	3,8	0,63
Межузельный атом	2016	7,7	0,65
Дивакансионная	1936	1,5	0,66

Литература

1. Defect centers and optical absorption edge of degenerated semiconductor ZnO thin films grown by a reactive plasma deposition by means of piezoelectric photothermal spectroscopy / K. Sakai, T. Kakeno, T. Ikari [et al.] // J. Appl. Phys. – 2006. – Vol. 99, iss. 4. – Art. no. 043508.

2. Mazinov A. Quantum interactions of optical radiation with the defect centres in the tails of the forbidden band of amorphous materials / A. Mazinov, A. Shevchenko, V. Bahov // Opt. Appl. -2014. - Vol. 44, N 2. - P. 327-335.

3. Technology modules from micro- and nano-electronics for the life sciences / M. Birkholz, A. Mai, C. Wenger [et al.] // Wires. Nanomed. Nanobi. – 2016. – Vol. 8, iss. 3. – P. 355-377.

4. Mazinov A. The offset of the quantum interband transitions in noncrystalline semiconductors / A. Mazinov, A. Shevchenko // Opt. Quant. Electron. -2015. -Vol. 47, No 7. -P. 1659-1669.

5. Mazinov A. The influence of defects on the energetic spectrum of noncrystalline semiconductors / A.S. Mazinov, A.I. Shevchenko, E.I. Terukov // JNO. -2015. - Vol. 9, no. 6. - P. 778-782.

6. Green M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients / M.A. Green // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2008. – Vol. 92 (11). – P. 1305-1310.

7. Афанасьев В.П. Тонкоплёночные солнечные элементы на основе кремния / В.П. Афанасьев, Е.И. Теруков, А.А. Шерченков. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 168 с.

Abstract. The deviation of the absorption spectra of various types of silicon obtained by a number of authors in the region 1-2.5 eV has been presented in the work. The comparison of theoretical and experimental dependencies has been considered. The absorption spectra of amorphous silicon in the middle IR range has been described with the help of the proposed theoretical model.

ОБМЕННОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ОСНОВНОГО КРАМЕРСОВСКОГО ДУБЛЕТА ИОНА ${\rm Er}^{3+}$ В МУЛЬТИФЕРРОИКЕ ${\rm ErFe}_3({\rm BO}_3)_4$

<u>А. Яблуновский^{1, 2}, И.А. Гудим³</u>

 ¹ ФГБУН Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 108840 г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, 5
 ² Московский Физико-Технический Институт, 141701, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9
 ³Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50/38 erofeev@isan.troitsk.ru

Представителем легкоплоскосных ферроборатов, в котором анизотропные свойства редкоземельной подсистемы проявляются отчётливо, является ErFe₃(BO₃)₄ (T_N=38 K) [1]. При низких температурах значительный вклад в магнитные свойства даёт нижний крамерсовский дублет Er³⁺, который имеет сильную анизотропию g-тензора $(g_1>g_c)$ [1]. В работе [1] выполнено моделирование вклада подсистемы ионов эрбия в температурные зависимости теплоёмкости и магнитной восприимчивости для кристаллов ErFe₃(BO₃)₄. Выявлены две магнитнонеэквивалентные позиции для ионов Er³⁺. Зависимость теплоёмкости хорошо описывается в предположении вклада двух различных величин расщепления крамерсовских дублетов основного состояния в общую теплоёмкость в отношении 1:2. Численные значения этих величин в [1] не указаны. Таким образом, для описания термодинамических и магнитных свойств ErFe₃(BO₃)₄ важно знание об основном состоянии иона Er³⁺ в обменном (Er-Fe) поле. Получить эту информацию можно из спектроскопического исследования широкодиапазонных спектров ориентированных кристаллов $ErFe_3(BO_3)_4$ в области *f-f* переходов в ионе Er^{3+} .

Монокристаллы $ErFe_3(BO_3)_4$ выращивались из растворарасплава на основе тримолибдата висмута: 76,7 масс% $(Bi_2Mo_3O_{12} + 3,14B_2O_3 + 0.54Er_2O_3) + 23,3$ масс% $ErFe_3(BO_3)_4$. Плоскости образца для измерения спектров в α -поляризации

параллельно равностороннему отрезались треугольнику, образующемуся при нормальном росте кристалла типа хантита. Плоскости другого образца, предназначенного для измерения в π-, σ-поляризациях, были параллельны кристаллографической оси с. Образцы шлифовались и полировались до толщины 16000 см⁻¹ Спектры пропускания ОТ 6000 ЛО 0.15 мм. зарегистрированы на фурье-спектрометре высокого разрешения Bruker IFS 125HR со спектральным разрешением до 0.1 см^{-1} . Температурные измерения в диапазоне от 5 до 300 К проводились с помощью криостата замкнутого цикла Cryomech ST403. Контроль и стабилизация температуры осуществлялась через двухканальный термоконтроллер Scientific Instruments 9700. Для получения линейно поляризованного излучения применялись поляризаторы: KRS-5 и призма Глана-Тейлора.

температурах ниже температуры Нееля T_N=39 K При спектральные линии расщепляются, в общем случае на четыре компоненты, вследствие снятия крамерсовского вырождения при кристалле $ErFe_3(BO_3)_4$. упорядочении В магнитном Для определения величины обменного расщепления в программе "OPUS" с помощью функции "CurveFit" выполнено деление сложного контура спектральной линии на составляющие элементарные контура для низкочастотных линий в областях переходов ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{13/2}$, ${}^{4}I_{9/2}$, ${}^{4}F_{9/2}$. В результате найдено обменное крамерсовского расщепление основного дублета равное при 5 К. Значение Δ_0 , в пределах ошибки, $\Delta_0 = 6.3 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ согласуется с величиной 7.5 К, вычисленной из моделирования аномалии Шоттки [2]. Величина Δ_0 с учётом данных об уровнях основного мультиплета ${}^{4}I_{15/2}$ иона Er^{3+} в $\mathrm{ErFe}_{3}(\mathrm{BO}_{3})_{4}$ [3] позволяет области температур особенность низких описать В на температурной зависимости теплоёмкости, так называемую аномалию Шоттки (рисунок 1). Наилучшее совпадение с низкотемпературным максимумом зависимости теплоемкости получается при учёте двух магнитонеэквивалентных позиций для Er³⁺ ионов в отношении 1:2 и значении обменного расщепления основного крамерсовского дублета для второго центра равного 3 см⁻¹ (линия 2 на рисунке 1). Аналогично можно объяснить температурной максимум зависимости статической на

восприимчивости ErFe₃(BO₃)₄ в магнитном поле, перпендикулярном кристаллографической оси *с*.



Рис. 1. Температурная зависимость теплоёмкости для $ErFe_3(BO_3)_4$ [1] (кружки); промоделированная температурная зависимость аналитической теплоёмкости с учётом основных крамерсовских подуровней с энергией 0 и 6,3 см⁻¹ для одной позиции ионов эрбия (линия 1) и для случая двух магнитонеэквивалентных позиций Er^{3+} ионов в отношении 1:2 (линия 2)

Литература

1. E.A. Popova, A.N. Vasiliev, V.L. Temerov, L.N. Bezmaternykh, N. Tristan, R. Klingeler, B. Buchner. // J. Phys.: Condens Matter. 2010. V. 22, P. 116006.

2. A.N. Vasiliev, E.A. Popova, I.A. Gugim, L.N. Bezmaternykh, Z. Hiroi. // JMMM. 2006. V. 300, P. e382.

3. Е.П. Чукалина, Д.А. Ерофеев. XXII-я Международная Конференция «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», 18-24 сентября 2016, г. Краснодар. // Материалы конференции. 2016. С. 278.

Abstract. We studied temperature-dependent high-resolution optical spectra of multiferroic $ErFe_3(BO_3)_4$. Exchange splittings of the Er^{3+} Kramers doublets were found from the spectra. For $ErFe_3(BO_3)_4$ two non-equivalent magnetic positions of the Er^{3+} ions are observed. Some peculiarities of modeling the magnetic susceptibility and the Schottky anomaly in the specific heat of $ErFe_3(BO_3)_4$ are discussed.

ЭФФЕКТ КВАНТОВЫХ БИЕНИЙ В СТАЦИОНАРНОЙ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

<u>В.Ф. Тарасов</u>¹, Н.К. Соловаров¹, Е.В. Жариков², К.А. Субботин^{2,3}

¹Казанский 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 ²Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия ³Российский химико-технологический университет им. Д. И.

Менделеева, 125047 Москва, Россия

электронного При парамагнитного записи спектров в стационарном режиме резонанса (ЭПР) с относительно медленной модуляцией магнитного поля выполняются условия адиабатически медленного прохождения резонанса, и спиновая система в любой момент времени находится в квазистационарном состоянии. При этом ширина линий примесных парамагнитных центров в кристаллах определяется неоднородной шириной резонансного перехода, а спектры ЭПР в большинстве случаев хорошо описываются стационарными решениями уравнений Блоха [1]. В то же время, в ряде случаев на спектрах ЭПР высокоспиновых парамагнитных центров с величиной спина S > 1/2 появляются узкие линии, ширина которых значительно меньше неоднородной ширины перехода [2-8]. Природа таких линий объяснялась с особенностями структуры электронных или электронно-ядерных энергетических уровней парамагнитного центра, среди которых кросс-релаксация при совпадении частот индивидуальных спиновых пакетов неоднородно ДВУХ двухквантовые уширенных резонансных переходов [2-5], переходы [2,6], резкое увеличение времени фазовой релаксации вблизи экстремума зависимости частоты перехода от магнитного поля [7,8].

При исследовании стационарных спектров ЭПР примесных ионов тулия в синтетическом форстерите (Mg₂SiO₄) нами

обнаружен новый линий, ВИД узких появление которых обусловлено квантовой природой резонансных переходов, и для объяснения необходимо их появления использовать квантовомеханическое описание процесса резонансного поглощения [9,10].

Трехвалентный тулий является некрамерсовым ионом с термом 3 H₆. Основное и первое основным возбужденное электронные состояния ионов Tm³⁺ в форстерите являются квазидублетом с ненулевым начальным расщеплением Δ_0 в нулевом магнитном поле. В этом случае зависимость энергии уровней OT магнитного поля электронных описывается гиперболической функцией. Единственный стабильный изотоп тулия ¹⁶⁹ Tm имеет ядерный спин I = 1/2, и каждый электронный расщепляется ядерных подуровня. При уровень на два стандартной для ЭПР-спектроскопии использовании модуляционной методики записи спектров сигналы ЭПР в малых магнитных полях должны уширяться, a ИХ амплитуда уменьшаться из-за ослабления зависимости энергий электронных уровней от магнитного поля ($dv/dB_z \rightarrow 0$ при $B_z \rightarrow 0$). Это хорошо видно на рис. 1, где приведены спектры ЭПР примесного центра тулия в форстерите с величиной $\Delta_0 = 276 \ \Gamma \Gamma \mu$.

Как и ожидалось, при приближении частоты записи спектра к величине, соответствующей расщеплению в кристаллическом поле (в частотных единицах), резонансное значение магнитного поля уменьшается, ширина линий на спектрах увеличивается, а их амплитуда падает. Однако, на спектрах, записанных в частотном диапазоне 274–280 ГГц, соответствующем неоднородной ширине резонансных переходовионов тулия в нулевом магнитном поле, видны дополнительные узкие линии, появляющиеся вблизи нулевого значения магнитного поля.

На рис. 2а видно, что положение линий в магнитном поле ±11 мТл совпадает с экстремумом для одного из разрешенных резонансных переходов (показан на рис. 2а стрелками). В этом поле магнитный момент иона равен нулю, и происходит сильное насыщение резонансного перехода [7,8].

Увеличение поглощения микроволнового излучения в нулевом магнитном поле мы объясняем интерференцией двух электронно-ядерных состояний с одинаковой энергией, которая

является частным случаем квантовых биений, не усредняющихся при интегральном по времени наблюдении [9,10].







Рис. 2. а - зависимости энергии электронноядерных уровней от магнитного поля для иона с $\Delta_0 = 276 \ \Gamma \Gamma \mu$. б - спектры ЭПР иона Tm^{3+} в форстерите вблизи нулевого значения магнитного поля. Цифры в правой части спектров показывают рабочую частоту спектрометра

Согласно квантово-механическому описанию резонансного поглощения [1] процесс взаимодействия микроволнового кванта со спином начинается скачкообразно в определенный момент времени. При этом на двух переходах одновременно когерентно (т. е. с определённым соотношением начальных фаз, определяемым фазой внешнего поля на спине в этот момент времени) возбуждаются две прецессирующие на собственных частотах ω_1 и ω_2 спиновые когерентности. Эти когерентности интерферируют, и возникает биение когерентностей с частотой

 $\Omega = \omega_1 - \omega_2$. С момента возбуждения распад когерентностей на обоих переходах характеризуется одним временем релаксации т. Величина резонансного поглощения зависит от величины $\Omega \tau$. При обеих интерферирующих компонент $\Omega \tau \ll 1$ вклалы OT складываются, и резонансное поглощение увеличивается. В противоположном предельном случае $\Omega \tau >> 1$ вклады интерферирующих компонент усредняются за время нескольких осцилляций, и резонансное поглощение периодов биений уменьшается. Мы полагаем, что эффект квантовых биений может проявляться в ЭПР в других случаях совпадения частот резонансных переходов.

Литература

- 1. А. Абрагам, Б. Блини. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Том 1. Мир, Москва, 1972.
- 2. S.R.P. Smith, F. Dravnieks, J.E. Wertz. Phys. Rev. 178, 471-480 (1969).
- 3. И.М. Крыгин, А.А. Прохоров, Г.Н. Нейло, А.Д. Прохоров. ФТТ, 43, 2147-2150 (2001).
- 4. В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов, ФТТ, 45, 46-50 (2003).
- 5. В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов, ФТТ, 44, 1096-1101 (2002).
- 6. В. Ф. Тарасов, Письма в ЖЭТФ, 68, 370-375 (1998).
- 7. K.M. Salikhov, V.F. Tarasov, Magn. Res. Chem. 43, S221-S228 (2005).
- 8. Н.К. Соловаров, В.Ф. Тарасов, Е.В. Жариков, Письма в ЖЭТФ, 104, 91–96 (2016).
- 9. В. Ф. Тарасов, Н. К. Соловаров, Е. В. Жариков, Оптика и спектроскопия, 121, 614-620 (2016).
- 10. Е.Б. Александров, Н.И. Калитеевский, М.П. Чайка, УФН,129, 155-165 (1979).
- 11. Л.Н. Новиков, Г.В. Скроцкий, Г.И. Соломахо, УФН, 113, 597-625 (1974).

ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНАС Се-СОДЕРЖАЩИХ КРИСТАЛЛОВ Y₃Al₅O₁₂

<u>Г.Р. Асатрян</u>, Г.С. Шакуров¹

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26. E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru ¹ Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Россия, 420029, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7, shakurov@kfti.knc.ru

Среди твердотельных материалов для квантовой электроники кристаллы иттрий алюминиевого граната (Y₃Al₅O₁₂), привлекают особое внимание рядом уникальных особенностей. За последние несколько лет интерес к этим объектам, активированным ионами церия, значительно возрос в связи с перспективой использования кристаллов, как эффективных и быстродействующих сцинтилляторов, применяемых в позитронно-эмиссионной томографии (PET-imaging) в медицине.

Ранее, в работе [1], в кристаллах Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ наряду с обычными, обнаружен ряд линий меньшей интенсивности, также Ce^{3+} (подобные обусловленных ионами ориентационные, температурные зависимости и средние значения g-факторов). Часть этих линий, сгруппированных вокруг основных линий, приписаны асоциатам Ce³⁺ с антисайт дефектами (AD). Были малой зарегистрированы также ЛИНИИ с интенсивностью (обозначим их как Ce1³⁺), но значительно отличающиеся от основной линии Ce³⁺ значениями g – факторов (для основного Ce^{3+} Ce_1^{3+}). 0.91 Первоначально центра 0.77 для И центра Се 0,91 и 0,77 для Се₁). Первоначально предполагалось, что центры Ce₁³⁺, в отличие от ассоциатов Ce³⁺-AD (антисайт дефект расположен во второй координационной дефектный cdepe) локализованный имеют узел, в ближайшем непосредственном окружении, что приводит к значительному искажению кристаллического поля.

Настоящая работа посвящена исследованию этих линий. Спектры ЭПР монокристаллов $Y_3Al_5O_{12}$, активированных ионами Ce^{3+} регистрировались нами на стандартном радиоспектрометре Х-диапазона JEOL. Низкотемпературные измерения в интервале 4-30K проводились с помощью криостата проточного типа.

Были измерены как температурные (рис. 1), так и ориентационные (рис. 2) зависимости спектров этих линий.

При исследовании температурной зависимости линий Ce_1^{3+} было обнаружено, что их интенсивность растет с повышением температуры (рис. 1), в то время как интенсивность сигналов от основного состояния Ce_0^{3+} убывает. Этот факт однозначно указывает на то, что наблюдается возбужденное состояние (следующий штарковский уровень), которое заселяется при повышении температуры. Так, в [2] нами были обнаружены термически заселенное первое возбужденное состояние иона Er^{3+} в гранате.



Рис.1. Температурные зависимости центров Ce_1^{3+} в иттрий алюминиевом гранате при ориентации магнитного поля **H**//[110]. I₀ – интенсивность линии при T = 13,5 К

Редкоземельные ионы в кристаллическом поле расщепляются на ряд штарковских уровней, нижние из которых расположены в интервале 1 – 100 см⁻¹. Известно, что основное состояние ${}^{2}F_{5/2}$ иона Ce³⁺ (4f¹) отстоит от возбужденного состояния ${}^{2}F_{7/2}$ примерно на 2000 см⁻¹. Кристаллическое поле

ромбической симметрии в узлах иттрия (D_2) расщепляет основной уровень с J = 5/2 на три крамерсовых дублета.



Рис. 2. Ориентационные зависимости спектров ЭПР Ce₀³⁺ Ce³⁺-AD и Ce₁³⁺ в высоких магнитных полях в плоскости [110] и температуре 24 К

Следует отметить, что кратность линий Ce_1^{3+} в высоких полях равна четырем. На графике из-за наложений видны только три. Это не соответствует кратности линий основного состояния Ce_0^{3+} в гранате ($K_M = 6$), которая при ориентации магнитного поля параллельно [110] и в высоких магнитных полях равна единице. Подробное исследование угловых зависимостей в широком интервале углов центров Ce_1^{3+} не представляется возможным изза многочисленных наложений.

Ранее методами высокочастотной ЭПР-спектроскопии нами в кристалле $Y_3Al_5O_{12}$: Fe [3] наблюдался резонансный переход типа дублет-дублет. При этом предполагаемый возбужденный дублет в ориентации **B** || [111] имел *g*-фактор близкий к значению 0.8. Было сделано предположение, что наблюдаемый центр принадлежит октаэдрически координированному иону церия, вошедшему в кристалл в качестве неконтролируемой примеси. В попытке обнаружить резонанс на возбужденном уровне были

Х-диапазоне. Однако проведены измерения также В Fe³⁺ в многочисленные интенсивные линии OT ИОНОВ октаэдрической и тетраэдрической позициях перекрывались с ожидаемой линией от возбужденного уровня, что не позволило ее обнаружить.

В то же время, настоящее исследование показало, что в кристалле активированном ионами церия линия ОТ возбужденного уровня с g = 0.77 регистрируется в ориентации параллельном направлению [110], а не в ориентации [111]. Поэтому, кристалле хотя И измерения $Y_3Al_5O_{12}$:Fe на стимулировали целенаправленный октаэдрически поиск координированного церия, линия, обнаруженная в кристалле Y₃Al₅O₁₂:Се имеет другую природу.

Таким образом, малоинтенсивная линия в высоких полях Ce_1^{3+} , с *g*-фактором, равным 0,77 обусловлена следующим термически заселенным возбужденным штарковским уровнем иона Ce^{3+} в иттрий алюминиевом гранате.

Литература

- 1. Г.Р. Асатрян, Д.Д. Крамущенко, Ю.А. Успенская, П.Г. Баранов, А.Г. Петросян, ФТТ, 2014, т. 56, вып. 6, с. 1106-1111.
- 2. Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, В.А. Храмцов, ФТТ, 1991, т. 23, вып. 3, 976.
- 3. Г.С. Шакуров, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, К.Л. Ованесян Материалы XXII Международной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2016, с. 284–286.

Abstract. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of Ce^{3+} ions in single crystals of $Y_3Al_5O_{12}$ have been investigated. It has been found that, in addition to the usually observed EPR signals the spectra contain a group of less intense lines. In addition to the lines belonging to the associates $Ce^{3+}-AD$, new lines due to the excited state of Ce_1^{3+} were found.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ СЕЛЕНИДА ЦИНКА С ПРИМЕСЬЮ ЖЕЛЕЗА

<u>В.А. Важенин</u>¹, А.П. Потапов¹, Г.С. Шакуров², А.В. Фокин¹, М.Ю. Артёмов¹, В.И. Козловский³

 ¹ Уральский федеральный университет, Институт естественных наук, Россия, 620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51
 ² Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Россия, 420029 Казань, ул. Сибирский тракт, 10/7
 ³ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский пр., 53
 e-mail: vladimir.vazhenin@urfu.ru тел.(343)2616153

В работе [1] при исследовании кристаллов ZnSe: Fe кроме спектра Fe^{2+} (переходы синглет-триплет на частоте ~ 450 GHz) были обнаружены сигналы, соответствующие переходам между крамерсовыми дублетами моноклинных центров Fe^{3+} . Низкая симметрия наблюдаемых центров скорее всего обусловлена локальной компенсацией избыточного заряда примесного иона.

Настоящая работа посвящена детальному исследованию методом магнитного резонанса на разных частотах точечных дефектов в монокристаллах ZnSe с примесью железа.

Кристаллы селенида цинка выращивались в кварцевой ампуле из паровой фазы методом физического транспорта на затравку ZnSe в атмосфере гелия [2]. Исследовался кристалл ZnSe с концентрацией железа $\approx 10^{18}$ cm⁻³. Для измерений в диапазоне частот (37–850 GHz) использовался широкополосный ЭПР-спектрометр, созданный на основе генераторов микроволнового излучения — ламп обратной волны. Измерения на нем выполнялись при температуре жидкого гелия в магнитных полях до 900 mT. Измерения спектров парамагнитного резонанса в X диапазоне при комнатной температуре и 110 K проводились на спектрометре EMX Plus Bruker в полях до 1450 mT.

Проведенные измерения частотно-полевых зависимостей междублетных переходов моноклинных центров Fe³⁺,

обнаруженных в [1], дали для расщеплений в нулевом магнитном поле величины: 124 ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) и 203 GHz ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$).



Рис. 1. Ориентационное поведение экспериментальных и расчетных положений сигналов при вращении магнитного поля в плоскости (110) на частоте 9156МНг. Сплошные кривые – переходы моноклинных центров Fe³⁺ в среднем дублете (±3/2), пунктирные – в нижнем дублете (±1/2). Штриховые кривые – переходы тригональных центров со спином 3/2 в нижнем дублете (±1/2). Жирная прямая – сигнал с g=4.3

Результаты исследования ориентационного поведения ЭПР спектра при вращении магнитного поля в плоскости (110) с при комнатной температуре приведены на рис. 1. Наблюдаемые сигналы можно поделить на две группы: **первая** – узкие сигналы (≈ 2 mT), наблюдаемые при **B**||C₂ в полях 164 и 230 mT, **вторая** – более широкие (≈ 5 mT), наблюдаемые в диапазоне 70-440 mT. При анализе угловых зависимостей сигналов **второй** группы обнаружено, что они аналогичны зависимостям моноклинного (C_s) дипольного комплекса Fe³⁺-Cu⁺ в ZnSe [3,4], в котором Fe³⁺ замещает ион Zn²⁺ и содержит в ближайшей катионной позиции (в направлении <110> на расстоянии 0.4 nm) ион Cu⁺.

учетом положений внутридублетных Оптимизация С 1, начальных переходов, показанных на рис. величин расщеплений и ориентационного поведения спектра на частоте (рис. следующим 2) привела к 125.7 GHz параметрам моноклинного спинового гамильтониана в определении [5]: $g_{1/2}=2.043(1), g_{2/2}=2.062(1), b_{20}=51720(15), b_{21}=31150(150), b_{22}=$ 23710(15), b_{40} =150(15)MHz со среднеквадратичным отклонением 62MHz (Z параллельна оси C₃ кристалла, лежащей в зеркальной плоскости о комплекса Fe³⁺-Cu⁺, Y⊥o, ось X лежит тоже в плоскости σ).





Важно отметить, что отношения величин параметров b_{20} , b_{21} , b_{22} , определенных нами и авторами [3,4], примерно равны 1.3. Это обусловлено тем, что измерения только внутридублетных переходов [3,4] дает достоверную информацию о соотношении параметров b_{2m} , тогда как их абсолютные значения определяются с большой погрешностью.

В связи с этим нами были проведены измерения формы сигналов низкополевых переходов (рис. 3) при 110 К. Наблюдаемая квартетная структура ЭПР сигналов моноклинных центров Fe^{3+} убедительно доказывает, что зарядовая компенсация Fe^{3+} осуществляется ионами Cu^+ с ядерным спином 3/2. Следовательно, нами получены более адекватные величины параметров Fe^{3+} - Cu^+ .



Рис. 3. Форма сигнала низкополевого перехода моноклинных центров Fe^{3+} при **B** $\|C_2$ и 110 К

Первую группу сигналов можно объяснить переходами в нижнем крамерсовом дублете (±1/2) тригональных центров со спином S=3/2, большим начальным расщеплением ($b_{20}\approx37$ GHz) и g ≈2 . Включение в процедуру оптимизации переходов в верхнем дублете (±3/2), наблюдаемых в поле ≈1.3 T (рис. 4), привело к следующим параметрам: $g_{\parallel}=2.00(1)$, $g_{\perp}=1.99(1)$, $b_{20}=40.5(5)$ GHz со среднеквадратичным отклонением 30MHz (z||C₃).

Обнаруженные и исследованные нами в ZnSe тригональные центры (S=3/2) могут быть обусловлены ионами группы железа Fe⁺, Ni³⁺, Cr³⁺, имеющими спин 3/2 и не обладающими протяженной сверхтонкой структурой, большей наблюдаемой ширины сигналов.

Кроме описанных центров в исследованных кристаллах наблюдаются ЭПР спектры кубических центров Fe³⁺ и Mn²⁺ с малыми начальными расщеплениями.


Рис. 4. Угловая зависимость положений переходов в верхнем дублете тригональных центров при вращении магнитного поля в плоскости (110). Точки – эксперимент, кривые – расчет для случая, когда магнитное поле отстоит от плоскости (110) в районе С₂ на угол 2.2°.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета (3.6115.2017/8.9), Программы президиума РАН 1.26 в КФТИ PAH. Измерения КазНЦ проведены спектрометре на трехсантиметрового диапазона Центра коллективного «Современные Уральского пользования нанотехнологии» федерального университета и высокочастотном перестраиваемом спектрометре Казанского физико-технического института.

Литература

- 1. Г.С. Шакуров, Д.С. Пыталев, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин. Материалы XXI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2015, С. 20.
- 2. Y.V. Korostelin, V.I. Kozlovsky. J. of Alloys and Compounds, 371, 25 (2004).
- 3. W.C. Holton, M. deWit, T.L. Estle, B. Dischler, J. Schneider. Phys. Rev. 169, 359 (1968).

- N. Sielaff, H. Nelkowski, H. Pradella, J. Sahm, K. Zink. Phys. Stat. Sol. (b) 129, K177 (1985).
- 5. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, М., Наука, 1972, С. 120.

Abstract. The paramagnetic resonance spectra of ZnSe single crystals doped with iron have been studied. In addition to the cubic centers of Fe^{3+} and Mn^{2+} ions, as well as Fe^{2+} and Cr^{2+} centers, monoclinic complexes of Fe^{3+} are found which are compensated locally by Cu^+ ions. Trigonal centers with spin 3/2 were also discovered and investigated. The zero-field splittings of the monoclinic centers are measured, and the parameters of the monoclinic and trigonal spin Hamiltonians are determined. The nature of the trigonal centers is discussed.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ С ПОСТОЯННЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ ПО ОБЪЁМУ КРИСТАЛЛА

С.А. Аванесов, В.В. Бадиков, Д.В. Бадиков, В.А. Исаев, Г.С. Шевырдяева

Кубанский государственный университет Общество с ограниченной ответственностью «Малое инвестиционное предприятие «Кристалл-КубГУ» vlisaev@rambler.ru, oscs.vlisaev2017@gmail.com

Авторами работ [1,2] исследована область устойчивости соединения PbIn₆Te₁₀ в бинарной системе PbIn₆Te₁₀ – In₇Te₁₀, определена на основе этого соединения широкая область твёрдых растворов переменного химического состава. На полученных $Pb_{1-x}In_{6+x}Te_{10}$, линейные монокристаллах исследованы И нелинейные свойства. значений показателей ПО данным преломления рассчитаны углы фазового синхронизма ДЛЯ различных типов синхронного взаимодействия.

Однако, несмотря на большую значимость в получении этого нового материала следует отметить и его недостаток. Кристаллы растут в двухфазовой области с переменным химическим составом. Вследствие этого в них по высоте изменяются оптические свойства. Например, угол фазового синхронизма при генерации второй гармоники (ГВГ) СО₂ лазера изменяется от 32,70° (низ) до 42,0° (верх).

Известны способы выращивания объемных монокристаллов твердых растворов на основе тиогаллата кадмия с заданными постоянными оптическими свойствами по их длине с учетом взаимного влияния изоморфных примесей на свойства основной матрицы, а именно, совместное использование тиогаллата цинка и магния для взаимной компенсации влияния на длину волны изотропии тиогаллата кадмия [3].

Постоянное значение двулучепреломления по всему объёму кристалла определяет одинаковое значение углов фазового синхронизма. При этом кристалл может быть переменного

химического состава, иметь по высоте различные показатели преломления, ширину запрещённой зоны, но именно постоянное двулучепреломления по всему объёму значение кристалла определяет его как перспективного материала для использования в нелинейной оптике для преобразования частоты. Эту задачу можно решить, используя при изоморфной замене элементы, коэффициенты которые имеют распределения при отличные от коэффициентов распределения кристаллизации выращиваемого состава. Например, у PbIn₆Te₁₀ при выращивании образуются твёрдые растворы кристаллов переменного химического состава, у которых концентрация свинца внизу химической формуле $PbIn_6Te_{10}$. В процессе отвечает кристаллизации концентрация свинца постепенно уменьшается и в конце слитка образуется In₇Te₁₀. При изоморфной замене свинца на кальций в нижней части состав кристалла обогащается кальцием и вытесняет свинец в расплав. По высоте слитка происходит перераспределение металлов. Подбирая различные концентрации свинца и кальция можно добиться постоянного распределения двулучепреломления по всему объёму слитка. Аналогичные опыты были проведены при изоморфной замены свинца в соединение PbIn₆Te₁₀ на элементы стронций и барий. Были синтезированы и выращены монокристаллы переменного химического состава $Ca_xPb_{1-x}In_6Te_{10}$, $Ba_xPb_{1-x}In_6Te_{10}$, $Sr_{x}Pb_{1}$ $_{x}$ In₆Te₁₀, в которых х изменялся в пределах 0,05 – 0,6 ат.%.

Монокристаллы состава $Ca_xPb_{1-x}In_6Te_{10}$, $Ba_xPb_{1-x}In_6Te_{10}$, $Sr_xPb_{1-x}In_6Te_{10}$, где x=0; 0,1; 0,3; 0,4, 0,5, 0,6 были получены методом Бриджмена – Стокбаргера в кварцевых ампулах при температуре 650 °C со скоростью 6 мм/сутки и градиенте температуры в зоне кристаллизации 10 – 15 °C. Кристаллы выращивали в направлении (330), длина их составляла 50 мм. Такая ориентировка позволяла осуществлять ГВГ CO₂ лазера по всей длине кристалла. Ориентировка оптических элементов была I типа, процесс ее \rightarrow о, $\alpha = 30^\circ$, $\theta = 22 - 35^\circ$ (в зависимости от состава кристалла).

Результаты измерений углов фазового синхронизма при ГВГ CO₂ лазера по длине кристаллов PbIn₆Te₁₀, Pb_{0,9}Ca_{0,1}In₆Te₁₀,

Pb_{0,7}Ca_{0,3}In₆Te₁₀, Pb_{0,6}Ca_{0,4}In₆Te₁₀ и Pb_{0,56}Ca_{0,44}In₆Te₁₀ представлены в таблице 4.6. и Pb_{0,56}Ca_{0,44}In₆Te₁₀ и Pb_{0,56}Ca_{0,44}In₆Te₁₀

Таблица. Изменение углов фазового синхронизма при ГВГ CO_2 лазера по длине кристаллов $PbIn_6Te_{10}$, $Pb_{0,9}Ca_{0,1}In_6Te_{10}$, $Pb_{0,7}Ca_{0,3}In_6Te_{10}$, $Pb_{0,7}Ca_{0,3}In_6Te_{10}$, $Pb_{0,7}Ca_{0,3}In_6Te_{10}$, $Pb_{0,7}Ca_{0,3}In_6Te_{10}$, $Pb_{0,7}Ca_{0,3}In_6Te_{10}$, $Pb_{0,7}Ca_{0,3}In_6Te_{10}$, $Pb_{0,7}Ca_{0,7}In_6Te_{10}$, $Pb_{0,7}Ca_{0,7}$

Расстояние от	$\frac{10^{-10,50}-10,4}{\text{PbIn}_{6}\text{Te}_{10},}$	$Pb_{0.9}Ca_{0.1}In_6Te_{10}$,	Pb _{0.7} Ca _{0.3} In ₆ Te ₁₀ ,	$Pb_{0.6}Ca_{0.4}In_6Te_{10}$
нижней части	θ _{синх.} , град.	θ _{синх.} , град.	θ _{синх.} , град.	θ _{синх.} , град.
кристалла, мм	_			_
0	32,7	31,7	26,8	24,7
10	34,0	32,8	27,9	24,9
20	36,0	34,3	29	25,1
30	37,6	35,4	29,8	25,3
40	39,4	36,7	30,4	25,5
50	42,0	38,0	31,5	25,6

Из таблицы видно, что для состава PbIn₆Te₁₀ угол фазового синхронизма при ГВГ СО₂-лазера в нижней части кристалла составляет 32,7°, а в верхней 42°. Разница в значениях углов фазового синхронизма по высоте кристалла Δθ = 9,3°. Для состава Pb_{0,9}Ca_{0,1}In₆Te₁₀ углы синхронизма 31,7° и 38°, а $\Delta \theta$ = 6,3°; для Pb_{0.7}Ca_{0.3}In₆Te₁₀ углы синхронизма 26,8° и 31,5°, а $\Delta \theta =$ 4,7°; для Pb_{0,6}Ca_{0,4}In₆Te₁₀ углы синхронизма 24,7° и 25,6°, а $\Delta \theta =$ 0,7°, для Pb_{0.56}Ca_{0.44}In₆Te₁₀ углы синхронизма 23,6° и 23,6°, а $\Delta \theta = 0,0^{\circ}$. Таким образом, изоморфное замещение свинца на увеличению приводит кальций К двулучепреломления В фазового кристаллах, уменьшению угла синхронизма, эффективности увеличению преобразования излучения И уменьшению разброса значений углов фазового синхронизма по высоте кристаллов.

Литература

1. Аванесов С.А. Исследование фазовых равновесий в системах: PbTe-In₂Te₃, PbTe-Ga₂Te₃, PbGa₆Te₁₀-PbIn₆Te₁₀, PbGa₆Te₁₀-CaGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀- CaIn₆Te₁₀ для поиска новых нелинейных кристаллов дальнего ИК диапазона/Аванесов С.А., Бадиков Д.В., Бадиков В.В.//Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XIX Всероссийской конференции. Краснодар, 2013. С. 214-218.

- 2. Avanesov S.A. Phase equilibrium studies in the PbTe-Ga₂Te₃ and PbTe-In₂Te₃ systems for growing new nonlinear optical crystals of PbGa₆Te₁₀ and PbIn₆Te₁₀ with transparency extending into the far-IR/Avanesov S.A., Martynov A.A., Badikov D.V., Badikov V.V., Panyutin V.L., Shevyrdyaeva G.S., Petrov V., Mitin K.V.//Journal of Alloys and Compounds. 2014. T. 612. C. 386-391.
- 3. Исаев В.А. Системы CdGa₂S₄ MGa₂S₄ (M=Zn, Mg) и гиротропные кристаллы на основе тиогаллата кадмия/ Исаев В.А., Аванесов А.Г., Сережкин В.Н. // Ж. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 7. с. 1219-1224.

Abstract. The isomorphic substitution of lead for calcium in $PbIn_6Te_{10}$ leads to an increase in birefringence in crystals, the decrease of the angle phase matching, increase conversion efficiency of radiation and reduce scatter of the values of the angles of phase matching along the length of the crystals.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУР Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs(InP) И ХАРАКТЕРИСТИК ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ НА ИХ ОСНОВЕ

<u>Д.А. Арустамян</u>¹, Л.С. Лунин^{1,2}

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, г. Ростов-на-Дону, ул. Чехова, 41 e-mail: galeriandavid@gmail.com

Развитие оптоэлектроники первоначально основывалось на использовании элементарных полупроводников - германия и кремния [1]. Использование четырехкомпонентных твердых растворов (ЧТР) соединений А^ШВ^V, для р-п перехода, позволяет независимо регулировать период решетки и ширину запрещенной полупроводниковых слоев. Данные преимущества зоны открывают новые возможности для создания оптоэлектронных обладающих кристаллическим гетероструктур, высоким широкий совершенством спектральный перекрывающих И диапазон [2].

Среди полупроводников А^ШВ^V наиболее перспективными в качестве материалов для оптоэлектроники являются арсенид галлия (GaAs) и фосфид индия (InP).

Арсенид галлия является самым распространенным $A^{III}B^{V}$ Благодаря полупроводником использованию четырехкомпонентных растворов GaInPAs твердых изопериодных к подложкам GaAs в качестве поглощающего слоя, появляется возможность варьировать ширину запрещенной от 1,424 эВ до 1,8 эВ. В качестве широкозонного окна для GaInPAs/GaAs целесообразно структуры использовать классическое тройное соединение $Al_{0.8}Ga_{0.2}As$, поскольку оно подходящий параметр решетки коэффициент имеет И термического расширения. Кроме того, тонкие слои AlGaAs к AlAs практически близкие составу прозрачны ПО ДЛЯ солнечного излучения.

115

Были исследованы гетероструктуры $Ga_x In_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ для фотоэлектрических преобразователей. В качестве широкозонного окна для данной гетероструктуры использовался слой $Al_{0,8}Ga_{0,2}As$ толщиной 50 нм и концентрацией примеси $N_A=1\cdot 10^{18}$ см⁻³. Было исследовано влияние стехиометрического состава слоя $Ga_x In_{1-x}P_{1-y}As_y$ на эффективность преобразования исследуемых гетероструктур. Установлено, что КПД солнечного элемента падает по мере удаления состава $Ga_x In_{1-x}P_{1-y}As_y$ от GaAs (рис. 1)



Рис. 1. Зависимость КПД фотоэлектрического преобразователя на основе $In_xGa_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ от состава четырехкомпонентного твердого растовора

Из рисунка видно, что максимальный КПД достигается при y=1, что соответствует GaAs, по мере увеличения концентрации фосфора и индия КПД структуры падает, поскольку добавление фосфора приводит к существенному повышению ширины запрещенной зоны, и сужению диапазона поглощаемых длин волн.

Увеличение концентрации фосфора в составе четырех компонентного твердого раствора приводит к небольшому уменьшению квантового выхода в коротковолновой области спектра, и сдвигу границы поглощения от \approx 900 нм для арсенида галлия до 700 нм для Ga_{0,48}In_{0,52}P (рис. 2).

Фотоэлектрическое преобразователи на основе GaInPAs выращенного четырехкомпонентного на подложке арсенида галлия показывают более низкие значения тока короткого замыкания и как следствие более низкий КПД по сравнению с солнечным элементом на основе гетероструктуры AlGaAs/GaAs [3].



Рис. 2. Зависимость внешнего квантового выхода гетероструктуры $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/GaAs$ от состава четырехкомпонентного твердого раствора

Исследованы характеристики солнечных элементов на основе GaInPAs выращенные на подложке фосфида индия. Постоянная кристаллической решетки InP равна 5,8687 A, в диапазоне составов GaInPAs изопериодных к подложке ширина запрещенной зоны меняется от 1,34 эВ (для InP) до 0,74 эВ (для Ga_{0,47}In_{0,53}As). На рисунке 3 представлена зависимость КПД фотоэлектрического преобразователя от состава слоя GaInPAs.



Рис. 3. Зависимость КПД фотоэлектрического преобразователя на основе $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/InP$ от состава четырехкомпонентного твердого раствора

Как видно из графика данные солнечные элементы выращенные на подложках фосфида индия обладают более

высоким КПД, чем полученные на подложках арсенида галлия. Причем их КПД резко возрастает до 41,71% для состава $Ga_{0,16}In_{0,84}P_{0,65}As_{0,35}$ дальнейшее увеличение концентрации мышьяка приводит к небольшому увеличению КПД. Однако, по мере роста концентрации галлия и мышьяка существенно увеличивается коэффициент термического расширения твердого раствора вплоть до 5,66 · 10⁻⁶ K⁻¹ для $Ga_{0,47}In_{0,53}As$ (КТР фосфида индия составляет 4,6 · 10⁻⁶ K⁻¹), что приводит к определенным трудностям при выращивании этой гетероструктуры.

Предлагаемая гетероструктура $Ga_{0.16}In_{0.84}P_{0.65}As_{0.35}/InP$ обладает практически полным совпадением периодов решетки и небольшим различием коэффициента термического расширения $4,645 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ и $4,6 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ соответственно, что значительно получение данной гетероструктуры. В упрощает качестве широкозонного использовался тройной окна раствор AlAs_{0,53}Sb_{0,47}, толщиной 50 концентрацией HM И примеси $N_A = 1 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

На рисунке 4 представлено семейство вольт амперных характеристик для различных составов Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y изопериодных к подложке InP.



Рис. 4. Зависимость ВАХ фотоэлектрического преобразователя на основе Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/InP от состава четырехкомпонентного твердого раствора

Напряжение холостого хода практически не зависит от стехиометрического состава поглощающего слоя, в то время как ток короткого замыкания растет с 39,95 мА до 43,28 мА.



Рис. 5. Зависимость внешнего квантового выхода гетероструктуры $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/InP$ от состава четырехкомпонентного твердого раствора

На рисунке 5 представлены результаты расчета внешнего квантового выхода фотопреобразователя на основе гетероструктуры Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y/InP. Рост концентрации мышьяка до 0,35 приводит к сдвигу границы поглощения до 1000-1100 нм, дальнейшее увеличение содержания мышьяка приводит к незначительным именениям.

Таким образом, свойств проведено исследование $Ga_xIn_{1-x}P_{1-v}As_v/GaAs(InP)$ гетероструктур И характеристик фотопреобразователей на их основе. Установлено, что структура Ga_{0.16}In_{0.84}P_{0.65}As_{0.35}/InP с широкозонным окном AlAs_{0.53}Sb_{0.47} обладает высоким КПД (41,71%), и хорошим согласованием кристаллической постоянной решетки коэффициента И термического расширения для всех эпитаксиальных слоев.

Работа выполнена в рамках госзадания грант №16.4757.2017/8.9 а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта17-08-01 206 А.

Литература

1. Chebotarev, S.N., Pashchenko, A.S., Arustamyan, D.A. // Materials Science Forum. Vol. 870, pp. 74-82 (2016).

2. Alfimova D.L., Lunin L.S., Lunina M.L., Pashchenko A.S., Chebotarev S.N. // Inorganic Materials. 53 (1), pp. 57-64. 2017 3. Арустамян Д.А., Чеботарев С.Н., Лунин Л.С., Лунина М.Л., Казакова А.Е., Пащенко А.С. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2016. № 4. С. 5-12.

Abstract. Presents the results of the simulation of heterostructures based on a $Ga_xIn_{1-x}P_{1-y}As_y$ solid solution grown on the gallium arsenide and indium phosphide substrates. Investigated the influence of composition of quaternary compound on the efficiency of the photoelectric conversion.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЛУЧЕНИЯ НИЗКОЭНЕРГКТИЧЕСКИМИ ПРОТОНАМИ НА ПАРАМЕТРЫ КРЕМНИЕВЫХ СТРУКТУР С N-P ПЕРЕХОДОМ

Ю.А. Агафонов², Н.М. Богатов¹, Л.Р. Григорьян¹, В.И. Зиненко², А.И. Коваленко¹, М.С. Коваленко¹, Ф.А. Колоколов¹

¹ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет», Россия, 350040, г. Краснодар, Ставропольская 149, bogatov@phys.kubsu.ru

²ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской академии наук, Россия, 142432, г. Черноголовка, Московская область, ул. Академика Осипьяна, д. 6, zinenko@iptm.ru

Введение

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

Радиационные дефекты в кремнии обладают электрической и рекомбинационной активностью. Увеличение их концентрации изменяет концентрацию и время жизни электронов и дырок, поэтому изменяются электрические характеристики *п-р* переходов в процессе работы устройства. Изучение процесса формирования радиационных дефектов является актуальной проблемой физики и техники полупроводников [2, 3].

Цель работы – теоретическое и экспериментальное исследование влияния температуры на образование первичных радиационных дефектов в кремниевых n^+ -p-p⁺ структурах, облученных низкоэнергетическими протонами.

Модель образования пар Френкеля

Радиационный дефект – дефект, образовавшийся в материале в результате воздействия на него ионизирующими

частицами. В зависимости от механизма образования выделяют простые, первичные и вторичные радиационные дефекты [4, 5]. образуются простой Пары Френкеля как дефект при взаимодействии ионизирующего излучения с кристаллической решёткой кремния. При этом формируются связанные ИЛИ разделённые пары Френкеля, состоящие из вакансии V И междоузельного кремния Si_I.

Сформулируем модель, описывающую процесс радиационного образования и разделения пар Френкеля в кремнии с учетом температуры.

Налетающая частица передаёт атому кремния кинетическую энергию. Чтобы выйти из узельного положения, атом кремния должен преодолеть потенциальный барьер T_d .

В зависимости от энергии, переданной частицей атому кремния, может образоваться связанная либо разделённая пара Френкеля. Пороговая энергия формирования связанной пары Френкеля составляет $T_d = 12,9$ эВ, а разделённой $T_{dm} = 21$ эВ [4, 5].

Связанная пара Френкеля образуется, если при столкновении с налетающей частицей атому Si, находящемуся в узле кристаллической решетки, передана энергия $T_d < T_k < T_{dm}$. Объемная скорость генерации пар Френкеля [5]

$$G_{\Phi} = N_0 \Phi \int_{T_d}^{T_{dm}} \frac{\mathrm{d}\,\sigma_d}{\mathrm{d}\,T_k} \,\mathrm{d}\,T_k\,,\tag{1}$$

где N_0 – концентрация атомов кремния в решетке кристалла, $\Phi(E)$ – поток частиц с энергией E, проникающих в твёрдое тело, $d\sigma_d(E, T_k)$ – дифференциальное сечение рассеяния, характеризующее вероятность передачи узловому атому энергии T_k от налетающей частицы с энергией E.

Связанные пары Френкеля могут существовать только при гелиевых температурах [6]. При повышении температуры смещённый атом кремния Si_I либо возвращается в узельное положение, преодолев энергетический барьер E_R , и пара аннигилирует, либо преодолевает энергетический барьер E_L , и образуется разделённая пара Френкеля.

Разделение связанной пары Френкеля описывается различными моделями метастабильных пар [5-7]. Различают

122

нейтральные и заряженные связанные пары Френкеля. Вероятность заряженного состояния связанной пары Френкеля описывается формулой

$$\omega_{1} = \left[1 + g_{1} \exp\left\{\frac{F - E_{f}}{kT}\right\}\right]^{-1}, \qquad (2)$$

где F – уровень Ферми, $g_1 = 0,5$, E_f – положение энергетического уровня пары Френкеля в запрещённой зоне кремния, $E_f = E_c - 0,07$ эВ [6], k – постоянная Больцмана, T – температура. Форма потенциального барьера заряженной пары Френкеля изменяется так, что она разделяется с вероятностью 1.

Вероятность разделения нейтральной пары описывается формулой

$$\omega_2 = \left[1 + \exp\left\{-\frac{E_R - E_L}{kT}\right\}\right]^{-1}.$$
(3)

Вероятность разделения связанной пары Френкеля с учётом зарядового состояния дефекта определяется величиной ω_f :

 $\omega_f = \omega_1 \omega_c + (1 - \omega_1 \omega_c) \omega_2,$ (4)дополнительный параметр, характеризующий где ω_c – смещения атома кремния в пространственное вероятность положение, допускающее заряженное состояние, $\omega_c = 0.00887$ [8], $\omega_{fc} = \omega_1 \omega_c$ – вероятность того, что атом кремния, смещённый в междоузельное положение, заряжен (заряженная пара Френкеля $\omega_{fn} = (1 - \omega_1 \omega_c) \omega_2 -$ вероятность разделения разделяется), a Френкеля, связанной пары находящейся нейтральном В зарядовом состоянии.

Расчеты показывают, что в температурном диапазоне [250 К; 607 К] основной вклад в вероятность разделения связанных пар Френкеля вносят заряженные пары, а вклад нейтральных пар пренебрежимо мал.

Френкеля Разделённая формируется, пара если атом находящийся кристаллической кремния, В узле решётки, получает энергию $T_k \ge T_{dm}$. Форма потенциального барьера после образования разделённой Френкеля изменяется. пары В результате формирования разделённой пары Френкеля высота энергетического барьера обратного перехода уменьшается, а атом междоузельного кремния находится в пределах сферы реакции радиусом *r*_{*iv*}. Атом Si_I либо мигрирует от генетически связанной с ним вакансии за счёт активационного механизма миграции, либо аннигилирует с данной вакансией.

Для аннигиляции разделённой пары Френкеля междоузельному атому кремния требуется преодолеть барьер обратного перехода E^{iv} , высота которого зависит от состояния аннигилирующей пары. Согласно теории примесных реакций, реакции, для которых энергия активации диффузии E_m^i меньше барьера обратного перехода E^{iv} , называются барьерно-контролируемыми. Реакции, для которых E_m^i больше энергии обратного перехода E^{iv} , называются диффузионно-контролируемыми [7].

С учётом формы потенциального барьера, вероятность избежать аннигиляции для нейтральной разделённой пары Френкеля описывается следующим равенством [7, 9]

$$\omega_3 = \left[1 + \exp\left\{-\frac{E^{iv} - E^i_m}{kT}\right\}\right]^{-1},\tag{5}$$

где E^{iv} – энергия барьера обратного перехода, E_m^i – энергия активации миграции междоузельного кремния ($E^{iv} = 0$, $E_m^i = 0,13$ эВ согласно [10]).

Величина ω_d , характеризующая вероятность избежать аннигиляции Si_I с генетически связанной V, определяется следующим образом. Считаем, что заряженное состояние метастабильной пары V и Si_I образуется в одном из шести симметричных направлений относительно вакансии (например, 3 оси S₄ группы симметрии тетраэдра T_d). Тогда

$$\omega_d = 6\omega_1\omega_c + (1 - 6\omega_1\omega_c)\omega_3,$$
 (6)
где $\omega_{dc} = 6\omega_1\omega_c -$ вероятность избежать аннигиляции паре Si_I, V,

находящейся в заряженном состоянии, $\omega_{dn} = (1 - 6\omega_1\omega_c)\omega_3$ вероятность избежать аннигиляции паре Si_I, V, находящейся в нейтральном зарядовом состоянии.

Расчеты в диапазоне температур [250 K; 607 K] показывают, что вероятность избежать аннигиляции ω_d для разделённых пар

Френкеля мало зависит от температуры, если уровень Ферми расположен близко или ниже середины запрещенной зоны, в противном случае этой зависимостью пренебречь нельзя. При снижении положения уровня Ферми или увеличении температуры наблюдается рост вероятности ω_d . Для нейтральной пары Френкеля вероятность ω_{dn} практически не зависит от положения уровня Ферми.

значения положения уровня Ферми Для каждого F_i существует значение температуры T_i такое, что если $T > T_i$, нейтральных распад пар Френкеля преобладает лля соответствующего положения уровня Ферми, а при $T < T_i - T_i$ заряженных. Чем ниже положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости, тем выше температура T_i, при которой вероятности распада нейтральных и заряженных раздёленных пар Френкеля равны.

Расчет распределения первичных радиационных дефектов, созданных в кремнии низкоэнергетическими протонами

Найденные закономерности зависимости вероятности разделения пар Френкеля от положения уровня Ферми и температуры использованы в модели [11] для определения влияния температуры облучения и концентрации доноров на образование первичных радиационных дефектов (ПРД). На рис. 1 показано рассчитанное распределение по глубине среднего числа ПРД: $G_{\rm Si}$ – междоузельного кремния, $G_{\rm V}$ – вакансий, созданных на единице длины проективного пробега одним протоном с $E_p = 40$ кэВ в кремнии при температуре 300 K, а на рис. 2 – при температуре 83 K.

При T = 300 K (рис. 1) существует резкий максимум распределения междоузельного кремния и вакансий при $x \approx 390$ нм. Значения $G_{\rm Si}$, $G_{\rm V}$ в максимуме практически не изменяются с увеличением концентрации фосфора вплоть до $N_D = 10^{17}$ см⁻³ и убывают при $N_D > 10^{17}$ см⁻³.

При T = 83 K (рис. 2) абсолютный максимум при $x \approx 390$ нм существует только для $N_D \le 10^{15}$ см⁻³, с увеличением N_D значения $G_{\rm Si}$, $G_{\rm V}$ в максимуме убывают, так что при $N_D > 10^{17}$ см⁻³

максимум при $x \approx 390$ нм исчезает, следовательно, исчезает область наибольшего повреждения материала.

Таким образом, облучение низкоэнергетическими протонами кремния n-типа проводимости при температуре T = 83 К позволяет существенно снизить дефектность материала и уменьшить степень повреждения n-p-перехода.

В кремнии *n*-типа с концентрацией доноров $N_D < 10^{15}$ см⁻³, проводимости собственном, температура р-типа a также не облучения В широком диапазоне значений влияет на вероятность образования ПРД. В общем случае зависимостью дефектов первичных радиационных концентрации OT температуры облучения пренебречь нельзя.



Рис. 1. Распределение ПРД, созданных на единице длины проективного пробега одним протоном с $E_p = 40$ кэВ при T = 300 К в кремнии с различной концентрацией фосфора N_D : $1 - G_{Si}$, $2 - G_V$ при $N_D = 10^{15} \div 10^{17}$ см⁻³; $3 - G_{Si}$, $4 - G_V$ при $N_D = 10^{19}$ см⁻³



Рис. 2. Распределение ПРД, созданных на единице длины проективного пробега одним протоном с $E_p = 40$ кэВ при T = 83 К в кремнии с различной концентрацией фосфора N_D : $1 - G_{Si}$, $2 - G_V$ при $N_D = 10^{15}$ см⁻³; $3 - G_{Si}$, $4 - G_V$ при $N_D = 10^{17} \div 10^{19}$ см⁻³

Результаты экспериментальных исследований

Исследовались n^+-p-p^+ двусторонней структуры С фоточувствительностью из кремния, выращенного методом Чохральского, с удельным сопротивлением базы р-типа $\rho = 10$ Ом·см и концентрацией равновесных дырок $p_0 \approx 10^{15}$ см⁻³, глубиной диффузионных n⁺-р и p-p⁺ переходов $d_n \approx d_n \approx 0.45$ мкм, толщиной L ≈ 200 мкм. Поверхностная концентрация фосфора $N_P \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$, бора $N_R \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Образцы площадью $S \approx 1 \text{ см}^2$ лазерным разделением получены пластин помощью С твердотельного ИАГ-лазера в импульсном режиме работы.

Структуры облучались потоком протонов с энергией $E_p = 40$ кэВ и дозой $F_p = 10^{15}$ см⁻² при температуре образцов $T_p = 300$ K, $T_p = 83$ K на имплантере Extrion/Varian с стороны n⁺ слоя.

Вольтамперные характеристики (ВАХ) кремниевых n^+-p-p^+ структур получены с помощью измерителя параметров полупроводниковых приборов ИППП-1 при температуре T = 300 К. Экспериментальные темновые ВАХ аппроксимировались одноэкспоненциальной моделью

$$I = I_0 \left(\exp\left\{\frac{e(U - IR_s)}{akT}\right\} - 1 \right) + \frac{U - IR_s}{R_{sh}},$$
(7)

где I₀ – обратный ток насыщения, R_s – сосредоточенное *a* – последовательное сопротивление, коэффициент неидеальности области пространственного заряда (ОПЗ) n-pперехода, *k* – постоянная Больцмана, T абсолютная температура, R_{sh} – шунтирующее сопротивление. В результате аппроксимации определялись параметры I_0 , a, R_s , R_{sh} . На рис. 3 представлены экспериментальные ВАХ кремниевых n⁺-p-p⁺ структур. Рассчитанные по модели (7) параметры BAX приведены в табл. 1.



Рис. 3. ВАХ кремниевых структур: $1 - T_p = 300$ K; $2 - T_p = 83$ K; 3 - необлученный образец

Таблица 1. Параметры ВАХ

Образец	I_0, \mathbf{A}	а	R_s , Om	R_{sh} , Ом	
1	$1,5 \cdot 10^{-8}$	1,3	2,2	$1,1.10^{5}$	
2	$1,6.10^{-9}$	1,2	2,3	$1,1.10^{5}$	
3	$1,6\cdot 10^{-8}$	1,6	4,2	$3,4.10^{5}$	

Значение коэффициента неидеальности n^+ -р перехода a = 1,6 для необлученного образца №3 указывает на то, что основной вклад в ВАХ в диапазоне напряжений U < 0,6 В дает область пространственного заряда.

Протоны с $E_p = 40$ кэВ имеют средний проективный пробег ~0,46 мкм, поэтому созданные ими радиационные дефекты расположены в n-области. В результате уменьшаются время неосновных диффузионная длина жизни, концентрация И заряда. носителей Следствием ЭТОГО основных является увеличение вклада квазинейтральной части п-области в силу тока уменьшении Ι, проявляющееся В результирующего коэффициента неидеальности ОПЗ п-р перехода. Поэтому для образца 1 ($T_p = 300$ K) *а* меньше, чем для необлученного образца 3.

Основной вклад в ВАХ образца 2 ($T_p = 83$ K) так же, как и 1, дает п-область. Это подтверждается значением коэффициента a, близким к 1. В отличие от образца 1, значение I_0 у образца 2 уменьшилось на порядок, что обусловлено значительно меньшим числом радиационных дефектов в области максимума распределения G_{Si} , G_V , созданных в п-области в случае $T_p = 83$ K (рис. 2), в сравнении с $T_p = 300$ K (рис. 1).

Значение R_s меньше у облученных образцов, чем у необлученного, что, возможно, связано с уменьшением поверхностного сопротивления. Значение R_{sh} также меньше у облученных образцов, что может быть вызвано увеличением плотности поверхностных состояний на торцах.

Спектры пропускания $T_e(\lambda)$ в ИК области измерялись при T = 300 К на спектрометре BRUKER VERTEX 70 в диапазоне 1,3÷27,1 мкм.

Экспериментальные спектры пропускания $T_e(\lambda)$ аппроксимировались моделью поглощения свободными носителями заряда в высоколегированном слое:

$$T_{e}(\lambda) = \exp\left\{-C_{0}\frac{\left(C_{n,o}\lambda + C_{a}\lambda^{1/2} + C_{i}\lambda^{5/2}\right)\lambda}{\left[1 + \left(C_{n,o}\lambda + C_{a}\lambda^{1/2} + C_{i}\lambda^{5/2}\right)^{2}\right]} - \alpha_{0}\right\},$$
 (8)

параметры C_0 , $C_{n,o}$, C_a , C_i , α_0 определялись, используя методику [12].

На рис. 4 показаны экспериментальные зависимости спектра пропускания $T_e(\lambda)$ исследуемых структур. Найденные значения параметров аппроксимации в формуле (8) приведены в табл. 2.



Рис. 4. Экспериментальные спектры пропускания: $1 - T_p = 300$ K; $2 - T_p = 83$ K; 3 - необлученный образец

Таблица 2. Параметры модели поглощения свободными носителями заряда

Образец	C_0 , мкм ⁻¹	$C_{n,o}$, мкм ⁻¹	C_a , мкм ^{-1/2}	C_i , мкм ^{-5/2}	$lpha_0$	λ_c , MKM
1	0,43	0,0006	0,39	0,001	1,34	19,2
2	0,47	0,00055	0,39	0,0011	1,07	18,5
3	0,51	0	0,39	0,0009	1,48	20,7

Данные табл. 2 показывают, что поглощение свободными носителями заряда с рассеянием на акустических фононах преобладает над поглощением с рассеянием на ионизованных примесях в области длин волн $\lambda < \lambda_c$:

$$C_a\cdot\lambda^{1/2}>C_i\cdot\lambda^{5/2},$$

в области $\lambda > \lambda_c$ увеличивается вклад в рассеяние ионизованных примесей, так что этот процесс доминирует.

Параметр C_0 отражает уменьшение в результате облучения протонами концентрации электронов n_c в высоколегированной части п⁺-области, где $N_D(x) > 10^{18}$ см⁻³, x < 250 нм, параметры С_і – увеличение вследствие радиационного И C_{no} дефектообразования концентрации, соответственно, нейтральных и ионизованных центров рассеяния носителей заряда. Значения С₀ и С_{п.0} для образцов 1 и 2 подтверждают меньше повреждение высоколегированной радиационное части n⁺-области образца 2, чем образца 1, в соответствии с меньшими значениями G_{Si} , G_V при $T_p = 83$ К по сравнению с $T_p = 300$ К (рис. 1, рис. 2).

Параметр C_a , характеризующий поглощение свободными носителями заряда вследствие процесса рассеяния на акустических фононах, не изменился в результате облучения.

Коэффициент α_0 характеризует вклад процессов, не связанных с поглощением свободными носителями заряда, его уменьшение у облученных образцов обусловлено изменением оптических свойств поверхности кремниевых структур.

Заключение

Построенная модель вероятности разделения пар Френкеля с учетом нейтрального и заряженного состояния пары объясняет изменения параметров экспериментальных вольтамперных характеристик и спектров пропускания кремниевых n^+-p-p^+ структур, облученных со стороны n^+ слоя потоком протонов с энергией $E_p = 40$ кэВ и дозой $F_p = 10^{15}$ см⁻² при температуре образцов $T_p = 300$ K, $T_p = 83$ K.

Нейтральные пары дают пренебрежимо малый вклад в вероятность разделения связанных пар Френкеля, в сравнении с заряженными парами. Рассчитана зависимость вероятности разделения от температуры и положения уровня Ферми в запрещенной зоне. Показано, что вероятность разделения пар Френкеля возрастает при снижении положения уровня Ферми, а также увеличении температуры.

Вероятность разделения нейтральной пары Френкеля не зависит от положения уровня Ферми. Температура T_i , при

которой вероятности избежать аннигиляции для нейтрального и заряженного состояния разделенной пары Френкеля равны, зависит от положения уровня Ферми F_i в запрещенной зоне. При $T > T_i$ преобладает вероятность избежать аннигиляции для разделенной пары Френкеля в нейтральном состоянии, а при $T < T_i$ – в заряженном. Функция T_i ($E_c - F_i$) возрастает от $T_{min} = 296,1$ К при $F = E_c$ и выходит на постоянное значение $T_{max} = 533,7$ К при $E_c - F > 0,15$ эВ.

Полученные результаты позволяют сделать следующий облучение кремниевых n^+-p-p^+ структур вывод: низкоэнергетическими протонами с $E_p = 40$ кэВ при температуре образцов $T_p = 83$ K дает возможность существенно уменьшить по при $T_p = 300$ K сравнению с облучением количество радиационных дефектов, созданных в n⁺ слое, в области максимума распределения среднего числа ПРД (междоузельного кремния и вакансий), созданных на единице длины проективного пробега одним протоном, на глубине $x \approx 390$ нм, сохранив необходимые возможности изменения электрофизических И оптических свойств n⁺-области на расстоянии x < 250 нм от поверхности.

Этот вывод не применим к кремниевым p^+ -n-n⁺ структурам, т.к. для кремния p-типа проводимости, а также с низкой концентрацией доноров и акцепторов температура облучения в широком диапазоне значений не влияет на вероятность образования ПРД. Кремниевые структуры с n⁺-p переходом обладают более высокой радиационной стойкостью по сравнению со структурами с p⁺-n переходом при облучении низкоэнергетическими протонами.

Литература

1. Iles P.A. Evolution of space solar cells / P.A. Iles // Solar Energy Materials & Solar Cells. — 2001. — V.68. — I.1. P.1 – 13.

2. Kozlovski V.V. Effect of the energy of recoil atoms on conductivity compensation in moderately doped n-Si and n-SiC under irradiation with MeV electrons and protons / V.V. Kozlovski, A.A. Lebedev, V.V. Emtsev, G.A. Oganesyan // Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and

Atoms. — 2016. — V.384, 1. P. 100 – 105.

3. Kozlovski V.V. Effect of Recoil Atoms on Radiation-Defect Formation in Semiconductors under 1-10-MeV Proton Irradiation / V.V. Kozlovski, A.E. Vasil'ev, A.A. Lebedev // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. — 2016. — V.10. — I.4. P. 693 – 697.

4. Вавилов В.С. Дефекты в кремнии и на его поверхности / В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. — М: Наука, 1990. — 216 с.

5. Кузнецов Н.В. Радиационная стойкость кремния / Н.В. Кузнецов, Г.Г. Соловьев. — М: Энергоатомиздат, 1989. — 96 с.

6. Емцев В.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках / В.В. Емцев, Т.В. Машовец. — М.: Радио и связь. 1981. — 248 с.

7. Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты / Ж. Бургуэн, М. Ланно. — М.: Мир, 1985. — 304 с.

8. Богатов Н.М. Моделирование разделения пар Френкеля, образовавшихся в кремнии в результате облучения потоком ионизирующих частиц / Н.М. Богатов, М.С. Коваленко // Коллективная монография. Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий. — Краснодар: Краснодарский ЦНТИ, 2012. — С. 233 – 240.

9. Бургуэн Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория / Ж. Бургуэн, М. Ланно. — М.: Мир, 1984. — 264 с.

10. Ершов С.Н., Пантелеев В.А., Нагорных С.Н., Черняховский В.В. Энергия миграции собственных точечных дефектов в различном зарядовом состоянии в кремнии и германии / С.Н. Ершов, В.А. Пантелеев, С.Н. Нагорных, В.В. Черняховский // Физика твёрдого тела. — 1977. — Т. 19. — В. 1. С. 322 – 323.

11. Богатов Н.М. Радиационные дефекты в кремнии, выращенном методом Чохральского / Н.М. Богатов // Поверхность. — 1999. — №3. С. 72 – 78.

12. Богатов Н.М. Пропускание кремниевых n⁺-p-p⁺ структур в средней ИК-области спектра / Н.М. Богатов, Л.Р. Григорьян, А.И. Коваленко, М.С. Коваленко // Современные проблемы физики, биофизики и инфокоммуникационных технологий. Коллективная монография. – Краснодар: ЦНТИ, 2016. С. 154 – 163.

Abstract: The dependences of the separation probability of Frenkel pair on the temperature and the position of the Fermi level in the band gap cause the dependences of primary radiation defects concentration on the irradiation temperature and impurity concentration. This conclusion is confirmed by the results of the study of electrophysical and optical properties silicon n^+ -p- p^+ structures, irradiated by the proton flux with the energy 40 keV and the fluence 10^{15} cm⁻².

Keywords: radiation defects, protons, silicon, n-p junction, volt-ampere characteristics, transmission spectra.

ЭФФЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО АРГОНОВОГО ПУЧКА С ПРИПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ КРИСТАЛЛОВ АРСЕНИДА ИНДИЯ И АРСЕНИДА ГАЛЛИЯ

<u>С.Н. Чеботарев</u>, Г.А. Еримеев, Л.М. Гончарова, А.А.А. Мохамед

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132 chebotarev.sergei@gmail.com

Наногетероструктурные обладают полупроводники значительным прикладным потенциалом при создании лазеров, оптических сенсоров, устройств фотоники, фотоэлектрических преобразователей на основе многослойных гетероструктур [1,2]. работах представлены первоначальные В недавних наших результаты получения методом ионно-лучевой кристаллизации квантово-размерных гетероструктур Ge/Si [3] и InAs/GaAs [4-6]. работы Цель настоящей состоит изучении эффектов В взаимодействия низкоэнергетического аргонового пучка С приповерхностными слоями кристаллов арсенида ИНДИЯ И арсенида галлия.

Получение образцов проводилось в лабораторной установке ИВ-За, оснащенной вакуумной камерой из нержавеющей стали, форвакумным насосом Varian DS 302, турбомолекулярным насосом на магнитном подвесе Leybold Turbovac 340, источником ионов KDC 40 и крио-ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Для нахождения коэффициентов распыления обычно используют взвешивание, измерение прецизионное высоты ступеньки маскированного слоя на подложке, а также разновидности этих методов. Нами предложено измерять объем образовавшегося на мишени кратера, что в совокупности с данными о токе аргонового пучка и плотности материала позволяет рассчитать коэффициент распыления У по формуле:

$$Y = \frac{eN_A\rho}{MIt}V,\tag{1}$$

где e – заряд электрона, N_A – число Авогадро, ρ – плотность, M – молярная масса, I – сила тока пучка, t – время распыления, V – объем образовавшегося кратера.

технологическими Важнейшими параметрами ионнолучевой кристаллизации являются температура подложки и скорость осаждения квазислоя из распыленного массопотока. Однако, процесс распыления может меняться при эрозии поверхности мишени, вызванной воздействием ионного пучка. Изучение изменения морфологии поверхности на процесс распыления проводилось при постоянном токе 120 мкА и энергии ионов 150 эВ. Диаметр пучка равнялся 3,8 см. Угол падения пучка – 60°. Средняя скорость травления в указанном режиме составила: для арсенида галлия – 4,7 МС/мин, арсенида индия – 8,9 МС/мин. Пример эволюции поверхности при травлении GaAs(001) иллюстрируется рис.1.



а) 1 минута б) 10 минут в) 60 минут Рис.1. Изменение рельефа поверхности при травлении аргоновым пучком

Увеличение времени травления поверхности приводит к характерной трансформации рельефа поверхности. Вначале формируется аморфизированная поверхность, преобразующаяся в процессе травления в волнообразную структуру. Наблюдается упорядочивание волн перпендикулярно направлению падения ионного пучка. Дальнейшее увеличение времени травления не приводит к значительному изменению рельефа. Происходит постепенное стравливание гребней и впадин, что при низких скоростях приводит к постепенному уменьшению толщины мишени.

Задача создания ростового массопотока ИЗ распылением мишеней двухкомпонентных пучком ИОННЫМ наталкивается на необходимость изучения стехиометрии состава распыленного вещества. Изучение начальной фазы распыления арсенида индия, насколько нам известно, ранее не проводилось. мишеней GaAs(001) Измеренные оже-спектры InAs(001) И показаны на рис. 6 и 7.



Полученные результаты проиллюстрированы рис.4. Видно, что распыление мишени GaAs(001) происходит вначале астехиометрично. На ранних стадиях поверхность обогащена галлием. Наблюдается преимущественное распыление машьяка. После одной минуты травления мишень имеет состав $Ga_{0,6}As_{0,4}$. Увеличение времени распыления приводит к постепенному выравниванию состава. Приблизительно необходимо около пяти минут для достижения стехиометрического состава GaAs(001).



Рис.4. Хронограмма астехиометрии распыления GaAs и InAs

Травление в течении одной минуты приводит к значительному обогащению приповерхностного слоя мышьяком. Состава мишени на ранних этапах распыления сильно изменен – In_{0,8}As_{0,2}. Поверхность обогащена индием. Травление примерно в

минут приводит течении трех К выравниванию состава приповерхностного слоя. Отметим, что наблюдаемые эффекты, по-видимому, связаны с лучшей передачей импульса атома аргона сходному по массе атому мышьяка. Выравнивание концентрации, предположительно, объясняется наблюдаемой аморфизацией поверхности, ЧТО приводит К среднестатистическому равенству скоростей распыления компонентов мишеней.

Таким образом, исследованы эффекты низкоэнергетического распыления арсенида галлия и арсенида индия. Установлено, что в процессе травления формируется аморфизированная поверхность, переходящая в стабильную во времени волнообразную структуру, упорядоченную перпендикулярно направлению падения ионного пучка.

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

Литература

1. Isaev V. A., Ignatiev B. V., Lebedev A. V., Avenesov S. A., Plautskiy P. G. The czochralski growth and structural investigations of $Ba(MoO_4)_x(WO_4)_{1-x}$ solid solution single crystals // Journal of Crystal Growth. 363, 226 (2013).

2. Kitamura S., Senshu M., Katsuyama T., Hino Y., Ozaki N., Ohkouchi S., Sugimoto Y., Hogg R.A. // Nanoscale Research Letters. 10, 231 (2015).

3. Chebotarev S. N., Pashchenko A. S., Lunin L. S., Irkha V. A. Features in the formation of Ge/Si multilayer nanostructures under ion-beam-assisted crystallization // Technical Physics Letters. 39, 726 (2013).

4. Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Williamson A., Lunin L.S., Irkha V.A., Gamidov V.A. // Technical Physics Letters. 41, 661 (2015).

5. Chebotarev S.N., Pashchenko A.S., Lunin L.S., Irkha V.A. // Nanotechnologies in Russia. 11, 435 (2016).

6. Chebotarev S. N., Pashchenko A. S., Lunin L. S., Zhivotova E. N., Erimeev G. A., Lunina M. L. Obtaining and doping of InAs-

QD/GaAs(001) nanostructures by ion beam sputtering // Beilstein Journal of Nanotechnology. 8, 12 (2017).

Abstract. We proposed a technique of determining the sputtering coefficients of GaAs and InAs for argon ions using scanning laser confocal microscopy. The effects of low-energy sputtering of gallium arsenide and indium arsenide were investigated. It is established that an amorphized surface is formed during the etching process.

СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР ГЕРМАНИЯ НА КРЕМНИИ, ВЫРАЩЕННЫХ ЗОННОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

А.Н. Яценко, В.Н. Лозовский, В.А. Ирха

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Россия, 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения 132 AlexYats-npi@yandex.ru

Наноструктуры германия на кремнии в виде квантовых точек эпитаксиальных большие ИЛИ сплошных слоев имеют перспективы прикладного характера в современной опто- и микроэлектронике [1,2]. Основным методом получения Ge/Si гетероструктур в настоящее время является молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ). Однако, из-за высокой стоимости, сложности, низкой производительности и ряда других причин, метод МЛЭ в лабораторным, большей степени является нежели производственным. В связи с этим поиск новых, коммерчески ориентированных методов получения наноструктур германия на кремнии является актуальным.

настоящем докладе В излагаются предварительные результаты использования для этой цели метода зонной термической кристаллизации [3-6]. Этот метод представляет собой сэндвич (см. рис. 1) из двух соосных плоскопараллельных источника ростового вещества и подложки диаметром D_u и Dсоответственно, разделенных тонкой вакуумной зоной толщиной *l* и реализуется при выполнении условий:

$$D >> l, \lambda >> l, l >> l_{\kappa p} \tag{1}$$

где λ – средняя длина свободного пробега атомов газовой среды в вакуумной зоне, $l_{\kappa p}$ – критическое значение толщины вакуумной зоны, при котором неоднородность (волнистость) напыляемого слоя, показанная на рисунке 1 практически исчезает. Данный метод позволяет формировать однородные слои и структуры на подложках большой площади, обеспечивает практически полный перенос ростового вещества и примесных атомов от источника к подложке и предъявляет менее жесткие требования к уровню вакуума в рабочей камере, чем это имеет место для МЛЭ. термической Перечисленные достоинства метода зонной кристаллизации проявляются тем ярче, чем больше диаметр D, Кроме того, что выгодно отличает этот метод от других. термической указанная особенность метода зонной кристаллизации соответствует перехода в общей тенденции полупроводниковой большего технике все на подложки диаметра.



Рис. 1. Схема процесса зонной термической кристаллизации из дискретного жидкофазного источника через вакуумную зону

Материал испарителя, радиус локальных источников ростового вещества, их взаимное расположение, толщину вакуумной зоны и другие параметры ростовой ячейки выбирают таким образом, чтобы обеспечить приемлемую однородность толщины выращенного слоя, а также сохранить условия (1).

Для проведения экспериментов сконструирована и выполнена вакуумная установка и микроразмерная ростовая ячейка и необходимая высокотемпературная оснастка к ней. Испаритель выполнен из молибденовой пластины диаметром D = 110 мм; расстояние между границами соседних элементарных испарителей h = 1 мм, их радиус r = 0,75 мм; толщина вакуумной зоны l = 2,2 мм. Максимальная неоднородность слоя на подложке при таких параметрах ростовой ячейки не более 5%. Давление остаточных газов в ростовой камере не превышало 10^{-4} Па, а в ростовой зоне – 10^{-6} Па.

В качестве подложек использовались пластины марки КДБ-10, ориентированные по плоскости (100), диаметром 100 мм со стандартно обработанной поверхностью, отвечающей требованиям эпитаксии. Очистка поверхности подложки достигалась термическим травлением в вакууме при T₂=900⁰C после предварительно нанесенного на нее пассивирующего оксидного слоя. Температура подложки Т₂ варьировалась от 550 750° C. Методической особенностью ЛО процесса зонной термической кристаллизации является температурная взаимосвязь между источником и подложкой и, как следствие между температурой подложки Т₂ и скоростью роста *v*. Указанным значениям T_2 соответствовали скорости роста *v* от 0,6 до 60 нм/мин.

Наиболее хорошие результаты получены при низких соответствовали температурах подложки, которым низкие На рисунке 1, а представлены скорости роста. массивы германия, поверхностная структур плотность островковых которых составляет примерно n $\approx 10^{11}$ см⁻². Их распределение по размерам характеризуется величиной дисперсии равной $\delta = 19\%$, по площади – $\delta_s = 26\%$. Планарные размеры наиболее маленьких островков составляют приблизительно D_{min} ~ 10нм, их средний размер – <D> = 25нм.





Рис. 2. СЭМ-изображение Ge/Si гетероструктур: а – в виде массива островковых структур ($d_{eff} = 2 \text{ нм}$);б – в виде сплошного эпитаксиального слоя ($d_{eff} = 500$ нм). Температура подложки $T_p = 600^{\circ}$ С, скорость роста слоев v = 2 нм/мин

На рисунке 1, б показано изображение поперечного среза тонкопленочной гетероструктуры Ge/Si. Видно, что дефектность слоя весьма незначительна. Эпитаксиальный рост германиевого слоя подтвержден рентгеновскими исследованиями.

Изложенное показывает, что метод зонной термической кристаллизации позволяет формировать на кремниевых

подложках большой площади эпитаксиальные тонкопленочные и островковые квантово-размерные структуры достаточно высокого качества.

Работа выполнена по гранту Президента РФ (МК-5115.2016.8).

Литература

- 1. Чеботарев С.Н., Пащенко А.С., Williamson А., Лунин Л.С., Ирха В.А., Гамидов В.А Ионно-лучевая кристаллизация наноструктур InAs/GaAs(001) // Письма в журнал технической физики. 41, 102 (2015).
- 2. Лозовский В.Н., Чеботарев С.Н., Ирха В.А., Валов Г.В. Получение и использование позиционных меток в сканирующей зондовой микроскопии. Письма в журнал технической физики. 36, 1 (2010).
- Чеботарев 3. Лозовский B.H., Лозовский C.B., C.H. массопереноса Моделирование примесей при зонной перекристаллизации сублимационной В цилиндрической ростовой зоне. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 3, 60 (2006).
- Лозовский В.Н., Лозовский С.В., Чеботарев С.Н., Ирха В.А. Осаждение тугоплавких металлов на рельефные подложки методом зонной сублимационной перекристаллизации. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 4, 68 (2007).
- 5. Лозовский В.Н., Ирха В.А., Чеботарев С.Н. 2012. Методика получения нанометок и их применение для позиционирования в сканирующей зондовой микроскопии. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 78, 33 (2012).
- 6. Лозовский В.Н., Лозовский С.В., Чеботарев С.Н. Исследование краевого температурного эффекта при зонной сублимационной перекристаллизации. Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 5, 52 (2007).

Abstract. We showed that the zone thermal crystallization may be used for produced germanium thin films and quantum confined heterostructures onto

silicon substrates. It is found the optimal technological parameters for growth these nanoheterostructures.
КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ТВЁРДЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ KNO₃ – KClO₄, KNO₃ – KNO₂, K₂CO₃ – K₂SO₄

З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, <u>А.Р. Алиев</u>, И.Р. Ахмедов

Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН 367003, Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94. Еmail: amilaliev@rambler.ru

Все факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных систем [1 – 6]. Надо иметь в виду, что в бинарной твёрдой системе структура исходных кристаллов меняется, и это может сказаться на изменении характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако, в бинарных твёрдых системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные молекулярные ионы имеют близкие по частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация колебания v_i молекулярного иона одного сорта может сопровождаться возбуждением соответствующего v_i колебания молекулярного иона другого сорта, a разница энергий Такой передаваться фононам решётки. неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами реализуется при условиях [1 – 6]:

 $v_i > v_j$, $v_i - v_j < v_m = k_{\rm B} \cdot T_{\rm D} \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_{\rm D} \cdot 0.6938 \,{\rm cm}^{-1}{\rm K}^{-1}$, (1) где v_m – максимальная частота фононного спектра в cm⁻¹, $T_{\rm D}$ – температура Дебая в К. Если $T_{\rm D} = 300$ К, то $v_m = 208 \,{\rm cm}^{-1}$. Обычно для ионных и молекулярных кристаллов $T_{\rm D} > 300$ К и, соответственно, $v_m > 208 \,{\rm cm}^{-1}$. Поэтому несложно подобрать бинарную твёрдую систему, для которой выполняются условия (1).

Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации В индивидуальных кристаллах И бинарных системах, возможных a также выявление дополнительных колебательномеханизмов релаксации

145

возбужденных состояний молекулярных ионов в бинарных системах по сравнению с индивидуальными кристаллами.

В соответствии с целью объектами исследования выбраны кристаллические KNO_3 , $KClO_4$, KNO_2 , K_2CO_3 , K_2SO_4 и эквимолярные бинарные системы $KNO_3 - KClO_4$, $KNO_3 - KNO_2$, $K_2CO_3 - K_2SO_4$.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488$ nm и регистрировались спектрометром ДФС-52М. Измерения проводились в области колебаний v₃(NO₂⁻), v₁(ClO₄⁻), v₁(SO₄²⁻), v₁(NO₃⁻) и v₁(CO₃²⁻) от 800 до 1170 см⁻¹ при температурах 20 – 640°С.



Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 мкм до 200 мкм. Положения максимумов колебательных полос фиксировалось с точностью ± 0.5 см⁻¹, а их ширины с точностью ± 0.1 см⁻¹. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью ± 0.5 К. Методика регистрации и обработки спектров КР описана в [1-4].

На рис. 1 показаны спектры КР бинарных систем $KNO_3 - KClO_4$ и $K_2CO_3 - K_2SO_4$ в области колебаний v_1 анионов NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} и SO_4^{2-} . Контуры рассматриваемых колебаний поляризованы (изотропное рассеяние) и потому их формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На рис. 2 – 4 представлены температурные зависимости ширин δ контуров $v_1(A)$ колебаний NO_3^- и CO_3^{2-} в кристаллах KNO₃ (1), K₂CO₃ (1) и в бинарных системах KNO₃ – KClO₄ (2), KNO₃ – KNO₂ (2), K₂CO₃ – K₂SO₄ (2) соответственно. Сравнение ширин δ контура $v_1(A)$ колебаний NO_3^- и CO_3^{2-} в бинарных системах с соответствующими данными для кристаллов KNO₃ и K₂CO₃ показывает, что величины δ и скорость температурного уширения значительно выше в спектре KP бинарных систем KNO₃ – KClO₄, KNO₃ – KNO₂ и K₂CO₃ – K₂SO₄ соответственно.

В бинарных системах условие (4) выполняется, если в качестве колебания v_i выбрать колебания $v_1(NO_3^{-1})$ и $v_1(CO_3^{2-1}) \approx 1040 - 1080$ см⁻¹, а в качестве колебания v_j выбрать колебания $v_1(CIO_4^{-1})$, $v_3(NO_2^{-1})$ и $v_1(SO_4^{2-1}) \approx 880 - 1005$ см⁻¹. Разность частот этих колебаний составляет $v_i - v_i \approx 75 - 160$ см⁻¹.

Температура Дебая KNO₃ равна 230 К [5] ($v_m = 160 \text{ см}^{-1}$). Температура Дебая для NaNO₂ есть $T_D = 333$ К. Температура Дебая KNO₂ – это величина того же порядка ($v_m = 231 \text{ см}^{-1}$). Температура Дебая KClO₄ равна 227 К [6] ($v_m = 157 \text{ см}^{-1}$). Температура Дебая K₂SO₄ равна 481 К. Температура Дебая K₂CO₃ – это величина того же порядка ($v_m = 334 \text{ см}^{-1}$).

Поэтому мы можем считать, что в исследуемых бинарных системах разность $v_i - v_j$ частот колебаний нитрат-иона и перхлорат-иона, нитрат-иона и нитрит-иона, карбонат-иона и сульфат-иона будет меньше, чем максимальная частота v_m

фононного (4) спектра системы И условие окажется Следовательно, выполненным. возможна диссипация колебательной энергии ВМК нитрат-иона или карбонат-иона с последующим возбуждением соответствующего ВМК перхлоратиона, нитрит-иона или сульфат-иона и рождением решёточного фонона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра исследуемых кристаллов [1-6].

Нами исследованы три бинарные системы, построенные из различных ионных кристаллов, и во всех случаях обнаружено уширение спектральных линий в бинарной системе по сравнению с отдельными кристаллами. Это позволяет нам сделать вывод о том, что такое уширение является общим свойством кристаллов и их бинарных систем.

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, увеличению способствующие скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту можно найти, если допустить наличие дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний в бинарных системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами или близкими молекулярными значениями частот ионами С внутримолекулярных колебаний. Такой неупругий межмолекулярный обмен должен сопровождаться «рождением» решёточного фонона, забирает который разницу между релаксирующего возбуждаемого колебаний. энергиями И Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы.

Авторы благодарят РФФИ (проект № 17-02-00920_а).

Литература

- 1. Гафуров М.М., Алиев А.Р. // Расплавы. 2000. № 2. С. 41-46.
- 2. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 3. С. 477-480.

- 3. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3-4. P. 262-266.
- 4. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. // Вестник ДГУ. 2015. Т. 30. № 6. С. 56-61.
- Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736-740.
- 6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Акаева А.И. // Вестник ДГУ (Естественные науки). 2017. № 2.

Abstract. The processes of molecular relaxation in binary systems $KNO_3 - KClO_4$, $KNO_3 - KNO_2$, $K_2CO_3 - K_2SO_4$ were studied by Raman spectroscopy methods. It is found that the relaxation time of the vibrations $v_1(A)$ of anions NO_3^- and $CO_3^{2^-}$ in the systems $KNO_3 - KClO_4$, $KNO_3 - KNO_2$, $K_2CO_3 - K_2SO_4$ is less than in KNO_3 , K_2CO_3 , respectively. It is shown that the increase in the relaxation rate is explained by the presence in the system of an additional relaxation mechanism for vibrationally excited states. This mechanism is associated with the excitation of the vibration of another anion (ClO_4^- , NO_2^- , $SO_4^{2^-}$) and the "birth" of the lattice phonon. It is established that the condition for the realization of such a relaxation mechanism is that the frequency difference of these oscillations must correspond to the region of a sufficiently high density of states of the phonon spectrum.

Keywords: molecular relaxation, binary systems, ionic crystals, Raman scattering, vibrational spectra

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ТВЁРДЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ LiNO₃ – LiClO₄, Li₂CO₃ – Li₂SO₄

З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев, И.Р. Ахмедов

Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН 367003, Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94. Еmail: amilaliev@rambler.ru

Исследование процессов молекулярной релаксации методами колебательной спектроскопии даёт богатую информацию о структурно-динамических свойствах конденсированной системы [1]. Такого рода исследования основаны на том факте, что колебательном спектре ширины δ полос В обратно пропорциональны временам молекулярной релаксации [2]. релаксационный процесс даёт Каждый вклад ширину В колебательной полосы. Молекулярную релаксацию можно разделить на ориентационную и колебательную [3]:

$$\delta = \delta_{\rm V} + \delta_{\rm R},\tag{1}$$

 δ_V , δ_R — вклады в ширину за счет процессов колебательной и ориентационной релаксации. Процессы колебательной релаксации подразделяются на адиабатические и неадиабатические [4]:

$$\delta_{\rm V} = \delta_{\rm ad} + \delta_{\rm nad}, \qquad (2)$$

где δ_{ad} , δ_{nad} – вклады в ширину за счет адиабатических и неадиабатических процессов колебательной релаксации. Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы колебательной дефазировки [5]. К неадиабатическим процессам относится релаксация за счет отталкивательных [5], дипольдипольных [6] и ион-дипольных [6] взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными [6] квантами И внутримолекулярный колебательных распад состояний c участием фононов [6]. Учитывая всё это, ширину колебательной полосы можно представить в виде суммы соответствующих вкладов [6]:

$$\begin{split} \delta &= \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_{R}, \quad (3) \\ \delta_{dep} - \text{вклад в ширину за счёт колебательной дефазировки; } \delta_{dd}, \, \delta_{id}, \end{split}$$

 δ_{rep} — вклады за счёт диполь-дипольных, ион-дипольных, отталкивательных взаимодействий; δ_{res} , δ_{imp} — вклады за счёт резонансной передачи колебательных квантов и внутримолекулярного фононного распада.

Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах И выявление дополнительных бинарных системах. также a механизмов релаксации колебательно-возбужденных состояний молекулярных ионов в бинарных системах по сравнению с кристаллами. В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны кристаллические LiNO₃, LiClO₄, Li₂SO₄, Li₂CO₃, а также эквимолярные бинарные системы LiNO₃ - $LiClO_4$, $Li_2CO_3 - Li_2SO_4$.

Спектры КР возбуждались лазером ЛГ-106м-1 с $\lambda = 488$ нм и спектрометром ДФС-52М. регистрировались Измерения проводились в области колебаний $v_1(ClO_4^{-})$, $v_1(SO_4^{2-})$, $v_1(NO_3^{-})$, $v_1(CO_3^{2-})$ от 850 до 1170 см⁻¹ в температурном интервале 20 – щелей Ширины монохроматора устанавливались 640°C. одинаковыми и выбирались от 100 до 200 мкм. Положения максимумов колебательных полос фиксировалось с точностью ± 0.5 см⁻¹, а их ширины с точностью ± 0.1 см⁻¹. Температура образцов поддерживалась с точностью ±0.5 К. Методика регистрации и обработки спектров КР описана в [1-4].



На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости ширин δ контуров $v_1(A)$ колебаний NO_3^- и CO_3^{2-} в кристаллах LiNO₃, Li₂CO₃ (1) и в системах LiNO₃ – LiClO₄, Li₂CO₃ – Li₂SO₄ (2). Сравнение ширин δ контура $v_1(A)$ колебаний NO_3^- и CO_3^{2-} в системах с данными для кристаллов показывает, что δ значительно выше у систем.

Перечисленные факторы молекулярной релаксации актуальны для кристаллов и систем. Но в системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные ионы имеют близкие по частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация колебания *v_i* иона одного сорта может сопровождаться возбуждением колебания v_i иона другого сорта, а разница передаваться фононам решётки. энергий Такой обмен реализуется при условиях:

 $v_i > v_j$, $v_i - v_j < v_m = k_B \cdot T_D \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_D \cdot 0.6938 \text{ см}^{-1} \text{K}^{-1}$, (4) где v_m – максимальная частота фононного спектра в см⁻¹, T_D – температура Дебая в К. Если $T_D = 200 \text{ K}$, то $v_m = 139 \text{ см}^{-1}$. Обычно для ионных и молекулярных кристаллов $T_D > 200 \text{ K}$ и, соответственно, $v_m > 139 \text{ см}^{-1}$. Поэтому несложно подобрать бинарную систему, для которой выполняются условия (4). Тогда ширину колебательной полосы бинарной системы можно представить в виде:

 $\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_{emp} + \delta_R$, (5) где δ_{emp} – вклад в ширину спектральной линии за счет процессов релаксации колебательно-возбужденных состояний, связанных с неупругим межмолекулярным обменом колебательными квантами.

В наших бинарных системах условие (4) выполняется, если в качестве колебания v_i выбрать колебание $v_1(NO_3^{-1}) \approx 1060 \text{ см}^{-1}$ или $v_1(CO_3^{2^-}) \approx 1050 \text{ см}^{-1}$, а в качестве колебания v_j выбрать колебание $v_1(CIO_4^{-1}) \approx 955 \text{ см}^{-1}$ или $v_1(SO_4^{2^-}) \approx 1000 \text{ см}^{-1}$. Разность частот этих колебаний составляет $v_i - v_j \approx 50-110 \text{ см}^{-1}$.

Частота внешних (фононных) колебаний LiNO₃ не превышает 350 см⁻¹ [5]. Это значение можно рассматривать как максимальную частоту v_m фононного спектра. Оно согласуется с

данными о температуре Дебая, которая для LiNO3 равна 446 К [5]. Температура Дебая для LiClO₄, равна 332 К [6]. Температура Дебая для Li₂SO₄, равна 705 К. Поэтому мы можем считать, что в наших бинарных системах $T_{\rm D} > 200$ К и, соответственно, $v_m > 139$ cm^{-1} . При этом разность $v_i - v_j$ частот колебаний нитрат-иона и перхлорат-иона в системе «нитрат – перхлорат» и разность $v_i - v_j$ частот колебаний карбонат-иона и сульфат-иона в системе «карбонат – сульфат» будет меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы и условие (4) v_m окажется Следовательно, выполненным. возможна диссипация колебательной энергии ВМК нитрат-иона и карбонат-иона с последующим возбуждением соответствующего ВМК перхлоратиона и сульфат-иона и рождением решёточного фонона, так как разница в частотах указанных ВМК попадает в область достаточно высокой плотности состояний фононного спектра [5, 6].

Нами исследованы две бинарные системы, построенные из различных кристаллов, и в обоих случаях обнаружено уширение спектральных линий в системе по сравнению с кристаллами. Это позволяет нам сделать вывод о том, что такое уширение является общим свойством кристаллов и их бинарных систем.

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебаний бинарных системах В ПО сравнению с индивидуальными кристаллами. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту можно найти, если допустить наличие дополнительного механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний в бинарных системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами с близкими значениями частот внутримолекулярных колебаний. неупругий межмолекулярный Такой обмен должен сопровождаться «рождением» решёточного фонона, который забирает релаксирующего разницу между энергиями И возбуждаемого колебаний. Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы.

153

Авторы благодарят РФФИ (проект № 17-02-00920_а).

Литература

- 1. Гафуров М.М., Алиев А.Р. // Расплавы. 2000. № 2. С. 41-46.
- 2. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 3. С. 477-480.
- 3. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3-4. P. 262-266.
- 4. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. // Вестник ДГУ. 2015. Т. 30. № 6. С. 56-61.
- Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736-740.
- 6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Акаева А.И. // Вестник ДГУ (Естественные науки). 2017. № 2.

Abstract. The processes of molecular relaxation in the solid binary systems $LiNO_3 - LiClO_4$, and $Li_2CO_3 - Li_2SO_4$ were studied by Raman spectroscopy methods. It is found that the relaxation time of the vibrations $v_1(A)$ of anions NO_3^- and CO_3^{2-} in the systems $LiNO_3 - LiClO_4$, and $Li_2CO_3 - Li_2SO_4$ is less than in $LiNO_3$ and Li_2CO_3 , respectively. It is shown that the increase in the relaxation rate is explained by the presence in the system of an additional relaxation mechanism for vibrationally excited states. This mechanism is associated with the excitation of the vibration of another anion (ClO_4^- , SO_4^{2-}) and the "birth" of the lattice phonon. It is established that the condition for the realization of such a relaxation mechanism is that the frequency difference of these oscillations must correspond to the region of a sufficiently high density of states of the phonon spectrum.

Keywords: molecular relaxation, binary systems, ionic crystals, Raman scattering, vibrational spectra.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ТВЁРДЫХ БИНАРНЫХ СИСТЕМ $NaNO_3 - NaClO_4$, $NaNO_3 - NaNO_2$, $Na_2CO_3 - Na_2SO_4$

З.А. Алиев, М.Г. Какагасанов, <u>А.Р. Алиев</u>, И.Р. Ахмедов

Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, 367003, Россия, Махачкала, ул. Ярагского, 94. Еmail: amilaliev@rambler.ru

Каждый из релаксационных процессов даёт вклад в общую ширину б колебательной полосы. Молекулярная релаксация может быть разделена на ориентационную и колебательную [1]: $\delta = \delta_{\rm V} + \delta_{\rm R}$, (1)δ_V, δ_R – вклады в ширину за счет процессов колебательной и ориентационной релаксации. Процессы колебательной адиабатические релаксации подразделяются на δ_{ad} И

неадиабатические δ_{nad} [2]:

$$\delta_{\rm V} = \delta_{\rm ad} + \delta_{\rm nad}, \qquad (2)$$

Среди адиабатических наибольшее значение имеют процессы дефазировки [3]. неадиабатическим колебательной δ_{dep} К процессам относится релаксация за счет отталкивательных δ_{ren} диполь-дипольных δ_{dd} [5] и [4]. ион-дипольных δ_{id} [6] взаимодействий, а также резонансный обмен колебательными квантами δ_{res} [5] и внутримолекулярный распад колебательных состояний с участием фононов δ_{imp} [6]. Тогда ширина колебательной полосы равна:

 $\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_{R}.$ (3)Целью данной работы является анализ и сравнение процессов молекулярной релаксации в индивидуальных кристаллах И бинарных системах, a также выявление возможных дополнительных механизмов колебательнорелаксации возбужденных состояний молекулярных ионов в системах по сравнению с кристаллами. В соответствии с целью в качестве объектов исследования выбраны NaNO₃, NaClO₄, Na₂CO₃, Na₂SO₄ и NaNO₂, а также эквимолярные системы NaNO₃ – NaClO₄, $Na_2CO_3 - Na_2SO_4$, $NaNO_3 - NaNO_2$.

155

Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждались ЛГ-106м-1 λ 488 лазером с = HM регистрировались И спектрометром ДФС-52М в области колебаний $v_3(NO_2^-)$, $v_1(ClO_4^-)$), v₁(SO₄²⁻), v₁(NO₃⁻), v₁(CO₃²⁻) от 800 до 1170 см⁻¹ в интервале температур 20 – 640°С. Ширины щелей монохроматора устанавливались одинаковыми от 100 до 200 мкм. Положения максимумов колебательных полос фиксировалось с точностью ± 0.5 см⁻¹, а их ширины с точностью ± 0.1 см⁻¹. Температура образцов поддерживалась с точностью ±0.5 К. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [1 – 6].



На рис. 1 показаны спектры КР бинарных систем NaNO₃ – NaClO₄ и Na₂CO₃ – Na₂SO₄ в области колебаний v₁ анионов NO₃⁻, ClO₄⁻, CO₃²⁻ и SO₄²⁻. На рис. 2 – 4 представлены температурные зависимости ширин δ линий v₁(NO₃⁻), v₁(CO₃²⁻) в кристаллах NaNO₃, Na₂CO₃ (1) и в системах NaNO₃ – NaClO₄, Na₂CO₃ – Na₂SO₄, NaNO₃ – NaNO₂ (2). Сравнение ширин δ в системах и в кристаллах показывает, что величины δ значительно выше в спектре КР бинарной системы.

Bce перечисленные выше факторы молекулярной релаксации, имеющие место в индивидуальных кристаллах, актуальны и для бинарных твёрдых систем. Надо иметь в виду, что в бинарной твёрдой системе структура исходных кристаллов меняется, и это может сказаться на изменении характеристик соответствующих спектральных переходов. Однако, в бинарных твёрдых системах, имеющих два сорта молекулярных ионов, возможен еще один релаксационный механизм, если различные молекулярные близкие по ионы имеют частотам внутримолекулярные колебания (ВМК). При этом релаксация молекулярного колебания v_i иона ОДНОГО сорта может сопровождаться возбуждением соответствующего v_i колебания сорта, разница молекулярного иона другого a энергий передаваться фононам решётки. Такой обмен реализуется при условиях:

 $v_i > v_j$, $v_i - v_j < v_m = k_{\rm B} \cdot T_{\rm D} \cdot (h \cdot c)^{-1} = T_{\rm D} \cdot 0.6938 \,{\rm cm}^{-1} {\rm K}^{-1}$, (4) где v_m – максимальная частота фононного спектра в ${\rm cm}^{-1}$, $T_{\rm D}$ – температура Дебая в К. Если $T_{\rm D} = 200$ К, то $v_m = 139 \,{\rm cm}^{-1}$. Обычно для ионных кристаллов $T_{\rm D} > 300$ К и $v_m > 208 \,{\rm cm}^{-1}$. Поэтому несложно подобрать бинарную систему, для которой выполняются условия (4). Тогда ширина колебательной полосы бинарной системы:

 $\delta = \delta_{dep} + \delta_{dd} + \delta_{id} + \delta_{rep} + \delta_{res} + \delta_{imp} + \delta_{emp} + \delta_R$, (5) δ_{emp} – вклад в ширину спектральной линии за счет процессов релаксации колебательно-возбужденных состояний, связанных с неупругим межмолекулярным обменом колебательными квантами.

В системах условие (4) выполняется, если в качестве колебания v_i выбрать $v_1(NO_3^{-})$, $v_1(CO_3^{-2-}) \approx 1040-1080$ см⁻¹, а в

качестве колебания v_j выбрать $v_3(NO_2^{-})$, $v_1(ClO_4^{-})$, $v_1(SO_4^{2-}) \approx 820-1005 \text{ см}^{-1}$. Разность частот этих колебаний составляет $v_i - v_j \approx 35 - 220 \text{ см}^{-1}$.

Частоты внешних колебаний NaNO₃ не превышают 250 см⁻¹ [6]. Это значение можно рассматривать как максимальную частоту v_m фононного спектра. Оно согласуются с данными о температуре Дебая, которая для NaNO₃ равна 375 К [5] (367 К [6]). Для NaClO₄ T_D = 280 К [6], для Na₂SO₄ T_D = 521 К, для NaNO₂ T_D = 333 К.

Поэтому мы можем считать, что в системах $T_{\rm D} > 300$ К и $v_m >$ 208 см⁻¹. При этом разность $v_i - v_j$ частот колебаний будет меньше, чем максимальная частота v_m фононного спектра системы и условие (4) окажется выполненным. Следовательно, диссипация колебательной энергии возможна ВМК Vi С возбуждением соответствующего ВМК последующим v_i И рождением решёточного фонона, так как разница в частотах ВМК попадает в область указанных достаточно высокой плотности состояний фононного спектра.

Нами исследованы три различные системы, и во всех случаях обнаружено уширение спектров в системе по сравнению с кристаллами. Это позволяет сделать вывод, что такое уширение является общим свойством кристаллов и их систем.

Таким образом, установлено, что имеют место факторы, способствующие увеличению скорости релаксации внутримолекулярных колебательных мод в бинарных твёрдых системах по сравнению с индивидуальными кристаллами. По нашему мнению, объяснение данному экспериментальному факту допустить наличие дополнительного найти, если можно механизма релаксации колебательно-возбужденных состояний в бинарных твёрдых системах. При реализации этого механизма возможен обмен колебательными квантами между различными молекулами или молекулярными ионами с близкими значениями внутримолекулярных колебаний. Такой неупругий частот межмолекулярный обмен должен сопровождаться «рождением» забирает фонона, который решёточного разницу между релаксирующего возбуждаемого энергиями И колебаний. Поэтому предлагаемый механизм релаксации актуален, когда

158

разность частот этих колебаний меньше, чем максимальная частота фононного спектра системы.

Авторы благодарят РФФИ (проект № 17-02-00920 а).

Литература

- 1. Гафуров М.М., Алиев А.Р. // Расплавы. 2000. № 2. С. 41-46.
- 2. Алиев А.Р., Гафуров М.М. // ЖФХ. 2001. Т. 75. № 3. С. 477-480.
- 3. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 359. № 3-4. P. 262-266.
- 4. Алиев З.А., Какагасанов М.Г., Алиев А.Р., Ахмедов И.Р. // Вестник ДГУ. 2015. Т. 30. № 6. С. 56-61.
- Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. // ФТТ. 2017. Т. 59. № 4. С. 736-740.
- 6. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Акаева А.И. // Вестник ДГУ (Естественные науки). 2017. № 2.

Abstract. The processes of molecular relaxation in binary systems NaNO₃ – NaClO₄, NaNO₃ – NaNO₂, Na₂CO₃ – Na₂SO₄ were studied by Raman spectroscopy methods. It is found that the relaxation time of the vibrations $v_1(A)$ of anions NO₃⁻ and CO₃²⁻ in the systems NaNO₃ – NaClO₄, NaNO₃ – NaNO₂, Na₂CO₃ – Na₂SO₄ is less than in NaNO₃, Na₂CO₃, respectively. It is shown that the increase in the relaxation rate is explained by the presence in the system of an additional relaxation mechanism for vibrationally excited states. This mechanism is associated with the excitation of the vibration of another anion (ClO₄⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻) and the "birth" of the lattice phonon. It is established that the condition for the realization of such a relaxation mechanism is that the frequency difference of these oscillations must correspond to the region of a sufficiently high density of states of the phonon spectrum.

Key words: molecular relaxation, binary systems, ionic crystals, Raman scattering, vibrational spectra.

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАНИЙ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ РОСТА МОНОКРИСТАЛЛОВ.

А.С. Мальцев

Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков им. А.К. Серова e-mail: asmaltsevua@yandex.ru

Экспериментально показано, ЧТО при кристаллизации полуметалла металлов свинца, олова, висмута, полупроводникового твердого раствора Bi₈₈Sb₁₂, эвтетического сплава свинца с сурьмой Pb₈₆Sb₁₄ граница между твердой и жидкой фазами находится в колебательном движении, параметры которого зависят от градиента температуры. Сделан вывод, что закономерности, характерные общие при направленной кристаллизации неорганических соединений, наблюдаются и при кристаллизации металлов, полуметаллов и полупроводников.

В работе [1] показано, что дефекты различной природы, кластеров, слоев, дефекты типа пар ИОНОВ, И другие микроразмерного уровня оказывают влияние на поведение коэффициента отражения электромагнитного излучения области минимума плазменного отражения свободных носителей заряда полуметалла висмута и бинарных полупроводниковых соединений висмута с сурьмой, легированных донорными и акцепторными примесями, что осложняет анализ механизмов формирования отраженного сигнала. Поэтому важно знать условия и особенности выращивания исследуемых кристаллов, кроме того обладающих и сильной анизотропией многих свойств. Целью настоящей работы и было изучение поведения фронта кристаллизации этих веществ, вблизи которого реализуются основные механизмы формирования кристалла [2].

Для выращивания монокристаллов применялся метод горизонтальной зонной перекристаллизации [3], который иногда называют способом Чалмерса или Капицы. При горизонтальном способе роста монокристалл растет в непосредственном контакте со стенками контейнера (обычно – стеклянная трубка). Первые

эксперименты были проведены с висмутом. Исходный висмут подвергался обезгаживанию в вакууме при нагревании выше температуры плавления и очистке от окислов путем пропускания расплава через капилляр. Далее слиток помещался в цилиндрическую ампулу из молибденового стекла диаметром до 20 мм и длиной до 20 см, имеющую специальный отросток, в который помещалась затравка.





Рис.1. А. Схема устройства для наблюдения фронта кристаллизации. 1ампула с висмутом; 2- щель для освещения и наблюдения в микроскоп; 3теплоизоляция; (4,6) – алюминиевые трубки; (5-7) – нагреватели.; Б. Оптическое устройство для наблюдения за свободной поверхностью расплава

Воздух из ампулы откачивался до давления $P = 10^{-5}$ мм рт. ст., и она герметически запаивалась. Поскольку висмут относится к аномальным веществам в отношении фазового перехода первого рода (удельный объем вещества в твердом состоянии больше удельного объема вещества в жидком состоянии) и при висмута кристаллизации происходит увеличение объема примерно на 3.3%, то количество материала подбиралось так, чтобы в горизонтальном положении расплавленный висмут заполнял ампулу до уровня ниже диаметрального сечения. Это термических способствовало снятию напряжений при кристаллизации висмута И предохраняло ампулы OT Изготовленная образом растрескивания. таким ампула изготовленное устройство помещалась В специально монокристаллов (Рис.1А), состоящее из двух выращивания алюминиевых толстостенных цилиндров 4 и 6 с независимым подогревом каждого (5 и 7). Токи в нагревателях подбирались так, чтобы в середине устройства устанавливалась температура плавления висмута (~ 270° C), сформировался плоский фронт кристаллизации, и граница твердой и жидкой фаз оказывалась в поле зрения микроскопа, являющегося частью установки монокристаллов, дополненной выращивания специальным оптическим устройством (Рис.1Б). Граница была видна очень благодаря аномальному поведению хорошо висмута В фазового перехода. Распределение температуры отношении вдоль оси ампулы определялось с помощью термопары, впаянной в ампулу с висмутом. Предполагалось, что при небольшом сдвиге ампулы к одному из концов устройства распределение температуры в ней по отношению к системе координат, жестко связанной с корпусом устройства, останется тем же, поэтому могла передвигаться ВДОЛЬ на небольшое термопара оси расстояние вправо и влево от центра устройства вместе с ампулой. По графикам распределения температуры вдоль оси ампулы при различных токах в нагревателях определялся усредненный для обеих фаз градиент температуры вблизи места плавления, который можно было менять примерно от 10 до 100 град./см. После начала кристаллизации температуру на фронте поддерживали постоянной так кристаллизации же. как И постоянный градиент температуры в расплаве..

Фронт кристаллизации наблюдался подобно тому, как это делалось в работе [4]. Установка для наблюдения границы раздела жидкой и



Рис. 2. Графики зависимости амплитуды колебаний фронта кристаллизации от времени при уменьшении градиента температуры (град/см.): а – 100; б – 80; в – 60

твердых фаз позволяла непосредственно получать изображение поверхности расплава с помощью цифрового фотоаппарата и видеокамеры. По этим изображениям, используя технические характеристики режимов съемки были построены графики зависимости смещения фронта кристаллизации от времени (Рис.2 и 3).



Рис. 3.Графики зависимости амплитуды колебаний фронта кристаллизации от времени при увеличении градиента температуры (град./см.): е- 60; ж– 80; 3– 100

На рис. 2 представлены графики колебаний фронта кристаллизации при последовательном уменьшении градиента температур (а, б,в), а на рис.3-при увеличении градиента температуры (е, ж, з).

Из рисунков видно, что:

1. При уменьшении градиента температуры существует два вида колебаний: макроколебания (период достигает 15 сек., амплитуда до 100 мк.) и миниколебания (период около 3 сек., а амплитуда около 15 мк.).

2. Период и амплитуда и макро колебаний и мини колебаний зависят от установившегося на фронте кристаллизации градиента температуры.

3. При градиентах температуры, меньших 40 - 60 град./см., колебаний нет, фронт кристаллизации устойчив.

4. При градиентах, больших 40 - 60 град./см., граница между твердой и жидкой фазами вновь приходит в колебательное движение, причем при больших градиентах температуры характер движения усложняется, а амплитуда колебаний растет.

5. Колебания фронта кристаллизации очень устойчивы и могут наблюдаться часами.

Следует отметить, что наблюдаемое явление воспроизводимо, так как эксперимент повторялся несколько раз с новыми ампулами висмута. На поведение границы заметно не сказывается ни изменение диаметра ампулы, ни искусственно создаваемая слабая вибрация печи.

Во второй серии экспериментов было установлено, что такого же характера колебания границы фаз наблюдались и при росте кристаллов свинца (температура плавления ~ $327 \, ^{\circ}C$) и олова (температура плавления ~ $232 \, ^{\circ}C$) и бинарного полупроводникового твердого раствора $Bi_{88}Sb_{12}$ (температура плавления ~ $275 \, 0^{\circ}C$),

эвтетического сплава свинца с сурьмой Pb₈₆Sb₁₄ (температура плавления эвтетики ~ 240[°]C). Период и амплитуда колебаний были того же порядка, что и в случае с висмутом

Можно попытаться объяснить возникновение фронта кристаллизации взаимодействием основного теплового потока в слитке Q, создаваемого за счет искусственно поддерживаемого в печи градиента температуры и добавочного теплового потока ΔQ , создаваемого периодическим затвердеванием И плавлением небольшого участка висмута. А именно, тепловой поток, идущий образца, можно рассматривать как сумму тепловых ВДОЛЬ потоков $Q + \Delta Q$, а распределение температуры вдоль образца – как сумму T(x,t) и $\Delta T(x,t)$, где T(x,t) обозначает распределение температуры без учета влияния ΔQ , а $\Delta T(x,t)$ - изменение температуры, создаваемое потоком ΔQ . Из распределения температуры вдоль слитка висмута можно найти и максимальный добавочный градиент температуры [$\Delta(\Delta T)$]/ Δx , создаваемый в результате затвердевания участка ширины Δx . Для $\Delta x=14$ мк он оказывается равным 1.1 град./см. Для случая плавления участка висмута шириной Δx расчеты остаются теми же, следует только Итак, изменить знак. оказалось, что добавочный градиент температуры порядка меньше градиента почти на два искусственно поддерживаемого нагревателями. температуры, Таково же порядка и соотношение между тепловыми потоками Q и ΔQ. Поэтому объяснение колебаний на фронте кристаллизации взаимодействием ЭТИХ тепловых потоков оказывается не правдоподобным.

Второе возможное объяснение колебания границы фаз предположении, возникающее основывается на ЧТО при затвердевании тепло накапливается и через некоторое время приводит к плавлению, после чего процесс повторяется. Однако, можно показать, ЧТО ИЗ всего тепла, выделенного при затвердевании в рассматриваемом участке шириной $\Delta x=14$ мк остается порядка 0.2 %. Остальное тепло безвозвратно уходит из участка ∆х.

Третье возможное объяснение можно попытаться дать на основе теории концентрационного переохлаждения Чалмерса [3]. Если кристалл растет из расплава и если граница твердой и жидкой фаз монотонно движется вперед, то при ЭТОМ концентрация примесей в жидкой в непосредственной близости кристаллизации расти, фронта может температура OT a затвердевания снижается. Скорость роста кристалла начинает отставать от скорости его движения по отношению к полю температуры, на некотором расстоянии фронта И OT кристаллизации наступает переохлаждение расплава. Это в свою очередь приводит к скачкообразному росту кристалла и захвату примеси твердой фазой, после чего фронт кристаллизации снова движется медленно и снова происходит очистка от примеси и т.д. Однако, если теперь мы остановим фронт кристаллизации около некоторого положения равновесия, то концентрация примеси вблизи фронта кристаллизации может, благодаря диффузии, только убывать. Даже если предположить диффузию из твердой фазы в жидкую, все же она не сможет увеличить концентрацию примеси в жидкой фазе вблизи границы фаз, так как в жидкости происходит быстро. Таким образом, диффузия механизм. объясняющий скачкообразное движение при росте кристалла, перестает действовать при остановке роста, и такое объяснение колебаний фронта фаз отпадает.

Наблюдаемый эффект можно связать с тем, ЧТО при градиента увеличении температуры растет скорость некоторый конвекционных потоков, И В момент времени вблизи фронта жидкости кристаллизации движение ИЗ турбулентное ламинарного переходит (турбулентная В диффузия). При этом постоянный подвод тепла к фронту кристаллизации сменяется переменным, в расплаве возникают

165

пульсации что и приводит к колебанию границы раздела фаз. Эта особенностями объясняется механизма возможность взаимодействия между кристаллом и раствором в процессе его роста [5]. К фронту кристаллизации примыкает пограничный слой (ПС) раствора около кристалла, на который оказывают влияние пространственно-временные изменения окружающего Пограничный раствора. кристалл слой является системой, которая, в общем случае, самоорганизующейся взаимосвязанных слоев: динамического состоит ИЗ $\delta_{\rm V}$ пограничного слоя (ДПС), концентрационного $\delta_{\rm C}$ пограничного слоя (КПС), температурного δ_{T} пограничного $(T\Pi C),$ адсорбционного δ_А пограничного слоя (АПС). В работах [5,6] и [7] на основе теории самоорганизации неравновесных процессов (ТСНП) [8] показано, что при росте кристалла динамической прежде неравновесной системой является всего (расплава) концентрационный слой (КПС) раствора около кристалла, в котором в результате взаимосвязанных процессов диффузии и взаимной диффузии изменяются концентрации основного компонента и примесей. В ходе этих процессов определяющую роль играет обратная связь, которая состоит во влиянии окружающей растущий кристалл среды (в нашем случае, расплава) на рост кристалла и в обратном влиянии растущего кристалла на поглощение частиц из среды.

Результаты численного решения уравнений, неустойчивых соответствующих областям устойчивых И равновесия текущего процессов массопереноса состояний компонентов сквозь КПС, показывают, что существует три режима процесса массопереноса: устойчивый узел, устойчивый фокус и центр. В случае кинетики массопереноса в режимах устойчивого фокуса и центра захват примесей растущей гранью происходит в автоколебательном режиме, что дает оно из объяснений микрозональности кристалллов [6]. Кроме того, в соответствии с энергетической теорией устойчивости, случайные флуктуационные отклонения параметров ДПС должны нарастать, что приводит к потере устойчивости ламинарного конвективного движения раствора в ДПС, перехода его в турбулентный режим, т.е., к когерентному поведению строительных частиц в ПС. С точки зрения ТСНП переход от ламинарного движения К

166

турбулентности является процессом самоорганизации. Часть энергии системы, которая в ламинарном течении находилась в тепловом движении молекул, переходит в макроскопическое организованное движение. При этом постоянный подвод тепла сменяется переменным, что и приводит границу раздела фаз в колебательное движение.

Результаты экспериментов и исследований, представленные в настоящей работе и предыдущих [5,6,7] и других авторов по различной природы выращиванию кристаллов [3,9,10],общие закономерности, показывают, что отмеченные при кристаллизации неорганических направленной соединений, наблюдаются и при кристаллизации полуметаллов и металлов и полупроводников.

Выполненные исследования открывают новые возможности управления ростом кристаллов и иллюстрируют плодотворность подхода, сочетающего методы наблюдения и лабораторных экспериментов при анализе таких сложных комплексных процессов, как выращивание монокристаллов. В связи с этим целесообразными являются дополнительные экспериментальные исследования при точном контроле условий роста и соотносимых с ними свойств монокристаллов, а так же теоретический анализ влияния колебаний фронта кристаллизации на формирование физических свойств кристаллов, определяющие его оптические свойства, например, на вхождение примесей в растущие из расплава кристаллы.

Литература:

1. А.С. Мальцев, В.А. Петровский, С.А. Трошев, А.Е. Сухарев. Исследование особенностей тонкой структуры кристаллов методом плазменного отражения. ДАН, Т. 387, № 3, С. 321-325.

2. В.А. Кизель. Отражение света. М., «Наука», 1973, 351 с.

3. Б. Чалмерс. Теория затвердевания. М., «Металлургия», 1968, 288 с.

4. Г.В. Комаров, А.Р. Регель. ПТЭ, № 2, с. 160, 1961.

5. В.А. Петровский, С.А. Трошев, А.С. Мальцев. Процессы самоорганизации в кристаллообразующей системе. ДАН, 2001, Т. 376, № 4, с.528-531.

6. В.А. Петровский, С.А. Трошев, А. С. Мальцев. Самоорганизация в кристаллообразующей системе. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования., 2002, № 6, с. 90-99.

7. А.С. Мальцев. Изучение особенностей механизмов кристаллогенезиса. Материалы XVII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 18-24 сентября 2011 г, с.260.

8. П. Гленсдорф, И. Пригожин. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций., М.: Наука, 1973, 280 с.

9. А.Н. Киргинцев, Л.И. Исаенко, Л.И. Исаенко В.А. Распредиление примеси при направленной кристаллизации., Новосибирск, «Наука», 1977, 256 с.

10. В.А. Петровский, С.А. Трошев, М.Ф. Щанов. Взаимодействие кристалла и среды. Сыктывкар, 1992, 328 с.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСТИМУЛИРОВАННОЙ МИГРАЦИИ ИОНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГЛУБЛЕННЫХ ВОЛНОВОДОВ В СТЕКЛАХ

Э.В. Аракелян, А.В. Бусыгин, В.А. Никитин, В.А. Филиппов

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Интегрально-оптические волноводные волноводы И структуры находят широкое применение в волоконно-оптической изготовлении интегрально-оптических СВЯЗИ, a также при При наибольшее датчиков физических величин. ЭТОМ распространение получила методика изготовления микрооптических пассивных элементов в стеклах, основанная на низкотемпературном ИОННОМ обмене В расплавах солей, позволяющая получать микрооптические элементы с малыми потерями.

Применение внешнего электрического поля в процессе ионного обмена позволяет значительно увеличить скорость внедрения ионов из расплава соли в стеклянную подложку, сокращая время изготовления интегрально-оптического элемента [1].

Применение внешнего электрического поля, стимулирующего миграцию ионов в стекло, позволяет управлять формой поперечного сечения создаваемых волноводов. Кроме электростимулированная миграция ИОНОВ позволяет τογο, существенно расширить диапазон характеристик формируемых Так, например, при помощи волноводов. стимулирующего электрического поля можно получать волноводы С максимальным изменением показателя преломления для данного стекла, большой глубиной волноводного слоя и ступенчатым изменением показателя преломления [2].

Электростимулированная миграция ионов в стеклянные подложки из расплава соли позволяет получать заглубленные симметричные волноводы и волноводные структуры.

Интегрально-оптические волноводы изготавливались в стекле от фотопластин размером 30×30×1,25 мм методом

электростимулированной миграции ионов. Очистка подложек осуществлялась в два этапа: обезжиривание в ацетоне и обработка поверхности тлеющим разрядом под колпаком вакуумной установки «Альфа-Н1» непосредственно перед нанесением маскирующего покрытия в течение десяти минут. По окончании очистки вакуум в камере увеличивался до 10⁻⁵–10⁻⁶ мм. рт. ст. и производилось термическое испарение алюминия.

Таким образом, на одну из сторон стеклянной пластинки маскирующее покрытие В виде тонкого наносилось слоя алюминия толщиной 0,3 – 0,6 мкм. В маскирующем слое алюминия с помощью фотолитографии вытравливались полосы длиной 30 мм и шириной 100 и 20 мкм. Для этого на напыленный алюминиевый маскирующий слой методом центрифугирования наносилась тонкая пленка позитивного фоторезиста ФП-383, которая затем сушилась в сушильном шкафу при температуре 90 этого высушенные образцы °C в течение 15 мин. После фотошаблон соответствующий через экспонировались ультрафиолетовым излучением в течение 120 секунд. После окончания экспонирования проводилось проявление фоторезиста алюминиевого маскирующего слоя. Поскольку травление И металлом, подлежащим травлению, являлся алюминий, который щелочей, операция проявления травится В растворах то травления алюминия были совмещены. Они фоторезиста И проводились в 0,5 % растворе КОН. Остатки фоторезиста смывались с поверхности алюминиевой пленки ацетоном.

противоположную сторону Ha стеклянной пластинки методом термического напыления наносился алюминиевый слой толщиной 0,6 мкм, выполнявший роль катода при создании интегрально-оптических канальных волноводов методом электростимулированной миграции ИОНОВ В стеклянную подложку из расплава солей.

Схема проведения электростимулированной миграции ионов представлена на рис. 1.

Электростимулированная миграция ионов проводилась из расплава солей AgNO₃ +NaNO₃ взятых в молярном соотношении 1:200, при температуре расплава 230 °C, при стимулирующем напряжении 30 B, в течение 25 мин.

В результате в стеклянной подложке были сформированы канальные волноводы, внешний вид поперечного сечения и геометрические размеры которых представлены на рис. 2.



Рис. 1. Схема проведения электростимулированной миграции ионов



Рис. 2. Внешний вид поперечного сечения и геометрические размеры сформированных канальных волноводов

Заглубление полученных интегрально-оптических подложку волноводов стеклянную осуществлялось R электростимулированной миграцией ионов Na⁺ из расплава соли NaNO₃. Для этого маскирующий алюминиевый слой удалялся с поверхности стеклянной подложки, a сама подложка С тонкопленочным катодом приводилась в соприкосновение с NaNO₃. проводилось Заглубление расплавом соли при температуре расплава 380 °С, стимулирующем напряжении 90 В и времени процесса 10 мин. Приложение стимулирующего напряжения такое же, как и на рис. 1.

Внешний вид поперечного сечения заглубленных интегрально-оптических волноводов представлены на рис. 3.

Распределение интенсивности оптического излучения, распространявшегося в канальном интегрально-оптическом волноводе шириной 147 мкм до и после заглубления в стеклянную подложку представлено на рис. 4.



Рис. 3. Внешний вид поперечного сечения заглубленных интегрально-оптических волноводов



Рис. 4. Распределение интенсивности оптического излучения, распространявшегося в канальном интегрально-оптическом волноводе шириной 147 мкм до и после заглубления в стеклянную подложку

Как видно из рис. 3 и рис. 4, оптическое излучение, заглубленном распространяющееся В волноводе распространяется внутри стеклянной подложки и не касается ее волновод, полученный через поверхности, отверстие a В маскирующем алюминиевом слое шириной 20 МКМ при заглублении приобретает почти круглую форму поперечного сечения.

Литература

- 1. Никитин В. А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике / В. А. Никитин, Н. А. Яковенко. Краснодар, Из-во КубГУ, 2013. 245 с.
- 2. Аракелян Э. В. Создание элементов микрооптики в стеклах методом электростимулированной миграции ионов / Э. В. Аракелян, А. В. Бусыгин, В. А. Никитин, В. А. Филиппов // Современные проблемы физики, биофизики и ин-

фокоммуникационных технологий. Коллективная монография. Выпуск 5. - Краснодар: ЦНТИ, 2016. С. 38 - 47.

Abstract. Describes the process of fabrication of buried waveguides in glass with application of electrically stimulated migration of ions. Presents optimal parameters and conditions for the manufacture of this type of waveguides.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ БРОМИДА МЕДИ(II) С 3-АМИНО-4-ЭТОКСИКАРБОНИЛПИРАЗОЛОМ

<u>А.С. Берёзин</u>, В.А. Надолинный, Л.Г. Лавренова, А.Д. Иванова, А.А. Рядун

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3 berezin@niic.nsc.ru

Направленный синтез соединений с заранее заданными функциональными свойствами является одним из наиболее развиваемых направлений в современной координационной химии. Одномерные полимеры представляют интерес с точки зрения решения фундаментальных проблем (в качестве спиновых моделей для спинтроники) и практического использования, поскольку полимеры играют важную роль в повседневной жизни. Следует отметить, что физические и химические свойства полимеров строго зависят от размера или длины полимерной цепи, типа и геометрии связывающих групп. Особо стоит отметить, что одним из ключевых факторов в магнитных обменных взаимодействиях как внутри полимерной цепочки, так и между ними, является наличие в структуре молекул сольватов. Известно, что сольваты влияют на внутри- и межмолекулярные взаимодействия играют И, поэтому, важную роль В формировании молекул кристаллической И структуры соединений. Сольваты, которые являются не структурообразующими молекулами, могут быть удалены из системы, например, нагревом и вакуумированием, или, наоборот, привнесены, например, при насыщении парами. Таким образом, свойства соединений сильно зависят от метода синтеза, от выбора растворителей и последующего влияния среды.

В работе исследованы комплексы бромида меди(II) с 3амино-4-этоксикарбонилпиразолом. В зависимости от наличия молекул воды в растворе этанола при синтезе или перекристаллизации получается по меньшей мере четыре различных по структуре комплекса: безводный полимерный комплекс $[CuL_2Br_2]_{\infty}$, моногидратный полимерный комплекс $\{[CuL_4Br]Br \cdot H_2O\}_{\infty}$, и два полиморфных дигидратных комплекса $[CuL_4Br_2] \cdot 2H_2O$. Определены условия синтеза каждой из структур (при разных молярных соотношениях CuBr₂:L и EtOH/H₂O).

Спектр ЭПР комплекса $[CuL_2Br_2]_{\infty}$ (Рис. 1) представляет собой одиночную линию с g=2.155(5) и шириной $\Delta H_{пик-пик}=83$ мТ при 300K, которая уменьшается до 72 мТ при 77K. Величина обменного взаимодействия между ионами меди составляет J=-16 см⁻¹, указывая на антиферромагнитный характер магнитного упорядочения. Однако, большая ширина линии в спектре ЭПР, как и в случае соли CuBr₂, указывает на наличие более сложных обменных механизмов, таких как, например, фрустрация (по аналогии с CuBr₂).

Для полимерного комплекса { $[CuL_4Br]Br \cdot H_2O$ }_∞ обменное взаимодействие между ионами меди практически отсутствует. Спектр ЭПР характеризуется аксиальным *g*-тензором $g_{\parallel}=2.29(1)$, $g_{\perp}=2.067(2)$ с неразрешенной СТС от иона меди. Понижение температуры до 77К приводит к уширению компоненты g_{\parallel} и сужению компоненты g_{\perp} (Рис. 2).

Спектры ЭПР полиморфных комплексов $[CuL_4Br_2] \cdot 2H_2O$ характеризуется аксиальным *g*-тензором $g_{\parallel}=2.295(5)$, $g_{\perp}=2.064(2)$ с константой СТС А \parallel (Cu)=18.3 мТ, что указывает на отсутствие обменных механизмов между ионами меди.



Рис. 1. Спектр ЭПР в Х-диапазоне поликристаллического комплекса [CuL₂Br₂]_∞ при 300К. В качестве эталона использован ДФПГ



Рис. 2. Спектр ЭПР в X-диапазоне поликристаллического комплекса $\{[CuL_4Br]Br \cdot H_2O\}_{\infty}$ a-300K; b-77K

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-00878).

Abstract. The influence of water on the polynuclear $[CuL_2Br_2]_{\infty}$ copper bromide compound with 3-amino-4-ethoxycarbonylpyrazole is investigated. The abundance of water in solution results in the formation of three new complexes with drastically different coordination units - polynuclear $\{[CuL_4Br]Br \cdot H_2O\}_{\infty}$ and two polymorphs $[CuL_4Br_2] \cdot 2H_2O$. The crystal structure is determined. The $\{[CuL_4Br]Br \cdot H_2O\}_{\infty}$ complex has a weak superexchange interaction between copper ions through bromide ions. The $[CuL_4Br_2] \cdot 2H_2O$ complexes have not exchange interaction.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПЕРЕНОСА ПРОТОНА В КОМПЛЕКСЕ ХЛОРИДА ЦИНКА(II) С 2-(6-(3,5-ДИМЕТИЛ-1*Н*-ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)ПИРИМИДИН-4-ИЛ)ФЕНОЛОМ

<u>А.С. Берёзин</u>¹, К.А. Виноградова¹, В.А. Надолинный¹, В.П. Кривопалов², Е.В. Николаенкова², М.Б. Бушуев¹

 ¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3
² Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Россия 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 9 berezin@niic.nsc.ru

Исследование фотопереноса протона является актуальным направлением в науке в связи с появлением новых методов и подходов исследований: как экспериментальных (фемто-И пикосекундные лазеры), теоретических (квантовотак И расчёты). Eщë химические ОДНИМ фактором, который актуальность обеспечивает данного направления, является практическое применение таких систем, в качестве, например, фотостабилизаторов, сенсоров ИОНОВ металлов, оптических флуоресцентных переключателей, измерения зондов ДЛЯ трансмембранного потенциала в клеточных мембранах [1, 2]. В органической молекуле при поглощении света и переходе в возбужденное состояние происходит перераспределение электронной плотности. Например, в молекулах с гетероатомами происходит изменение распределения Ν И 0 плотности неподеленной электронной пары у гетероатома, вследствие чего может происходить перенос протона (в ОН-кислотах с О-Н... N связью). При этом константы скорости фотопереноса протона в веществе могут составлять порядка 1014-1011 с-1, что примерно соответствует времени колебаний протона. Наличие других процессов, сопоставимых скорости, ПО приводит К одновременному протеканию конкурирующих, сложных, процессов, интеркомбинационная например, таких как, конверсия.

В настоящее время чрезвычайно актуальны работы в области «зеленой химии», в которых особое внимание уделяется лигандов природного происхождения использованию И ИХ координационных производных при синтезе соединений. Лиганды, полученные на основе пиримидина, являющимся природным люминесцирующим гетероциклом, представляют перспективный класс ДЛЯ синтеза малотоксичных соединений. Например, люминесцирующих комплексных различные пиразолпиримидины используется в фармацевтике. пиразолпиримидинов Использование С внутримолекулярным фотопереносом протона позволит количественно исследовать процессы, протекающие различные организмах В живых (флуоресцентные методы анализа биосистем).

В данной работе были исследованы новые соединения -2-(6-(3,5-диметил-1Н-пиразол-1-ил-пиримидин)4лиганд ил)фенол и комплекс хлорида цинка(II) на его основе. С помощью метода фотолюминесценции и квантово-химических расчётов показано наличие внутримолекулярного фотопереноса возбужденном состоянии протона В И термически активированной замедленной флуоресценции (ТАЗФ) типа Е как в лиганде, так и в комплексе (Рис. 1). Определены триплетбарьеры и предложены механизмы синглетные релаксации возбужденного приводящие состояния, проявлению К наблюдаемых особенностей фотолюминесценции.



Рис. 1. Температурная зависимость спектров послесвечения фотолюминесценции комплекса после импульса 100 мкс (слева) и отношения интегральных интенсивностей ТАЗФ и фосфоресценции (565нм/640нм) (справа) комплекса [ZnL³Cl₂] при возбуждении λ=470 нм

Литература

1. М. Н. Химич. Динамика внутримолекулярного фотопереноса протона в аминофенилбензоксазинонах, бензазолиламинохинолинах и производных антраниловой кислоты: дисс. ... канд. хим. наук: Москва, 2015.

2. A. P. Demchenko // FEBS Letters. 580, 2951–2957 (2006).

Abstract. Novel organic and organometallic compounds exhibiting excited-state intramolecular proton-transfer and thermally activated delayed fluorescence are investigated. The triplet-singlet barriers are determined and the mechanisms of excited state relaxation are discussed for both compounds.

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР InAlGaPAs/GaAs

<u>А.Е. Казакова¹</u>, М.Л. Лунина²

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 ^{*}E-mail: kazakovaalena92@gmail.com

Использование изопараметрических гетероструктур InAlGaPAs/GaAs позволяет независимо регулировать период ширину запрещенной коэффициент решетки, зоны И термического расширения (КТР). Что открывает принципиально новые перспективы для создания оптоэлектронных устройств и основе. Применение гетероструктур приборов на ИХ В оптоэлектронике представляет повышенное требование к их кристаллическому составу [1-3].

получения Известна технология изопараметрических InAlGaPAs/GaAs гетероструктур методом зонной перекристаллизации градиентом температуры (ЗПГТ). Данный экономичен, из-за небольшого расхода исходных метол материалов и неоднократного использования расплава [4].

Целью настоящей работы является выращивание и исследование свойств гетероструктур InAlGaPAs/GaAs.

В изопараметрических гетероструктурах InAlGaPAs/GaAs изопериодические линии резко смещаются в область больших концентраций фосфора при незначительном увеличении концентрации индия (x) (рис. 1). В следствии чего появляются трудности выращивания таких гетероструктур методом ЗПГТ, связанные с малым содержанием фосфора, который необходим для согласования параметров решеток эпитаксиального слоя и подложки GaAs (линия, соответствующая $x=10^{-5}$) [5].

Подпитка в жидкую фазу сильно сегрегирующих компонентов (Р и Al) необходима для возможности варьирования
состава твердой фазы. Из рис.1. видно, что ширина запрещенной зоны E_g (пунктирные линии) значительно возрастает с увеличением у для данного x.



Рис. 1. Концентрационные зависимости: изопериодических линий (сплошные), ширины запрещенной зоны (пунктир), значение параметра *х* указаны на кривых, точками обозначены экспериментальные данные

Ширина запрещенной зоны подложки GaAs всегда меньше ширины запрещенной зоны твердого раствора InAlGaPAs причем одному и тому же значению соответствует большое количество изопериодных составов. Твердому раствору InAlGaPAs присуще наличие прямых и непрямых переходов, тип которых определяется составом [4].

Изопараметрические гетероструктуры InAlGaPAs/GaAs выращивали методом ЗПГТ. В качестве подложек были выбраны монокристаллические пластины GaAs как не легированные (АГЧ), так и легированные Si до концентрации $n=1-5\cdot10^{18}$ см⁻³ (*n*типа) и Zn (*p*-типа) до концентрации $(1-8)\cdot10^{18}$ см⁻³. Толщина монокристаллической подложки после обработки в травителях: HCl:CrO₃=3:1 или H₂SO₄: H₂O₂: H₂O=3:1:1 составляла 400-450 мкм. Для процесса ЗПГТ характерно использование подпитки InP, GaP, GaAs при выращивании тонких (менее 10 мкм) слоев. При выращивании толстых (более 10 мкм) растворов InAlGaPAs использовалась подпитка из поликристаллов InAlPAs [4, 5].

Люминесцентные свойства полученных гетероструктур InAlGaPAs/GaAs удобно анализировать сравнивая

пятикомпонентные структуры с бинарными соединениями (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость интенсивности фотолюминесценции твердых растворов соединений A³B⁵ от состава (ширины запрещенной зоны материалов): 1- р - GaAs, 2- р - AlGaAs, 3-р – AlGaPAs, 4- р-InAlGaPAs/GaAs

Интенсивность излучения трехкомпонентного твердого раствора AlGaAs в области «прямых» переходов практически постоянна, причем увеличение содержания AlAs в данном растворе приводит к стремительному падению интенсивности излучательной рекомбинации.

излучательной Повысить интенсивность рекомбинации используя четырехкомпонентные можно твердые растворы. Повышение интенсивности связанно С уменьшением решеток твердого раствора несоответствия параметров И Эффективность фотолюминесценции [6]. подложки четырехкомпонентных эпитаксиальных AlGaPAs слоев практически не зависит от состава во всем диапазоне составов Дальнейшее раствора. увеличение твердого количества компонентов в твердом растворе до пяти позволяет получать строго изопериодические и изоэкспандные гетероструктуры и сводит к минимуму дефектность на гетерогранице, что в свою очередь повышает эффективность излучательной рекомбинации люминесцентне характеристики улучшает таких И гетероструктур. Также в пятикомпонентных твердых растворах $In_xAl_yGa_{1-x-y}P_zAs_{1-z}/GaAs$ варьировании при состава интенсивность фотолюминесценции существенно не меняется, если не происходит изменение зонной структуры твердого раствора [7-9].

Методом ЗПГТ могут быть получены контролируемые по совершенству толщине, составу И структурному многокомпонентные изопараметрические гетероструктуры InAlGaPAs/GaAs. Для получения однородного распределения ПО толщине используется компонентов слоя перекристаллизуемый источник InAlPAs.

Изопараметрические гетероструктуры InAlGaPAs/GaAs предпочтительны для высокоэффективных приборов основанных на излучательной рекомбинации, так как имеют более высокое структурное совершенство и более широкий спектральный диапазон в сравнение с бинарными соединениями.

Работа выполнена в рамках госзадания грант №16.4757.2017/8.9 а также при финансовой поддержки РФФИ в рамках научного проекта 17-08-01 206 А.

Литература

1. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин. Пятикомпонентные твердые растворы соединений (новые материалы оптоэлектроники). (Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ, 1992) с. 193.

2. В.В. Кузнецов, Л.С. Лунин, В.И. Ратушный. Гетероструктуры на основе четверных и пятерных твердых растворов соединений. (Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ, 2003) с. 376.

3. Zh.I. Alferov, V.M. Andreev. V.D. Rumyantsev. In: *Concentrator Photovoltaic*, ed. by A. Luque and V. Andreev [Springer Ser. In Optical Sciences, 130, 25 (2007)].

4. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, В.П. Попов. Зонная перекристаллизация градиентом температуры полупроводниковых материалов. (М., Изд-во Металлургия, 1987) с. 232.

5. Л.С. A.B. Д.Л. Лунин, Благин, Алфимова. Физика градиентной эпитаксии многокомпонентных полупроводниковых гетероструктур. (Ростов-на-Дону, Изд-во СКНЦ ВШ, 2008) с. 212. В.Н. Лозовский, Л.С. Лунин, Т.А. Аскарян. О согласовании 6. кристаллической решетки коэффициентов параметров И

термического расширения в пятикомпонентных гетероструктурах на основе соединений А³В⁵. Изв. вузов. Физика, 1, 59 (1989).

7. S. Mukai, H. Jajima, S. Janagisawa, N. Kutsuwada. Liquid phase epitaxial growth of AlGaInPAs lattice matched to GaAs. Appl. Phys. Lett., 44(9), 904 (1984).

8. A. Rogalski. Opt.-Electron, 16(4), 458 (2008).

9. .A. Wang, H.K. Choi, S.L. Ransom. Appl. Phys., 75(9), 1305 (1999).

Abstract. This paper presents results of the growing of InAlGaPAs / GaAs heterostructure. The luminescent properties of InAlGaPAs / GaAs heterostructures were investigated.

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ РАСПРЕДЕЛЕНИИ МОЛЕКУЛ ПО СКОРОСТЯМ ДЕЗАКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЙ

М.И. Дерябин, Н.В. Жданова, А.В. Авдеев

Северо-Кавказский Федеральный университет, Россия, 355009, ул. Пушкина, 1, e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru

В фотофизических процессов исследованиях В конденсированных молекулярных средах широко используются, наряду со спектральными, кинетические методы. Изучение закономерностей затухания люминесценции позволяет оценить влияние различных факторов на деградацию возбужденных Дезактивация возбуждений состояний молекул. может происходить как за счет излучательных, так и безызлучательных переходов. Выражение для константы скорости такого процесса имеет вид:

$$k = k_r + k_{nr},\tag{1}$$

где k_r и k_{nr} – константа скорости излучательной и безызлучательной дезактивации.

Если воздействие внешних факторов одинаково на k_r или k_{nr} для всех молекул, то затухание люминесценции происходит по экспоненте

$$I = I_0 \cdot \exp(-k \cdot t), \tag{2}$$

где I_0 – начальная интенсивность люминесценции. Влияние внешних факторов в этом случае будет приводить к изменению скорости затухания, с сохранением экспоненциального закона затухания.

Если же влияние внешних факторов различно на k, то наряду с изменением скорости затухания, будет изменяться и его характер. Затухание люминесценции становится неэкспоненциальным. Математическая модель такой кинетики затухания люминесценции имеет вид [1]

$$dI = I_0 \cdot f(k) \cdot \exp(-k \cdot t) dk.$$
(3)

Здесь f(k) функция распределения молекул по k, имеющая смысл плотности вероятности и поэтому нормирована на единицу

$$\int_{0}^{\infty} f(k)dk = 1.$$
 (4)

Нахождение функции f(k) задача достаточно сложная, а иногда и неразрешимая. В [1, 2] показано, что функцию f(k)В исследованиях кинетики можно заменить на прямоугольную. Это упрощает интегрирование (3) и не вносит существенной ошибки в конечный результат. Однако в [1, 2] не рассматривается изменение вероятности какого перехода – излучательного или безызлучательного – влияет на статистическое распределение молекул по k. В настоящей работе получены приближенные формулы кинетики люминесценции для распределения молекул по константам скоростей излучательной и безызлучательной дезактивации возбуждений, которые указывают на различный характер ее временной зависимости для этих двух распределений. Выявленное различие использовано для установления причины отклонения от экспоненциального закона и более быстрого затухания сенсибилизированной фосфоресценции нафталина и дифенила в н.-парафиновых матрицах при 77 К при наличии у донора энергии тяжелых атомов.

Для распада триплетных возбуждений получено выражение

$$n_T(t) = \frac{n_T(0) \cdot \left[\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)\right]}{t(k_2 - k_1)}.$$
(5)

Выражение (5) справедливо и для распределения по k_r , и по k_{nr} . Если распределение по k обусловлено статистическим разбросом молекул по k_{nr} , то интенсивность люминесценции изменяется также как и $n_T(t)$

$$I(t) = \frac{I(0) \cdot [\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t)]}{t(k_2 - k_1)}.$$
 (6)

Для распределения по k, обусловленного статистическим разбросом молекул по k_r , получена иная зависимость, а именно

$$I(t) = \frac{2I(0) \cdot \left[\exp(-k_1 \cdot t)(1 + k_{1r}t) - \exp(-k_2 \cdot t)(1 + k_{2r}t)\right]}{t^2 \left(k_{2r}^2 - k_{1r}^2\right)}.$$
 (7)

Различие в зависимостях кинетики затухания люминесценции при наличии статистического распределения молекул по k_{nr} и k_r мы использовали для установления причины увеличения скорости затухания сенсибилизированной фосфоресценции молекул нафталина и дифенила в н.-парафиновых матрицах при 77 К при наличии у донора тяжелых атомов.

На рисунке 1 в полулогарифмическом масштабе приведены обычной сенсибилизированной кривые затухания И фосфоресценции нафталина (кривая 2 – донор бензофенон, кривая 3 – донор 2,7-дибромдифениленсульфид). Обычная фосфоресценция затухает по экспоненте с характерным временем $\tau = 2,35 c$. Сенсибилизированная фосфоресценция, когда донором является бензофенон, затухает немного быстрее по закону близкому к экспоненциальному. При наличии у донора тяжелых атомов (атомов брома) затухание происходит намного быстрее, а его характер заметно отклоняется от экспоненциального, что указывает существенного разброса на наличие молекул нафталина по k.



Рис. 1. Затухание обычной (1) и сенсибилизированной фосфоресценции нафталина (2 – донор бензофенон, 3 – донор 2,7- дибромдифениленсульфид)



Рис. 2. Затухание СФ нафталина (донор 2,7дибромдифениленсульфид) сплошная линия – теоретическая кривая рассчитанная по (6)

Нами было получено хорошее совпадение экспериментальных значений с теоретической кривой, рассчитанной по формуле (6) (рис. 2), тогда как расхождение экспериментальных и теоретических значений рассчитанных по формуле (7) в лучшем случае отличались минимум на 20 %.

Аналогичный результат был получен и для сенсибилизированной фосфоресценции дифенила при 77 К в н.-гексане, когда донором был 2,7-дибромдифениленсульфид (рис. 3).



Рис. 3. Затухание обычной (1) и сенсибилизированной (2) фосфоресценции дифенила (донор 2,7-дибромдифениленсульфид)

Таким образом, полученные нами приближенные формулы кинетики затухания при наличии статистического распределения молекул по константе скорости дезактивации их возбуждений позволяют установить за счет влияния внешних факторов на k_r или k_{nr} происходит ее изменение.

Литература

1. Т.В. Желудкова, О.И. Куликова. Математическое моделирование 20 (2008), 121 – 126.

2. М.И. Дерябин, О.И. Куликова, Т.В. Желудкова Оптика и спектроскопия. 107 (2007), 768 – 771.

Abstract. Approximate formulas of luminescence decay kinetics under the conditions of distribution of molecules over de-excitation rate constants have been obtained. It is shown that the decay function has different form in cases of distribution of molecules over rate constants of radiative or non-radiative deexcitations. Causes of influence of heavy atoms of donor on decay kinetics of acceptor sensitized phosphorescence in rigid solutions of organic molecules have been determinate.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА Y_{3-x}Er_xAl₅O₁₂ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

В.А. Клименко, В.А. Исаев, А.В. Скачедуб

Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Ставропольская, 149 valery_klimenko. 1990@mail.ru

Группа точечной симметрии и ближайшее окружение ионов, находящихся редкоземельных В кристаллических матрицах, являются важнейшими факторами, определяющими их спектральные и люминесцентные свойства. Оптические среды, способные включать в свой состав трёхвалентные ионы эрбия, широкополосные представляют интерес как источники излучения, способные излучать как ИК диапазоне, так и в видимой области спектра. Также кристаллы, активированные эрбием, потенциально могут быть средами для твердотельных лазеров. ИК лазеры широко используются в лазерной химии, лазерной спектроскопии, нелинейной лазерном измерении Кристаллы лазерной медицине. расстоянии И иттрий алюминиевого граната (ИАГ), активированные эрбием, являются отличным материалом для твердотельных лазеров.

Метод перспективных высокоэффективных поиска И оптических твердотельных лазерных сред основан на выявлении взаимосвязи в триаде состав-структура-свойство. Исследование особенностей уже спектральных свойств И структурных известных оптических сред могут использоваться R прогнозировании свойств новых материалов и определении количественных взаимосвязей между наиболее оптимальным составом, их структурными и физическими свойствами.

данной работе приведены результаты исследований В структурных параметров твердых растворов Y₃Al₅O₁₂-Er₃Al₅O₁₂. Данные рентгеноструктурного анализа твердых растворов были взяты из статей [1,2] и занесены в программный комплекс ТОПОС. С помощью программного комплекса ТОПОС был проведен стереоатомный твёрдых растворов анализ эрбийгранатов, результаты которого иттриевых алюминиевых представлены в таблице 1.

l ₅ O ₁₂ со структурой граната	Er ₃ Al ₅ O ₁₂	[1]	11,9710	Y ³⁺ , Er ³⁺	1,390	11,259	28,603	0,567	3,227	0,081773728	13,28	2,302	11,72	2,427	1,4646	1,2199	0,3918	0,3352	0,28023	0,10142	0,19908	0,119216		1,404	0,076	0,087008692
	Y _{0,82} Er _{2,17} Al ₅ O ₁₂	[2]	11,9790		('', EI'' 1,391	11,272	28,624	0,568	3,242	0,081776358	13,27	2,303	11,73	2,428	1,4626	1,2195	0,3917	0,3359	0,28040	0,10104	0,19893	0,118972	И О ²⁻	1,405	0,075	0,086995311
створов Y _{3-x} Er _x A	Y _{1,6} Er _{1,4} Al ₅ O ₁₂	[1]	11,9896	ров для позиции	1,393	11,312	28,692	0,566	3,238	0,081783503	13,30	2,304	11,70	2,433	1,6584	1,3925	0,3942	0,3362	0,28027	0,10114	0,19922	0,134852	иетров для позици	1,406	0,076	0,087015368
етров твердых ра	Y _{2,3} Er _{0,7} Al ₅ O ₁₂	[1]	11,9955	оатомных парамет	1,393	11,335	28,731	0,566	3,247	0,081787139	13,30	2,305	11,70	2,435	1,6571	1,3905	0,3950	0,3369	0,28038	0,10103	0,19924	0,134433	реоатомных парам	1,407	0,076	0,087013781
оатомных парам	Y _{2,8} Er _{0,2} Al ₅ O ₁₂	[1]	11,9990	Значения стерес	1,394	11,354	28,765	0,565	3,252	0,081793621	13,31	2,305	11,69	2,437	1,6583	1,3867	0,3962	0,3370	0,96960	0,05060	0,14900	0,134094	Значения сте	1,407	0,076	0,087022610
 Значения стере(Y ₃ Al ₅ O ₁₂	[1]	12,0003		1,394	11,356	28,768	0,565	3,240	0,081786923	13,31	2,306	11,69	2,437	1,6569	1,3881	0,3962	0,3373	0,28029	0,10124	0,19936	0,13407		1,407	0,076	0,087023161
я Таблица 1 –			a		R{SD}	V_{PVD}	S	C_{pac}	C_{cov}	G_3	S_{mgl}	$Dist_l$	$S_{ang m}$	$Dist_m$	rs-Rsd 1	$r_{s-R_{sd}m}$	R_{sd} - R_{sd} 1	Rsd-Rsd m	x	у	Z	μ		R_{SD}	D_a	Ğ

В таблице 1 приняты следующие обозначения: а – параметр решетки; R_{SD} – радиус сферического домена атома; V – объем полиэдра Вороного – Дирихле; S – площадь поверхности полиэдра Вороного – Дирихле; С_{рас} – коэффициент упаковки решётки; C_{cov} – коэффициент покрытия решётки; G₃ – второй момент полиэдра, являющийся мерой безразмерный сферичности; S_{ang l} – угловой размер грани полиэдра (ближайшие 4 атома кислорода); Dist_l – расстояние от атома эрбия до 4 ближайших атомов кислорода; S_{ang} _m – угловой размер грани полиэдра (вторая четверка атомов кислорода); *Dist* _{*m*} – расстояние второй четверки атомов кислорода; r_s-R_{sd} _l – объем ДО пересечения r_s атома эрбия и R_{sd} атома кислорода (ближайшая четверка); r_s - $R_{sd\ m}$ - объем пересечения r_s атома эрбия и R_{sd} атома кислорода (вторая четверка); R_{sd} - R_{sd} $_{l}$ – объем пересечения R_{sd} атома эрбия и R_{sd} атома кислорода (ближайшая четверка); R_{sd} -Rsd _m - объем пересечения R_{sd} атома эрбия и R_{sd} атома кислорода (вторая четверка); x, y, z - соответствующие координаты кислорода; μ - отношение r_s - R_{sd} к V_{PVD} , определяющее относительный перенос заряда от иона к кислороду; D_a – смещение атома кислорода из центра тяжести полиэдра.

В таблице 1 в квадратных скобках указаны литературные источники, из которых брались изначальные данные рентгеноструктурного анализа, на основе которых и проводились все дальнейшие расчёты. Активированные эрбием кристаллы ИАГ, так же как и номинально чистые, принадлежат к кубической сингонии и имеют группу симметрии $O_h^{12} - Ia3d$.

С увеличением концентрации ионов эрбия наблюдается равномерное уменьшение параметра ячейки, что связано с разницей в величине ионных радиусов, которые для иттрия и эрбия составляют 1,16 и 0,881 Å соответственно. Аналогично изменяется объем полиэдра, также зависящий от параметра элементарной ячейки. Уменьшение параметра G₃ указывает на большую однородность окружения эрбия и, соответственно, большую степень ионности связей иона редкоземельного металла с его окружением [3,4]. Вплоть до состава Y_{1.6}Er_{1.4}Al₅O₁₂ наблюдается увеличение параметра µ, что также указывает на увеличение степени ионности СВЯЗИ. Между составами

 $Y_{0,82}Er_{2,17}Al_5O_{12}$ и $Y_{1,6}Er_{1,4}Al_5O_{12}$ наблюдается значительное уменьшение величины пересечения r_s - R_{sd} , что может быть вызвано искажениями решетки из-за большой концентрации эрбия.

Феноменологические параметры интенсивности могут быть для прогнозирования успешно использованы И оценки потенциала нового лазерного кристалла, активированного РЗионами. Замещение иттрия эрбием может вызывать локальное искажение решетки из-за разного радиуса и химической связи. Это ведет к изменениям в распределении зарядов атомов и расстояний в решетке, что влияет на градиент электрического поля на ионах иттрия или эрбия. В каждой элементарной ячейке ИАГ восемь атомов иттрия, при концентрации 29% два или три атома в каждой ячейке заменятся на эрбий, случайным образом. будет существовать несколько В ЭТОМ случае вариантов распределения двух или трех ионов эрбия на 8 положениях иттрия. Влияние подобного неоднородного искажения решетки на градиент электрического поля должно быть значительно.

Литература

1. Structure of YAG Crystals Doped/Substituted with Erbium and Ytterbium / Ł. Dobrzycki, E. Bulska, D. A. Pawlak etc. // Inorganic chemistry. – 2004. – Vol. 43. – pp. 7656 – 7664.

2. Уточнение и анализ атомных структур $Er_3Al_5O_{12}$ ($Y_{2,80}Er_{0,20}Al_5O_{12}$) / Т.С. Черная, Л.А. Мурадян, А.А. Русаков и др. // Кристаллография. – 1985. – Т. 30. – С. 72-77.

3. 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. – pp. 2407-2417.

4. 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.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ГЕРМАНИЙ-ВАКАНСИОННОГО ЦЕНТРА В АЛМАЗЕ

<u>А.Ю. Комаровских</u>^{1,2}, В.А. Надолинный¹, М.И. Рахманова¹, Ю.Н. Пальянов^{2,3}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, д. 3 ²Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Коптюга, д. 3 ³Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2 komarovskikh@niic.nsc.ru

Исследования оптически активных центров алмазе В представляют интерес, поскольку такие дефекты могут быть использованы в приложениях квантовой оптики, в частности, в качестве источников одиночных фотонов. Недавно в спектрах фотолюминесценции алмазов, легированных германием, был обнаружен новый оптически активный центр, который предположительно был отнесен к проявлению отрицательно заряженного германий-вакансионного дефекта [1, 2].

легированных германием Изучение алмазов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) представляет особый интерес, поскольку данный метод позволяет установить электронное состояние и локальную структуру дефектов. В кристаллы настоящей работе были исследованы алмаза, синтезированные при высоких давлении и температуре (1700 С, 7 ГПа) в системе Mg-Ge-C. В спектрах фотолюминесценции бесфононная обнаружена образцов была линия 602 нм. отнесённая ранее к проявлению отрицательно заряженного германий-вакансионного дефекта (GeV). Было измерено время жизни люминесценции для GeV⁻ центра, которое для разных кристаллов составило от 2 до 5 нс. В спектрах ЭПР образцов помимо азотного центра Р1 и кремний-вакансионного центра SiV⁰ был обнаружен неизвестный ранее парамагнитный центр (рис. 1). Исследование нового центра показало, ЧТО ОН характеризуется аксиальной симметрией с осью параллельной

<111> и описывается следующими параметрами спингамильтониана: S=1, g_{\parallel} =2.0025, g_{\perp} =2.0027, D=803 Гс, E=0. Дополнительно были проведены ростовые эксперименты с использованием германия обогащенного изотопом ⁷³Ge (I=9/2). Для полученных кристаллов алмаза удалось зарегистрировать сверхтонкую структуру от одного атома ⁷³Ge $A(^{73}Ge)\approx 16$ Гс, относящуюся к новому спектру ЭПР [3].

симметрия Поскольку И спиновое состояние нового парамагнитного дефекта аналогичны симметрии и спиновому состоянию нейтрального кремний-вакансионного центра (SiV⁰), было предположено, что новый спектр относится к нейтральному германий-вакансионному центру (GeV⁰). Дополнительно было выполнено моделирование GeV⁰ дефекта в алмазе по теории функционала Рассчитанные плотности. параметры спин- $(g_{\parallel}=2.0015,$ g_{\perp} =2.0012, *D*=709 Гс, гамильтониана E=0. $A(^{73}\text{Ge})_{\parallel}$ ≈14.7 Γc, $A(^{73}\text{Ge})_{\perp}$ ≈15.5 Γc) хорошо согласуются c экспериментально полученными параметрами, что подтверждает предполагаемую модель GeV^0 центра [4].



Рис. 1. Спектр ЭПР кристалла алмаза, синтезированного в системе Mg-Ge-C с использованием германия обогащенного изотопом ⁷³Ge (*I*=9/2) (температура записи спектра 300 K). Во вставке показана сверхтонкая структура одного атома германия ⁷³Ge

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ грант № 14-27-00054.

Литература

1. Iwasaki T., Ishibashi F., Miyamoto Y., Doi Y., Kobayashi S., Miyazaki T., Tahara K., Jahnke K.D., Rogers L.J., Naydenov B., Jelezko F., Yamasaki S., Nagamachi S., Inubushi T., Mizuochi N., Hatano M. Germanium-Vacancy Single Color Centers in Diamond // Scientific Reports. -2015. - V. 5. - P. 12882.

2. Palyanov Yu.N., Kupriyanov I.N., Borzdov Yu.M., Surovtsev N.V. Germanium: a new catalyst for diamond synthesis and a new optically active impurity in diamond // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – P. 14789.

3. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Y., Kupriyanov I., Borzdov Y., Rakhmanova M., Yuryeva O., Veber S. EPR study of Siand Ge-related defects in HPHT diamonds synthesized from Mgbased solvent-catalysts // Phys. Status Solidi A. – 2016. – V. 213. – P. 2623-2628.

4. Komarovskikh A., Dmitriev A., Nadolinny V., Palyanov Y. A DFT calculation of EPR parameters of a germanium-vacancy defect in diamond // Diamond Relat. Mater. – 2017. – V. 76. – P. 86-89.

Abstract. In this work, high-pressure high-temperature diamonds synthesized in the Mg-Ge-C system were studied. In the photoluminescence spectra of the samples, an intense system 602 nm attributed to negatively charged germanium-vacancy defect was observed. In the electron paramagnetic resonance spectra, a new paramagnetic center was detected. This center had an axial symmetry along the <111> direction and was characterized by the following spin-Hamiltonian parameters: S=1, $g_{\parallel}=2.0025$, $g_{\perp}=2.0027$, and D=803 Gs, E=0. Hyperfine structure of one ⁷³Ge atom (I=9/2) was observed for the new spectrum. The calculations performed within the density functional theory method confirmed the assignment of the experimental EPR spectrum to the neutral germanium split-vacancy defect.

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ СЕЛЕКТИВНО-ЗАГЛУБЛЕННЫХ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДОВ В СТЕКЛЕ К-8

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

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

Большое количество интегрально-оптических устройств в стекле [1-2] содержит в своем составе волноводы, чья физическая граница проходит по поверхности раздела стекло/покровная среда. К ним относятся сенсорные устройства, волноводные покровным электрооптического модуляторы слоем ИЗ С полимера, спектральные фильтры с брэгговской решеткой на поверхности и т.п. Однако эффективно соединять с волоконными световодами можно только заглубленные волноводы, имеющие эффективные размеры моды, равные размерам моды волокна. Для организации передачи оптической энергии от заглубленного волновода к волноводу, расположенному в приповерхностном слое стекла, необходим переходной волноводный канал.

такого Для создания оптического канала подходит технология ионного обмена в стекле с селективным заглублением волновода [3-4]. Суть ее состоит в том, что после формирования волноводного канала в приповерхностном слое стекла путем обмена, последующего термического ионного для его заглубления электростимулированного металлическая маска располагается на поверхности подложки таким образом, что ее край образует с осью волновода небольшой угол. В этом случае заглубляется только та часть волновода, которая не защищена маской и, в целом, получается плавный волноводный переходной канал. Схема селективного заглубления канала приведена на рис.1.

На рисунке 1(а) показано расположение маски для селективного заглубления ионообменного волновода (вид сверху). На рисунке 1(b) показан схематический вид волноводной структуры после заглубления, в ее продольном срезе вдоль оси *z*.



Рис. 1: (a) – расположение маски для селективного заглубления ионообменного волновода (вид сверху); (b) – схематический вид волноводной структуры после заглубления (продольный срез)

работы Целью является физико-математическое моделирование процессов формирования селективнозаглубленных волноводов стекле K-8 В И определение характеристик таких волноводных каналов С изменяемым уровнем заглубления. Моделирование заглубления оптического основано совместном решении волновода на двумерного уравнения диффузии, уравнения электростатики и волнового уравнения [1, 4].

Для исследования возможности создания плавного адиабатического волноводного перехода с низкими потерями оптической энергии был проведен расчет влияния времени заглубления и ориентации края маски относительно продольной оси волновода (оси z) на форму селективно заглубляемого канала, то есть на его профиль показателя преломления. На рис.2(a)-(d) распределения пространственные показателя показаны Ag^+ поперечном сечении ионообменного преломления В совмещенные волновода, С силовыми линиями электростатического стимулирующего поля. Маска закрывает левую половину волновода.

Параметры расчета: заглубляемый волновод изготовлен термическим обменом $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ в течении 15 минут при температуре 385 °C, ширина щели в маске 2 мкм. На рис. 2(а) показано распределение показателя преломления исходного волновода, подвергаемого заглублению, на рисунках 2(b, c, d) показаны распределение показателя преломления, заглубляемого

в течении 250 с, 900 с, и 1500 с, соответственно. Стимулирующее напряжение 350 В, температура 385 °С.



Рис. 2: (a) – (d) – контуры распределения показателя преломления волновода, формируемого путем селективного заглубления ионообменного Ag⁺-волновода, совмещенные с силовыми линиями электростатического поля

Как видно из графиков, в ходе заглубления волновод изменяет свою форму, и она становится асимметричной. По мере увеличения уровня заглубления размеры волноводного канала

увеличиваются, а максимальное приращение показателя преломления уменьшается. Также из семейства графиков видно, что селективное заглубление волновода сопровождается боковым смещением его профиля показателя преломления. Физическая причина этого факта связана с направлением и плотностью силовых линий электростатического поля вблизи края маски. В этой области, как это видно из графиков, линии поля направлены под углом к вертикальной оси *y*, а не вдоль нее, и их плотность выше. Это означает, что напряженность поля в этой области выше, чем вдали от края маски.

Выполнен расчет, определяющий приемлемые размеры переходного волноводного канала с изменяющимся уровнем заглубления. С применением метода распространяющегося пучка [5] установлено, что для максимального заглубления на уровень 10 мкм, при угле между осью волновода и краем маски менее 1,5°, распространение моды в селективно-заглубленном канале не сопровождается излучательными потерями. Мода волновода при распространении эволюционно изменяет свою форму.

Таким образом, в результате проведенного исследования построена физико-математическая модель формирования селективно-заглубленного ионообменного волновода в стекле, служащего соединением между полностью заглубленным волноводом и волноводом в приповерхностной области стекла.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-48-230392 p_a.

Литература

- 1. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // Optical Engineering, 2011, № 7, P. 071107-1÷ 0711071-15.
- 2. Никитин В.А., Яковенко Н.А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике. Краснодар: КубГУ, 2013. 245 с.
- 3. Rehouma F., Persegol D., Kevorkian A. Optical waveguides for evanescent wave sensing // Applied Physics Letters, 1994, V.65, P.1477-1479

- 4. West B.R., Madasamy P., Peyghambarian N., Honkanen S. Modeling of ion-exchanged waveguide structures // Journal of Non-Crystalline Solids, 2004, V.347, P.18-26.
- 5. Huang W.P., Xu C.L. Simulation of three-dimensional optical waveguides by a full-vector beam propagation method // IEEE J. Quant. Electron., 1993, V.29, N10, P.2639-2649.

Abstract. The physico-mathematical model of partially buried ionexchange optical waveguide in glass, which serves as a waveguide transition between fully buried waveguide and waveguide at near-surface area of glass, has been made.

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИПЛЕКСОРА ВОЛНОВОДНЫХ МОД ТЕ₀ И ТЕ₁ НА ОСНОВЕ ИНТЕГРАЛЬНО-ОПТИЧЕСКОГО АСИММЕТРИЧНОГО Y-РАЗВЕТВИТЕЛЯ В СТЕКЛЕ

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

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

Для объединения потоков передаваемых данных в волоконно-оптических системах связи нового поколения и в оптических системах обработки информации в настоящее время планируется перейти к использованию модового уплотнения каналов [1-2], при котором информация от различных источников информации передается посредством различных типов волноводных мод.

Цель настоящей работы состоит в разработке модового мультиплексора/демультиплексора мод TE₀ и TE₁ на основе Y-разветвителя в стекле.

На рис. 1 представлена схема разрабатываемого интегрально-оптического модового мультиплексора. Разветвитель состоит из трех частей: входной части разветвителя - волновода "1" и 2-х выходных плеч – волноводов "2" и "3" (см. рис. 1(b)).

Для построения модового мультиплексора необходимо, асимметричный Ү-разветвитель обладал следующими чтобы характеристиками. Во-первых, ширина канала волновода "1" такой, чтобы должна быть волновод поддерживал распространение 2-х волноводных мод. Во-вторых, выходной канал разветвителя (плечо) "3" должен иметь эффективный показатель преломления моды ТЕ₀, максимально близкий к эффективному показателю преломления моды ТЕ1 входного канала "1"; выходной канал разветвителя (плечо) "2" должен иметь эффективный показатель преломления моды ТЕ₀, близкий к эффективному показателю преломления моды ТЕ₀ входного канала "1". В третьих, эффективные показатели преломления

моды TE₀ выходных плеч "2" и "3" разветвителя должны быть разнесены.



Рис. 1. Волноводныый асимметричный Y-разветвитель: схематическитй трехмерный вид –

(a) и топология волноводной структуры модового мультиплексора – (b)

Для определения меры эффективности модовой селекции вводится специальный коэффициент модового преобразования - *MCF* (mode conversion factor) [3-4]:

$$MCF = \frac{\Delta\beta}{\theta\gamma},\tag{1}$$

где $\Delta\beta = \beta_2 - \beta_3$ — разность констант распространения в плечах разветвителя "2" и "3", θ — угол разветвления. Параметр γ определяется как

$$\gamma = \sqrt{\frac{(\beta_2 + \beta_3)^2}{4} - k_0^2 n_s^2},$$

где n_s – показатель преломления подложки, В которой сформированы волноводы, $k_0 = 2\pi/\lambda$, $\lambda - длина$ волны излучения в вакууме. Эффективный показатель преломления моды связан с ее константой распространения соотношением $N_{eff} = \beta/k_0$. На основе теории связанных мод доказывается, что, если коэффициент МСГ по модулю больше, чем 0,43, то разветвитель обладает модового селектора: фундаментальная свойствами мода ответвляется в канал с большей константой распространения, а мода первого порядка – в канал с меньшей константой распространения.

Для создания модового мультиплексора было решено использовать известную технологию изготовления элементов интегральной оптики методом ионного обмена K⁺ ↔ Na⁺ в стекле [5-6]. Формирование волновода производится путем внедрения ионов К⁺ в стеклянную подложку, которая помещается в расплав Ионный обмен происходит соли KNO₃. через шель алюминиевой маске определенной ширины, которая имеет форму планируемой волноводной структуры. На рис. 2(а) показана схема основного процесса формирования волноводов в стекле методом ионного обмена.



Рис. 2. (а) – основной этап технологии формирования волноводов в стекле методом ионного обмена К⁺↔Na⁺ в расплаве соли KNO₃; (b) – зависимость эффективного показателя преломления ТЕ-мод от времени формирования волновода для ширины щели в маске 6,8 мкм и 2 мкм

Расчеты оптических характеристик волноводов разветвителя, с целью построения мультиплексора, проводились в На первом этапе определялось пространственное 2 этапа. распределение концентрации ионов K⁺ в стекле путем решения диффузии [5], которое двумерного уравнения описывает термический ионный обмен К⁺↔Na⁺ в процессе формирования волноводной структуры. На втором этапе расчета, оптические волновода определялись ТЕ-мод свойства путем решения двумерного волнового уравнениях [7]. Варьировалась время ширина обмена процесса И ионного щели В маске w. Использовались следующие расчетные данные: показатель

преломления стеклянной подложки К-8 $n_s = 1,5094$, максимальное приращение показателя преломления $\Delta n = 0,0072$, рабочая длина волны 0,85 мкм. Коэффициент диффузии калия $D_K = 2,2 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$.

Расчет мультиплексора был проведен в следующем порядке. Были определены границы одномодового режима плеча "3" разветвителя. Выбрано время ионного обмена и ширина щели, при котором волновод поддерживает одну моду TE_0 , на границе зарождения второй моды TE_1 . Далее, для этого времени ионного обмена была подобрана ширина щели в маске, при которой входной волновод "1", во-первых, был двумодовый, а, во-вторых, значение эффективного показателя преломления моды TE_1 этого волновода было бы равно значению эффективного показателя преломления моды TE_0 плеча "3".

В результате расчетов были установлены параметры, необходимые для изготовления мультиплексора. Время ионного обмена для волновода плеча "3", на основе изложенных выше соображений, было выбрано 2 ч., ширина щели в маске – 2 мкм. На рис. 2(b) представлена зависимость эффективного показателя преломления от времени формирования волновода для ширины щели в маске 6,8 мкм и 2 мкм. При времени ионного обмена, приблизительно равному 2 ч, кривые мод TE_1 и TE_0 волноводов, формируемые через щели указанных размеров, пересекаются.

Из условия модовой селекции (1) можно выбрать приемлемый угол разветвления мультиплексора. С учетом минимизации излучательных потерь в разветвителе был выбран угол в $0,5^{\circ}$. На рис. 3 показаны картины распространения TE_0 - и TE_1 -моды в Y-разветвителе – набор распределений модуля напряженности электрического поля моды по оси *x*. Расчет выполнен методом распространяющегося пучка [8].

Как видно из графиков, Y-разветвитель с подобранными в ходе расчетов параметрами выполняет запланированную функцию демультиплексора. Моды TE_0 и TE_1 разделяются по различным выходным каналам, при этом моду TE_1 трансформируется в моду TE_0 .

Таким образом, в результате проведенных расчетов был разработан интегрально-оптический мультиплексор волноводных

мод на основе асимметричного У-разветвителя, формируемого в стекле по методу ионного обмена.



Рис. 3. Картина распространения мод TE₀ и TE₁ в асимметричном Yразветвителе – (а) и (b), соответственно

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-48-230392 p_a.

Литература

- 1. W. Chen, P. Wang, J. Yang Mode multi/demultiplexer based on cascaded asymmetric Y-junctions // Opt. Express, 2013, V.21, P.25113-25119.
- 2. S. Martínez-Garaot, Shuo-Yen Tseng, J. G. Muga Compact and high conversion efficiency mode-sorting asymmetric Y junction using shortcuts to adiabaticity // Opt. Lett., 2014, V.39, P. 2306-2309.
- 3. Burns W.K., Milton A.F. Mode conversion in planar dielectric separating waveguides // IEEE Journal of Quantum Electronics, 1975, V.11, N1, P.32-39.
- 4. Волноводная оптоэлектроника / под ред. Т. Тамира; пер. с англ.; под ред. В.И. Аникина. М.: Мир, 1991.
- 5. Tervonen A., West B.R., Honkanen S. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review // Optical Engineering, 2011, №7, P. 071107-1÷0711071-15.

- 6. Никитин В.А., Яковенко Н.А. Электростимулированная миграция ионов в интегральной оптике. Краснодар: КубГУ, 2013. 245 с.
- 7. Xu S.L., Huang W.P., Stern M.S., Chaudhuri S.K. Full-vectorial mode calculations by finite difference method // IEE Proceedings (Optoelectronics), 1994, №5, P. 281-286.
- 8. Huang W.P., Xu C.L. Simulation of three-dimensional optical waveguides by a full-vector beam propagation method // IEEE J. Quant. Electron., 1993, V.29, № 10, P.2639-2649.

Abstract. The integrated-optic TE_0 - and TE_1 -mode multiplexer, based on asymmetric Y-splitter in glass, has been designed. The multiplexer design has been made for waveguide fabrication technology by ion exchange in glass.

ШИРОКОПОЛОСНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛА YAG:Cr

<u>Г.С. Шакуров¹</u>, В.А. Важенин², А.П. Потапов², В.А. Исаев³, А.В. Лебедев³, С.А. Аванесов³, С.А. Мигачев¹

 Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Россия, 420027, Казань, ул. Сибирский тракт 10/7
 Институт естественных наук Уральского федерального университета, Россия, 620000, Екатеринбург,пр. Ленина, 51
 Кубанский Государственный университет, Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская 149 e-mail: shakurov@kfti.knc.ru

иттрий-алюминиевого Кристаллы граната (YAG) С примесью хрома при определенных условиях роста приобретают темный цвет. В литературе эти кристаллы иногда называют черными гранатами и связывают их оптические свойства с четырехвалентного тетраэдрической ионами хрома В координации. Одним из важных применений черных гранатов является их использование в качестве пассивных затворов в лазерной физике. Хотя это материал используется на практике более 20 лет, спектры ЭПР иона Cr⁴⁺ в тетраэдрической координации до сих пор не зарегистрированы. Имеется лишь работа, выполненная с использованием техники акустического парамагнитного резонанса, где авторам удалось обнаружить ионы Cr⁴⁺ в октаэдрической координации [1]. Мы предприняли изучение черных гранатов методами широкополосной (37-850 ГГц) ЭПР-спектроскопии в магнитных поля до 1 Т, при температуре жидкого гелия. Также были выполнены измерения при комнатной температуре на ЭПР-спектрометре Х-диапазона Bruker EMX Plus. Было исследовано два кристалла. Один образец выращен НИИ «Полюс» (Москва) (n1) был В И имел 0.5%. Второй кристалл концентрацию хрома (n2)С концентрацией хрома 0.15% и неодима 0.5% был выращен в Кубанском госуниверситете.

Спектры ЭПР ионов Cr³⁺ в октаэдрической координации были зарегистрированы в обоих кристаллах. Причем линии в

кристалле n2 были более узкими, чем в n1. Также в Х-диапазоне наблюдались линии от ионов Fe³⁺ (n1, n2), вошедших в кристаллы в качестве неконтролируемой примеси, а на широкополосном спектрометре регистрировались линии Nd³⁺ (n2). Кроме того, мы обнаружили сигналы, принадлежащие некрамерсовым ионам. Анализ частотно-полевых зависимостей спектров ЭПР показал, что эти линии обязаны резонансным переходам между основным и возбужденным уровнями с величинами расщеплений в нулевом магнитном поле (РНП) в пределах 40-60 ГГц. Число центров и их интенсивность в кристаллах n1 и n2 были различны. На рис.1 в качестве примера представлен вид спектров ЭПР для кристалла n1в ориентации B|| <100>, записанный на разных частотах.



Рис.1. Спектры ЭПР кристалла n1. Линии 1 и 2 принадлежат некрамерсовым ионам с РНП в пределах 40-60 ГГц. В || <100>

Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР в ориентации В|| <100> представлена на рис.2. Из этой зависимости можно сделать предварительный вывод, что наблюдаемые резонансные переходы – это переходы между синглетным и дублетным уровнями. Причем линии типа 1 имеют существенное большее расщеплении внутри дублета в нулевом магнитном поле.



Рис.2. Частотно-полевая зависимость резонансных переходов в кристалле n1. В \parallel <100>. Черные точки – линии некрамерсовых ионов, светлые точки - линии Cr³⁺

В кристалле с примесью неодима (n2) линии типа 2 были существенно слабее, чем в кристалле n1, а линии типа 1 не регистрировались. В то же время в кристалле n2 была обнаружена линия от некрамерсового иона, которой не было в n1. Ha рис.3 представлена кристалле частотно-полевая ЭПР зависимость спектров ДЛЯ кристалл n2, где точки обозначены цифрой 3. Исследование некрамерсового иона угловых зависимостей спектров ЭПР некрамерсовых ионов оказалось сложной задачей и было выполнено лишь частично. Небольшое отношение сигнал/шум и интенсивные линии от ионов Cr³⁺ и Fe³⁺ препятствовали подробному изучению угловых диаграмм обнаруженных центров. Предварительные результаты, однако, показывают, что линии типа 1 и 2 имеют симметрию близкую к тригональной, а для центра типа 3 магнитная z-ось направлена по оси четвертого порядка. На основании полученных данных можно предположить, что центры 1 и 2 могут быть связаны с различными парами ионов Cr³⁺-Cr³⁺. Природа центра 3 возможно связана с наличием в кристалле n2 ионов Nd^{3+} .



Рис.3. Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР для кристалла n2. В||<100>

Литература 1. Ахмадуллин И.Ш. и др. ФТТ 33, 2546 (1991)

Abstract. We undertook the study of YAG doped with Cr by high-frequency (37-850 GHz) tunable EPR spectroscopy method at the liquid helium temperature. Three types of non-Kramers ions were observed. The possible nature of these centers is discussed.

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС МОНОКЛИННЫХ ЦЕНТРОВ Gd³⁺ и Eu²⁺ В КРИСТАЛЛАХ ИСКАЖЕННОГО ПЕРОВСКИТА YAIO₃

В.А. Важенин¹, <u>А.П. Потапов</u>¹, Г.Р. Асатрян², А.Г. Петросян³, К.Л. Ованесян³, А.В. Фокин¹

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19 ²Физико-технический институт имени 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

Кристаллы ортоалюмината иттрия (YAlO₃), активированные используются землями, широко квантовой редкими В электронике. Для оптимизации параметров этих материалов, используемых практических приложениях, необходима В информация о природе и структуре дефектов реальных В кристаллах, которая быть получена может С помощью магнитного резонанса.

В работе исследованы монокристаллы алюмината иттрия с европием, выращенные методом вертикальной направленной кристаллизации [1]. Для стабилизации в решетке достаточного количества центров Eu²⁺ в расплав дополнительно вводили четырехвалентную примесь (Zr⁴⁺) в виде оксида ZrO₂ и кристаллизацию вели в сильно восстановительной атмосфере (Ar/H₂). Измерения спектров ЭПР проводились при комнатной температуре на спектрометре трехсантиметрового диапазона Ориентация образцов EMX Plus Bruker. резонаторе В спектрометра производилась с помощью штатного одноосного автоматического гониометра и приспособления, позволяющего вращать образец в вертикальной плоскости.

Кристаллы YAlO₃ имеют структуру искаженного перовскита с пространственной группой P_{bnm} (D_{2h}^{16}). Четыре операцией иттрия попарно связаны позиции инверсии и отражением в плоскостях са и сb, а точечная симметрия позиции иттрия – C_{S} (операция симметрии – отражение в плоскости **ab**). У редкоземельных примесных ионов, замещающих «квазиредкоземельные» ионы иттрия, будет существовать два магнитно-неэквивалентных центра, которые становятся эквивалентными только в плоскостях ас и bc.



Рис. 1. Спектр ЭПР YAlO₃:Eu, Zr при **B**||**b** на частоте 9449MHz и расчетная сверхтонкая структура для изотопа ¹⁵¹Eu. Верхние стрелки указывают сигналы Cr³⁺, нижние - Gd³⁺. Область спектра, выделенная вертикальными пунктирными линиями, показана на рис. 2a

Кроме переходов моноклинных центров Eu^{2+} в образцах наблюдались сигналы центров Cr^{3+} и Gd^{3+} , исследованные в [2-3]. Спектры в ориентациях магнитного поля вдоль кристаллографических осей (**B**||**a**, **B**||**b**, **B**||**c**) были получены после ориентации образцов в резонаторе, используя результаты [2-3].

Как видно на рис. 1, сигналы центров Eu^{2+} (электронный спин S = 7/2, ядерные спины изотопов ¹⁵¹Eu, ¹⁵³Eu I = 5/2, естественная распространенность 48 и 52%, соответственно)

имеют очень разную форму, что затрудняло на большинстве переходов измерение резонансных полей компонент сверхтонкой структуры (СТС) изотопов Eu. Похожая ситуация для Eu²⁺ имеет место в иттрий-алюминиевом [4] и лютеций-алюминиевом [5] гранатах. Представленный на рис. 1 оценочный расчет СТС от изотопа ¹⁵¹Eu с константой взаимодействия А≈ -100MHz [4, 5] и структуры, тонкой определенными параметрами ниже. однозначно свидетельствует, что разная форма сигналов в спектре Eu²⁺ в YAlO₃ обусловлена в первую очередь разной СТС (количество компонент, интенсивности ИХ И взаимное расположение) на разных электронных переходах. 153 Eu учета СТС изотопа еше больше Необходимость ОТ затрудняет возможность расчетных соотнесения И экспериментальных положений электронно-ядерных переходов.

Поэтому параметры тонкой структуры определялись как бы для гипотетического изотопа Eu^{2+} с нулевым ядерным спином, за резонансные положения которого на разных электронных переходах брались значения магнитного поля приближенно соответствующие центрам сверхтонкой структуры. Для описания спектра использовалась система координат **X**||**a**, **Y**||**c**, **Z**||**b**. В этой системе спиновый гамильтониан тонкой структуры имеет вид [6]:

$$H_{sp} = g \beta(\mathbf{BS}) + \frac{1}{3}(b_{20}O_{20} + b_{21}O_{21} + b_{22}O_{22}) + \frac{1}{60}(b_{40}O_{40} + b_{41}O_{41} + b_{42}O_{42} + b_{43}O_{43} + \frac{b_{44}O_{44}}{1}) + \frac{1}{1260}\sum_{m} b_{6m}O_{6m}$$

и параметры двух магнитно-неэквивалентных центров Eu²⁺ отличаются знаками b_{nm} нечетными проекциями С m. Определенные с использованием 22 резонансных положений при **В**||**a**, **B**||**b**, **B**||**c** и матрицы энергии 8 порядка (2*S+1) параметры таблице. Среднеквадратичное отклонение *H*_{sp} приведены В экспериментальных частот от расчетных равно 45MHz, что довольно велико, но легко объясняется используемым способом определения резонансных магнитных полей для переходов гипотетического изотопа Eu²⁺. Параметры шестого ранга порядка погрешности определения и поэтому не приводятся.

Сложная СТС, наблюдаемая даже в ориентациях магнитного поля вдоль кристаллографических осей (рис.1), очень затрудняет определение параметров, описывающих сверхтонкую структуру

изотопов ¹⁵¹Eu и ¹⁵³Eu. Удалось найти всего два электронных перехода, где СТС изотопа ¹⁵¹Eu, определяющая внешние размеры СТС каждого электронного перехода, имеет структуру, состоящую из шести эквидистантных линий примерно равной интенсивности(рис.2). На рис.2а показана область, выделенная пунктирными линиями на рис.1.

Таблица. Параметры центров Eu^{2+} (b_{nm} в MHz, *- предполагается, что $b_{20}\!\!>\!\!0).$

параметры	$X \mathbf{a}, Y \mathbf{c}, Z \mathbf{b}$
g	1.9905
b ₂₀	1592*
b ₂₁	5908
b ₂₂	-1974
b ₄₀	1
b ₄₁	-324
b ₄₂	-178
b ₄₃	-384
b ₄₄	-125



Рис. 2. Экспериментальная и расчетная СТС для изотопа ¹⁵¹Eu: а – для перехода 7-8 при **B**||**b** (θ =0°, φ =0°) на частоте 9449МГц, b – для перехода 1-2 при **B**||**a** (θ =90°, φ =0°) на частоте 9448МГц

общем случае для описания СТС изотопов Eu²⁺ В необходимо кроме сверхтонкого учесть еще и квадрупольное Его влияние заключается в нарушении взаимодействие. эквидистантности интенсивных линий СТС и появлении слабых компонент в промежутках между основными. Абсолютная похожесть СТС ионов ¹⁵¹Eu (рис.2a, 2b) на вышеуказанных переходах в ориентациях $\mathbf{B} \| \mathbf{b} \| \mathbf{Z}$ и $\mathbf{B} \| \mathbf{a} \| \mathbf{X}$ (шесть эквидистантных линий) дает основание утверждать, что квадрупольная константа Q для¹⁵¹Еи много меньше сверхтонкой и, соответственно, может не учитываться. Численной минимизацией среднеквадратичного отклонения расчетных частот от экспериментальных для 12 значений магнитного поля (рис. 2a, 2b) с использованием матрицы энергии 48 порядка ((2S+1)*(2I+1)) получено значение А= -95(3)МГц. Знак константы А выбран по аналогии с [4, 5].

У изотопа ¹⁵³Еи ядерный магнитный момент примерно в 2.2 раза меньше, чем у ¹⁵¹Еи, поэтому в простейших случаях шесть линий СТС ¹⁵³Еи должны располагаться между четырьмя средними компонентами СТС ¹⁵¹Еи. Зато квадрупольный момент ¹⁵³Еи в ≈2.5 раза больше, чем у ¹⁵¹Еи. С учетом возможного значения константы квадрупольного взаимодействия для ¹⁵¹Еи получаем величину отношения A/Q ≈1 для ¹⁵³Еи в YAlO₃. При таком соотношении расчетная структура должна состоять из большого числа неэквидистантных и соизмеримых по интенсивности компонент, которые перекрываясь между собой и с компонентами СТС ¹⁵¹Еи, делают практически невозможным их соотнесение с экспериментальным спектром (рис.2a, 2б).

По-видимому, точное определение параметров, описывающих СТС Eu^{2+} в алюминате иттрия, будет возможно только в кристаллах, обогащенных изотопами ¹⁵³Eu или ¹⁵¹Eu.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России для Уральского федерального университета и поддержана грантом Госкомитета по науке Армении 15RF-003. Измерения проведены на спектрометре Центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ. Литература

- 1. A.G. Petrosyan, G.O. Shirinyan, K.L. Ovanesyan, C. Pedrini, C. Dujardin. J. Crystal Growth 198/199, 492 (1999).
- 2. M. Yamaga, H. Takeuchi, T.P.J. Han, B. Henderson. J. Phys.: Cond. Matter. 5, 8097 (1993).
- 3. Н.М. Низамутдинов, Н.М. Хасанова, А.А. Галеев, Г.Р. Булка, В.М. Винокуров, В.А. Аккерман, Г.А. Ермаков. Кристаллография **34**, 893 (1989).
- 4. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, К.Л.Ованесян, А.В. Фокин, Г.С. Шакуров. ФТТ **58**, 2406(2016).
- 5. В.А. Важенин, А.П. Потапов, Г.Р. Асатрян, А.Г. Петросян, А.В. Фокин, М.Ю. Артёмов. ФТТ **59**, 1323 (2017).
- 6. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. М., Наука, 1972, С. 121.

Abstract. The paramagnetic resonance of the single crystals $YAIO_3:Eu^{2+}$ is investigated. The constants of fine structure is defined.
РАСЩЕПЛЕНИЕ ПЛАЗМЕННОГО МИНИМУМА В СПЕКТРАХ ОТРАЖЕНИЯ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ВИСМУТА, ЛЕГИРОВАННОГО АКЦЕПТОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ.

А.С. Мальцев

Краснодарское высшее военное авиационное училище летчиков им. А.К. Серова e-mail: asmaltsevua@yandex.ru

Показано, что наблюдаемое в экспериментальных спектрах отражения ИК излучения расщепление плазменного минимума можно объяснить на основе классического приближения Друде-Лоренца с учетом аддитивного вклада в диэлектрическую функцию кристалла плазменных колебаний свободных носителей и межзонных переходов, экранирующих плазменную частоту.

работах, B многочисленных В которых исследуется взаимодействие инфракрасного электромагнитного излучения с плазмой твердого тела, показано, что классическая модель Друде диэлектрической функции достаточно точно объясняет зависимость коэффициента отражения от частоты R(ω) ЛЛЯ классических широкозонных полупроводников, металлов, а также узкозонных полупроводников и полуметаллов [1, 2, 3]. В общепринятых обозначениях диэлектрическая функция Друде имеет вид [4]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_L - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + J \cdot \omega \cdot \gamma},$$
 (1)

где: ω – циклическая частота электромагнитной волны; ε_L диэлектрическая проницаемость, не зависящая от частоты. В модели Друде ε_L считается не только величиной постоянной, но и называется высокочастотной диэлектрической проницаемостью вещества и часто, поэтому, обозначается символом ε_{∞} . В модели Друде Величина ε_L входит в определение плазменной частоты ω_P :

$$\omega_P^2 = rac{ne^2}{m^* arepsilon_0 \, arepsilon_L}$$
 ,

которая в этом случае называется экранированной (n – концентрация свободных носителей, е – величина их заряда, ε_0 – электрическая постоянная). γ – характеризует величину затухания плазменных колебаний и связано с временем релаксации τ свободных носителей соотношением $\tau = 1/\gamma$; J – мнимая

единица.

Отличительной чертой «классических» спектров плазменного отражения Друде является наличие характерного плазменного минимума (Рис. 1) и соответствие спектральных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической функции ε_1 , ε_2 и функции энергетических потерь $Z(\omega) = -\text{Im}(\varepsilon^{-1})$ теории свободных электронов для кристаллов) и выполнение условия $\omega_P \tau >> 1$ (Рис.1,2).



Рис.1. Спектральная зависимость коэффициента отражения (R) кристалла $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$, полученная в геометрии $\overline{K}\perp C_3$, $\overline{E}\perp C_3$ при T = 80 K, и соответствующая ей функция энергетических потерь – $Im \varepsilon^{-1}$



Рис.2. Спектральная зависимость действительной $\varepsilon_1(v)$ и мнимой $\varepsilon_2(v)$ частей функции диэлектрической проницаемости, полученные в ходе дисперсионного анализа Крамерса-Кронига спектра отражения с рис.1

В предыдущих работах [3,5] было показано, что этим условиям удовлетворяют кристаллы:

- висмута, легированного донорными примесями теллура свыше 0,01 ат.% и акцепторными примесями олова свыше 0,07 ат.%;

- сплавов Bi_{0,97}Sb_{0,03}, легированных теллуром более 0,0012 ат.% и оловом более 0,06 ат.%;

- сплавов $Bi_{0,93}Sb_{0,.07}$, легированных теллуром более 0,001 ат.% и оловом более 0,05 ат.%.

Связь между глубиной и положением минимума в спектрах отражения легированных образцов с концентрацией, подвижностью, эффективной массой носителей, диэлектрической проницаемостью, анизотропией физических свойств используется как для их определения, так и для изучения в целом механизмов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом [3, 4, 6].

Однако, в экспериментальных спектрах отражения монокристаллов узкозонных полупроводников и полуметаллов на основе Ві, легированных акцепторной примесью Sn в диапазоне 0,02 ат.% < Sn< 0,07 ат.% при температуре T = 80 К, наблюдается неклассическое, но очень характерное поведение $R(\omega)$ в области плазменного минимума (Рис.3), получившее авторское название «расщепление плазменного минимума» [3,7].



Рис. 3. Спектр отражения кристалла Bi <Sn_{0,05} ат.%> при $\vec{E} \perp C_3$, $\vec{K} \perp C_3$, T= 78 К



Рис. 4. Частотная зависимость $\varepsilon_1(\omega), \varepsilon_2(\omega), \mu Z(\omega)$ кристалла Bi $<Sn_{0,05}$ ат.%> при $\vec{E} \perp C_3$, $\vec{K} \perp C_3$, T=78 К

При анализе спектров по соотношениям Крамерса-Кронига обнаружены существенные поведении И отклонения В действительной $\varepsilon_1(\omega)$ и мнимой $\varepsilon_2(\omega)$ частей диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$, а также функции энергетических потерь $Z(\omega)$ от модели Друде, описывающей взаимодействие инфракрасного излучения со свободными носителями заряда области В плазменной частоты (Рис. 3, 4). Во первых, действительная часть диэлектрической функции дважды пересекает ось частот и, во вторых, функция энергетических потерь имеет два ярко выраженных максимума. В работе [8] было предположено, что неклассическое поведение $R(\omega)$, $\varepsilon(\omega)$, $Z(\omega)$ для исследованных образцов связано с влиянием прямых межзонных переходов в L-точке зоны Бриллюэна, но причина « расщепления плазменного минимума» установлена не была.

В настоящей работе при вычислении диэлектрической проницаемости вклада межзонных переходов будем пользоваться классическими представлениями. В применении к твердому телу [9], это будет означать, что мы пользуемся одноэлектронным приближением и пренебрегаем особенностями зонной структуры конкретного полупроводника. Представим электрон валентной зоны в виде классического осциллятора, собственная частота ω_{T} которого равна разности энергий электрона в валентной зоне и в проводимости уравнение движения которого зоне И В электрическом поле электромагнитной волны имеет вид:

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + \Gamma \frac{d X}{dt} + \omega_T^2 X = \frac{e E}{m^*} ,$$

где X – координата отклонения электрона с эффективной массой m^* от положения равновесия, е – его заряд, Г – характеризует величину затухания осциллятора. Учет затухания (или, что одно и то же, учет конечности времени жизни виртуальных состояний электронов в зоне проводимости) необходимо при рассмотрении дисперсии в тех областях частот, где имеется поглощение. Подставляя электрический вектор световой волны Е в виде плоской монохроматической волны с комплексной амплитудой Е (ω) и вводя комплексную диэлектрическую проницаемость полупроводника

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + j\varepsilon_2(\omega),$$

получим [10]:

$$\varepsilon^*(\omega) = 1 + \frac{\Omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - J \cdot \omega \cdot \Gamma}.$$

Параметр Ω характеризует силу взаимодействия электромагнитных волн с межзонным переходом на резонансной частоте $\omega_{\rm T}$.

В соответствии с качественными выводами работы [8], учитывающей существование двух механизмов взаимодействия ИК излучения с исследуемыми кристаллами - плазменных колебаний свободных носителей заряда и межзонных переходов

и в случае единственной межзонной моды в предположении об аддитивного их вклада в результирующую диэлектрическую функцию, получим:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_L - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + J \cdot \omega \cdot \gamma} + \frac{\Omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - J \cdot \omega \cdot \Gamma}.$$
 (2)

В дальнейшем (2) будем называть плазмон-межзонной диэлектрической функцией. Действительная часть (2) $\varepsilon_1(\omega)$ имеет вид:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_L - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + \gamma^2} + \frac{\Omega^2(\omega_T^2 - \omega^2)}{(\omega_T^2 - \omega^2)^2 - \omega^2 + \omega^2 \Gamma^2}.$$

Мнимая часть:

$$\varepsilon_{2}(\omega) = \frac{\gamma \cdot \omega_{P}^{2}}{\omega^{3} + \omega \cdot \gamma^{2}} + \frac{\Omega^{2} \cdot \omega \cdot \Gamma}{(\omega_{T}^{2} - \omega^{2})^{2} + \omega^{2} \cdot \Gamma^{2}}$$

Частоту ω_P для модели Друде (1) находят из их общего условия существования плазменных колебаний, т.е., из уравнения ε(ω)=0. Если в области плазменного резонанса величиной 23 модели (1)можно пренебречь, то вместо условия $0=(\omega)3$ допустимо принять ε₁(ω)=0, Иными словами, плазменный резонанс в приближении Друде происходит при плазменной частоте свободного электронного газа, а диэлектрическая функция $\varepsilon_1(\omega)$ пересекает ось частот один раз, что и наблюдается в « классических» спектрах. Ситуация, однако, резко изменится, когда вблизи $\omega_{\rm p}$ будет находиться межзонный переход с ω_т. Пренебрегая собственной частотой ради простоты затуханиями ($\gamma = 0$ и $\Gamma = 0$), найдем частоты возможных колебаний, исходя также из условия $\varepsilon(\omega)=0$. Так как при $\gamma = 0$ и $\Gamma = 0$ $\varepsilon_2(\omega) = 0$, то имеется только одно уравнение:

$$\varepsilon_L - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} + \frac{\Omega^2}{\Omega_T^2 - \omega^2} = 0$$
.

В области частот $\omega > 0$ оно имеет два решения:

$$\omega_{\Pi 1}^{2} = \frac{\left(\varepsilon_{L} \cdot \omega_{T}^{2} + \omega_{P}^{2} + \Omega^{2}\right) + \sqrt{\left(\varepsilon_{L} \cdot \omega_{T}^{2} + \omega_{P}^{2} + \Omega^{2}\right)^{2} - 4 \cdot \varepsilon_{L} \cdot \omega_{P}^{2} \cdot \omega_{T}^{2}}}{2 \cdot \varepsilon_{L}},$$
$$\omega_{\Pi 2}^{2} = \frac{\left(\varepsilon_{L} \cdot \omega_{T}^{2} + \omega_{P}^{2} + \Omega^{2}\right) - \sqrt{\left(\varepsilon_{L} \cdot \omega_{T}^{2} + \omega_{P}^{2} + \Omega^{2}\right)^{2} - 4 \cdot \varepsilon_{L} \cdot \omega_{P}^{2} \cdot \omega_{T}^{2}}}{2 \cdot \varepsilon_{L}}$$

Т.е. при $\gamma = 0$, $\Gamma = 0$, коэффициент отражения имеет два минимума, со значениями R = 0: один соответствует частоте $\omega_{\Pi 1}$, большей чем ω_P , второй частоте $\omega_{\Pi 2}$, меньшей, чем ω_P .

Действительная часть плазмон-межзонной диэлектрической функции дважды пересекает ось частот и, естественно, эти частоты ($\omega_{\Pi 1}, \omega_{\Pi 2}$) можно назвать первой и второй плазменными частотами плазмон-межзонной диэлектрической функции и коэффициента отражения.

В спектрах отражения реальных кристаллов $\gamma \neq 0$, $\Gamma \neq 0$, поэтому, коэффициенты отражения в области минимумов $\omega_{\Pi 1}$ и $\omega_{\Pi 2}$ не равны нулю. и влияние межзонного перехода на поведение коэффициента отражения определяется всеми параметрами, входящими в диэлектрическую функцию (2).



Рис.5. Модельная расчетная спектральная зависимость коэффициента отражения $R(\omega)$ соответствующая плазмон-межзонной диэлектрической функции с параметрами (в системе единиц СИ): $\varepsilon_L = 100$; $\omega_P = 1,49 \ 10^{14}$; $\gamma = 5,9 \ 10^{12}$; $\Omega = 10^{13}$; $\omega_T = 1,51 \ 10^{14}$; $\Gamma = 8 \ 10^{10}$

Следовательно, наличие даже одного межзонного перехода вблизи плазменной частоты ω_P может приводить к тому, что спектр отражения будет иметь не стандартный вид, с одним характерным минимумом, соответствующим этой частоте. В этом смысле, интерес представляет ситуация, когда частота межзонного перехода ω_T равна или, почти равна плазменной частоте свободных носителей ω_P . Подбирая остальные параметры свободных носителей и параметры межзонного перехода можно получить расчетный спектр, имеющий один плазменно-подобный «расщепленный минимум» (Рис. 5).

222

Таким образом, близость величин плазменной частоты и частоты межзонного перехода и удачное сочетание остальных параметров электронной системы в кристаллах висмута, легированного акцепторными примесями Sn в диапазоне 0,02 at.% < Sn< 0,07 at.% при температуре T = 80 K и является причиной расщепления плазменного минимума.

Сравнение теоретически рассчитанных И экспериментальных зависимостей частотных мнимой И действительной частей диэлектрической проницаемости, спектра и спектра оптического характеристических потерь электронов отражения, построенных с учетом межзонных переходов и плазменных колебаний электронов указывает на общее качественное согласие рассмотренной теории и эксперимента, свидетельствует адекватности рассмотренной об ЧТО теоретической модели.

В полученных экспериментальных данных и модельных расчетах обращает на себя внимание то, что экранированная частота, плазменная определяемая условия зануления ИЗ проницаемости диэлектрической электронов, оказывается меньше полученной в расчете неэкранированной плазменной частоты, причем, тем больше, чем больше величины ε_L и Ω и чем ближе частота межзонных переходов к плазменной частоте. Таким образом, экранирование плазменной частоты происходит за счет влияния на нее межзонных переходов электронов.

Отметим, что рассмотренный в настоящей работе подход объяснения особенностей R(ω) в области плазменного минимума не является единственным, так как имеются И другие, учитывающие взаимодействие ИКизлучения В области плазменных эффектов с дефектами типа кластеров и типа слоев [3], а также неаддитивность диэлектрической функции [11].

Литература

1. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. Главная редакция физико-математической литературы изд-ва «Наука». М.1977. 368с.

2.Оптические свойства полупроводников A₃B₅, под ред. Р. Уилардсона и А. Бира., М., «Мир», 1970.

3. Мальцев А.С., Петровский В.А., Трошев С.А., Сухарев А.Е. Исследование особенностей тонкой структуры кристаллов методом плазменного отражения. ДАН, 2002, Т.387, №3, с. 321-325.

4. Кухарский А.А., Субашиев В.К. Определение некоторых параметров сильнолегированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения. ФТТ, 1966, Т.6, с.753.

5. Грабов В.М., Кудачин В.В., Мальцев А.С., Степанов Н.П. Диэлектрическая проницаемость Ві и сплавов Ві_{1-х}Sb_x, легированных донорными примесями. Известия вузов. Физика, 1990, №3, с.76-79.

6. Мальцев А.С., Грабов В.М., Кухарский А.А. Особенности спектров плазменного отражения анизотропных кристаллов. Оптика и спектроскопия. 1985, Т.58, в.4, с. 927-929.

7. Степанов Н.П., Грабов В.М. Оптические эффекты, обусловленные совпадением энергии плазменных колебаний и межзонного перехода в легированных акцепторной примесью кристаллах висмута. Оптика и спектроскопия, 2002. Т.92, №5, с.794-798.

8. Грабов В.М., Степанов Н.П., Вольф Б.Е., Мальцев А.С. Диэлектрическая функция сплавов висмут-сурьма в дальней ИК области. Оптика и спектроскопия. 1990. Т. 69, Вып. 1, с.134-138.

9. Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М., Изд.Мир, 1974, 472 с.

10. Лоудон Р. Квантовая теория света. М., Изд.Мир,,1976, 488 с.

11. Мальцев А.С., Грабов В.М. Диэлектрическая функция электропроводящих кристаллов. Физика диэлектриков. Материалы II Международной конференции. Санкт-Петербург, 2008. Т.2, с.44-46.

ЛЮМИНОФОРЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ТЬ, Еи ДЛЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ БЕЛОГО СВЕТА

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

ООО НПК "Люминофор" 141190, г.Фрязино Моск. обл. т/ф (495)7658061, inpec@mail.ru

Работа анализу возможностей посвяшена создания приборов современных осветительных С использованием катодолюминофоров (КЛЛ). Уже около столетия катодолюминесценция (КЛ) используется В вакуумном приборостроении и интерес к ней пока не угасает. Большой научно-технический скачок В области инжекционной 10 люминесценции В последние лет привел К созданию излучателей. миниатюрных твердотельных светодиодных Достигнута световая эффективность излучателей в белом свете предельный преобразования 120 лм/Вт. К.П.Д. свыше А кинетической энергии электронов в свет для люминофоров [1] ограничен величиной 1/3. Это значит в КЛ можно рассчитывать, в лучшем случае, на эффективность излучателей в белом свете 30-40 лм/Вт, но даже этот показатель значительно больше чем у ламп накаливания. А с учетом того, что КЛ лампы не содержат ртути, не обладают слепящей яркостью, свойственной всем точечным источникам света (например, сварочная дуга), лампы безвредны для человека, радиационно устойчивы, интерес к ним в мире пока сохраняется.

полупроводниковые Существующие катодолюминофоры зарекомендовавшие (Кл), себя различных уже В электроннолучевых приборах, в том числе в кинескопах, но для поставленной малопригодны решения задачи они из-за режима требуемого квазинепрерывного электронного возбуждения и повышенной рабочей температуры. Высокая возбуждения до 150 мВт/см², при плотность электронного объемной плотности энергии накачки в люминофоре ДО 1 кВт/см³, может приводить к их нестабильности, изменению их спектрального состава излучения. Наиболее пригодны ЛЛЯ

225

использования в КЛЛ люминофоры на основе редких земель (fэлементы). Активаторные центры на основе трехзарядных ионов линейчатыми обладают интенсивными спектрами [2]. перекрывающими практически весь видимый диапазон, облегчая синтез однокомпонентных Кл с излучением близким к белому свету.



Рис. 1. Энергетическая диаграмма для активаторных центров Eu⁺³ и Tb⁺³ в Y_2O_2S

Самыми интересными в этом плане являются активаторы на основе тербия Tb⁺³ и европия Eu⁺³, имеющие в энергетической структуре подходя-щие разрешенные энергические уровни с зазорами на 2-3 эВ (см. рис.1). Для центра Tb⁺³ в Y₂O₂S характерны основные линии

 ${}^{5}D_{4} - {}^{7}F_{5} - 544 \text{ nm}$

- ${}^{5}D_{4}^{-}$ ${}^{7}F_{6}^{-}$ 459 nm
- ${}^{5}D_{4}$ ${}^{7}F_{4}$ 586 nm
- ${}^{5}D_{4}$ ${}^{7}F_{3}$ 622 nm
- ${}^{5}D_{3} {}^{7}F_{5}$ 417 nm
- ${}^{5}D_{3} {}^{7}F_{6} 383 \text{ nm}$ ${}^{5}D_{3} {}^{7}F_{4} 439 \text{ nm}$

катодолюминофоров осуществлялся Синтез методом твердофазных реакций спекания оксидов в присутствии плавней при атмосферном давлении и температуре 1150-1300 С.

Для выбора самых эффективных составов Кл была налажена методика их испытаний при возбуждении электронным пучком с энергией 5-12 кэВ и плотностью до 50 мкА/см² в вакууме не хуже 10-5 Тор. Эффективность контролировалась яркомерами ФЭС-10 и спектрофотометром на основе монохроматора МДР-23.



Рис. 2. Типовые спектры излучения различных Кл, используемых для получения белого света

На рисунке 1 приведены спектры излучения различных Кл, используемых для получения белого света. Белое свечение может традиционной триадой RGB люминофоров, достигаться марки P22. например можно также использовать но однокомпонентный люминофор P45 типа на основе оксисульфида Y₂O₂S: Тb при малой концентрации активатора. Этот путь был выбран в качестве основного направления ДЛЯ поиска эффективных составов для создания образцов КЛЛ. Его многолинейчатый спектр излучения хорошо перекрывает весь видимый диапазон и обеспечивает в сумме белое свечение в однокомпонентном люминофоре.

Был синтезирован многоактиваторный оксисульфид Y с излучающими центрами на основе Eu⁺³ и Tb⁺³, спектр излучения которого приведен на рис.3.

227



Рис. 3. Спектр излучения образцов Кл состава Y2O2S: Eu, Tb, Pr

Люминофоры этого состава обеспечивают получение белого света теплого оттенка с цветовой температурой 300-5000К, но не имеют достаточной стабильности координат цветности излучения при плотностях тока свыше 5мкА/см², так как поведение излучения различных активаторов даже в одной кристаллической матрице имеет разные характеристики.

Лучшие результаты удалось достичь на чисто однокомпонентном люминофоре CLW-2 ex6 состава $Y_{0,932}Tb_{0,012}Gd_{0,05})_2O_2S$, спектральная характеристика которого приведена на рис. 4.



Рис. 4. Спектр излучения экспериментального катодолюминофора КЛБ-2е6

Катодолюминофоры серии КЛБ-2 обеспечивают получение белого излучения с эффективностью до 10 кд/Вт с высокой стабильностью излучения. Основные светотехнические параметры приведены в таблице.

Таблица.

CLW-	<u>lm/W</u>	<u>X</u>	y	<u>L/Y</u>
2				
<u>ex1</u>	<u>26,8</u>	<u>0,259</u>	<u>0,36</u>	<u>74,4</u>
Ex3	<u>30,5</u>	0,286	<u>0,396</u>	<u>76,97</u>
Ex4	<u>34,0</u>	0,268	<u>0,386</u>	<u>87,98</u>
Ex5	<u>32,3</u>	0,306	0,385	83,84
<u>Ex6</u>	<u>32,2</u>	0,325	<u>0,410</u>	78,44
Ex7	<u>32,4</u>	0,305	0,386	83,94
Ex8	30,0	0,300	0,342	87.7

Разработанные катодолюминофоры могут использоваться в сигнальных и осветительных лампах.

Литература

1. Попов Ю.М., Труды ФИАН т.23 с.65 1963.

2. Ельяшевич М.А. Спектры редких земель. Москва, ГИТТЛ, 1953.

Abstract. Rare earth phosphors for katodoluminescence lamps. Discusses the possibility of the synthesis of Phosphors for white light for lamps with an electron beam. Phosphors are effective white radiation up to 35lm/W when excited electronic bunch 6-12 keV.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ PbF₂-EuF₃

<u>М.Н. Маякова¹</u>, О.Б. Петрова², Т.С. Севостьянова², А.В. Хомяков², В.В. Воронов¹

 Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9 e-mail: mn.mayakova@gmail.com

Твердые растворы дифторида на основе свинца перспективны в качестве новых функциональных материалов в различных областях фотоники. Наиболее интересна кубическая высокотемпературная модификация фторида свинца co структурой флюорита (пр.гр. Fm3m) и твёрдые растворы на её основе. Сильно замороженный фазовый переход первого рода из модификации низкотемпературной структурным co типом котунита (пр.гр. Рпта) в высокотемпературную модификацию происходит при 335-360 °C [1] и необратим при нормальном давлении. В данной работе были синтезированы твердые растворы в системе PbF₂ - EuF₃ методом соосаждения из твердых низкотемпературной области и растворов В твердофазным методом.

соосаждения Методом ИЗ водных растворов твёрдый раствор на основе кубического фторида свинца (пр.гр. Fm3m, a =5.9168(1) Å) получен из раствора с номинальным содержанием европия x = 0,1, параметр решетки твердого раствора на основе кубического фторида свинца соответствует составу Pb_{0.9}Eu_{0.1}F_{2.1}. Образцы, синтезированные растворов с меньшим ИЗ содержанием в исходном европия номинальным растворе, двухфазные и помимо твёрдого раствора на основе кубического фторида свинца (пр.гр. Fm3m, $a = 5.9240 \pm 0.0005$ Å) содержат ромбический фторид свинца (пр.гр. Рпта). Параметр решетки твердого раствора на основе кубического фторида свинца во всех двухфазных образцах соответствует составу Pb_{0.93}Eu_{0.07}F_{2.07}.

230

Параметр решетки ромбического фторида свинца незначительно монотонно убывает с увеличением его доли в двухфазном образце. Размеры областей когерентного рассеяния кубической фазы составляют 20-40 нм, а отсутствие уширения на рентгенограмме линий соответствующих ромбической модификации фторида свинца указывает на частицы микронных размеров для этой фазы.

Твердофазным синтезом при температуре 450-500°С с использованием фторирующей атмосферы также были синтезированы поликристаллические образцы твердых растворов на основе кубического фторида свинца с содержанием фторида европия 5, 10, 15 и 20 мол.%. Все полученные образцы однофазны, рассчитанные параметры решетки ложатся на прямую заданную уравнением а = 5,940 - 0,237x (Å), где х - мольная доля Eu³⁺.

На спектрах фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных твердых растворов (рис. 1) различимы характерные переходы Eu^{3+} с уровней ${}^{5}D_{0}$: ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (575-578 нм), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ (дублет 591, 596 нм, линии частично перекрыты), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ (полоса 610-620 нм, тоже перекрытая), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{3}$ (652 нм), ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{4}$ (700 нм).

Отсутствие расщепления линии перехода между вырожденными уровнями ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ свидетельствует об локальном окружении для всех ионов Eu³⁺. одинаковом Сравнение интенсивности линий соответствующих переходам ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ позволяет сделать вывод о симметрии кристаллического поля иона Eu³⁺ [2-3]. Доминирование по полосы соответствующей интенсивности магнитному дипольному переходу ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ над электронным дипольным переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ говорит о близком к центросимметричному окружении Eu³⁺

Соотношение интенсивностей переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ возрастает при увеличении доли твёрдого раствора на основе кубического фторида свинца с 0,43 до 0,47 и для образца с номинальным составом $Pb_{0.9}Eu_{0.1}F_{2.1}$ достигает значения 0,54.



Рис. 1. Спектры ФЛ поликристаллических препаратов номинального состава:

- а 1 Pb_{0,95}Eu_{0,05}F_{2,05}; 2 Pb_{0,9}Eu_{0,1}F_{2,1}; 3 Pb_{0,8}Eu_{0,2}F_{2,2};, полученных твердофазным синтезом.
- б 1 Pb_{0,99}Eu_{0,01}F_{2,01}; 2 Pb_{0,98}Eu_{0,02}F_{2,02}; 3 Pb_{0,95}Eu_{0,05}F_{2,05}; 4 Pb_{0,9}Eu_{0,1}F_{2,1}, полученных растворным методом.

На врезках – укрупненный фрагмент максимума перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$

Мы связываем это с влиянием на симметрию европиевых центров люминесценции в частицах твердого раствора на основе кубического фторида свинца окружения орторомбического

фторида свинца. Это влияние может быть заметным в силу значительного превосходства размеров микронных частиц орторомбического фторида свинца над наноразмерными частицми твердого раствора на основе кубического фторида свинца.

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

Литература

- 1. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии (2004). Т. 73, № 4. С. 404-434.
- 2. Weber J., Optical properties of ions in crystals; Crosswhite, H. M., Moose, H. W., Eds.; Interscience: New York, 1967. P. 467.
- Асеев В.А., Колобкова Е.В., Некрасова Я.А., Никоноров Н.В., Рохмин А.С. Aseev // Физика и механика материалов (2013). Т.17. № 2. С.135-141.

Abstract. The PL spectra of solid solutions in the PbF_2 -EuF₃ system are studied. Samples were obtained by coprecipitation from aqueous solutions and a solid-state sintering. It was found that an increase in the proportion of europium in the initial solution during coprecipitation promotes the crystallization of the high-temperature cubic phase of solid solutions based on lead fluoride. To stabilize the high-temperature phase, about 7 mol.% europium in solution is sufficient. The luminescent centers of Eu³⁺ in solid solutions obtained by solid-state synthesis have a greater symmetry than those obtained by coprecipitation from aqueous solutions.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ АП-КОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ SrF_2 : Yb:R (R = Er, Tm)

<u>М.Н. Маякова</u>, Ю.А. Ермакова, Д.В. Поминова, Р.П. Ермаков, В.В. Воронов

Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38 e-mail: mn.mayakova@gmail.com

Неорганические фториды нашли свое применение во многих областях науки техники перспективных И И ОДНИМ ИЗ направлений является исследование ап-конверсионных люминофоров, позволяющих переводить ближнее инфракрасное излучение накачки в видимый диапазон света или используемых в качестве источников белого света.

Методом были соосажления ИЗ водных растворов синтезированы образцы люминофоров SrF2:Yb:Er и SrF2:Yb:Tm со структурой флюорита, содержание редкоземельных элементов варьировалось (P33)которых В широком В диапазоне Использовании фтороводородной концентраций. кислоты в агента приводило качестве фторирующего К фазовому полное удаление легколетучих компонентов расслоению, возможно при дополнительной термообработке (600 °C, 1 ч). При использовании фторида аммония в качестве фторирующего агента осаждение образца протекает эффективно, размеры ОКР осадков лежат в области 15-20 нм, а, возникающее фазовое расслоение в диапазоне общей концентрации РЗЭ от 10 до 23 мол.%, устраняется после отжига. Внедрение NH_4^+ -ионов во флюоритоподобную структуру SrF₂ (при синтезе С качестве фторирующего агента фторида использованием в аммония) происходит с образованием твёрдого раствора Sr_{1-х-v-} $_{z}Yb_{x}Tm_{y}(NH_{4})_{z}F_{2+x+y-z}$, растворимость NH_{4}^{+} -ионов зависит ОТ концентрации РЗЭ и с увеличением содержания легирующей добавки возрастает. Были измерены показатели энергетического выхода синтезированных образцов. Отмечено влияние величины избытка фторирующего энергетический агента: выход полученных при сильном избытке фторида аммония, ниже на порядков по сравнению С образцами, несколько синтезированными при слабом избытке. При этом методика синтеза (прямая, обратная или совместная) оказывает малое влияние на состояние решетки и микроструктуры образцов. На данных анализа полученных выделена область основе перспективных составов ап-конверсионных люминофоров: Sr_{1-х-} _vYb_xEr_yF_{2+x+y} (x = 5-7.5; y = 0.5-2 мол.%) и Sr_{1-x-y}Yb_xTm_yF_{2+x+y} (x = 5-10; у = 0.1-0.2 мол.%), обеспечивающие ап-конверсионную люминесценцию с энергетическим выходом более 5% для люминофоров с общей формулой $Sr_{1-x-y}Yb_xEr_yF_{2+x+y}$ и около 2% для Sr_{1-х-у}Yb_xTm_yF_{2+х+у} при плотности накачки 1 Вт/см² на длине волны 974 нм.

На основе полученных спектров наиболее эффективных аплюминофоров проведено конверсионных математическое люминофоров моделирование цвета смеси на диаграмме цветности и путем механического смешения получены образцы с координатами люминесценции на диаграмме желаемыми цветности. Для полученных образцов проведена спектральнолюминесцентная характеризации смесей люминофоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-32-00654 мол_а.

Abstract. We have synthesized highly efficient visible range irradiating Yb:Er- and Yb:Tm-doped SrF₂-based up-conversion luminophores. We have actual SrF₂:Yb:Er compositions with up-conversion efficiencies exceeding 5% (pumping power 1 W/cm2 at 974 nm wavelength). We established that the particle size and morphology of the precipitated nanopowders were essentially independent from the fluorinating reagent used, the starting materials' ratio and the conditions of thermal treatment. Prepared mechanical mixtures of those components, evaluated chromaticity coordinates of the aforementioned mixtures, and demonstrated the potential for smooth adjustment of the said coordinates by varying the corresponding mixture compositions.

ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДУЛЯТОРА МАХА-ЦЕНДЕРА

Г.Д. Петрухин, А.С. Дурнов

в.ч. 33965, г. Москва

В волоконно-оптических линиях связи (ВОЛС) последнего поколения, работающих со скоростями 40 и более гигабит в секунду, используются фазовые или амплитудно-фазовые способы модуляции. Технически модуляция обеспечивается после выхода светового потока (несущего колебания) из его источника (полупроводникового лазера-ППЛ), т.е. реализуется модуляция, которую принято называть внешней.

В большинстве случаев управление параметрами несущего колебания (интенсивностью, фазой), обеспечивается с помощью устройства, называемого в литературе модулятором Маха-Цендера (ММЦ).

На рис. 1 показана типичная (но не единственно возможная) топология ММЦ. На подложке в большинстве случаев из ниобата формируется $(LiNbO_3)$ или ЛИТИЯ тем ИНЫМ методом волноведущая структура (жирные линии). В непосредственной близости от волноведущей структуры (BBC) располагают В электродов: общем случае группы модулирующих две И смещения.

В идеальном случае (свойства подложки постоянны по ее площади и объему, и BBC строго симметрична) при отсутствии напряжений на всех электродах входной световой поток в точке. А делится на два (верхняя и нижняя ветки BBC). Каждая составляющая разделенного светового потока проходит одинаковый геометрический (и оптический) пути.

В точке Б разделенные потоки очевидно имеющие одинаковую фазу суммируются (конструктивная интерференция). При отсутствии потерь в BBC мощность сигнального потока на входе и выходе ММЦ в этом случае одинакова.



Рис.1. Типовая конструкция ММЦ в интегральном исполнении

Если на модулирующие электроды подать напряжение, при котором сдвиг фаз световых потоков, проходящих по верхнему и нижнему участкам ВВС окажется равным 180° (так называемое полуволновое напряжение), то в точке Б (на выходе ММЦ) интерференция окажется деструктивной и фотодетектор, фиксирующий выходной световой поток, в идеальном случае покажет нулевой уровень.

Отметим, что все фотодетекторы, работа которых базируется как на внешнем фотоэффекте (ФЭУ), так и не внутреннем (фотодиоды, p-i-n фотодиоды, лавинные фотодиоды) реагируют на электрическую составляющую электромагнитного поля (ЭМП).

Поэтому явление конструктивной и деструктивной интерференции в данном случае относится именно к электрической составляющей ЭМП.

На электроды смещения обычно подают постоянное напряжение, изменяя которое можно менять положение рабочей точки на модуляционной характеристике МХ ММЦ. Под МХ понимается зависимость фиксируемого фотодетектором уровня

выходного сигнала ММЦ от напряжения смещения. Напряжение, подаваемое на электроды смещения, можно использовать и для «симметрирования модулятора», если за счет каких-либо технологических огрехов оптические пути световых потоков (верхнего и нижнего) оказались различными (при отсутствии напряжений и на модулирующих электродах, и на электродах смещения).

При описании работы ММЦ, по умолчанию, считалось, что входной световой поток монохроматичен. Так полагают и авторы большинства публикаций, посвященных анализу работы этого получается, при деструктивной модулятора. Поэтому ЧТО интерференции выходе ММЦ оказывается нулевой на сигнальный уровень (шумы в расчет не принимаются, что на передающем конце ВОЛС вполне допустимо).

Авторы задались целью расчетным путем оценить, как сказывается немонохроматичность несущего колебания на модуляционной характеристике ММЦ.

Расчеты проводились по формулам, предложенным в [1].

Для упрощения было принято, что оптическая длина (фаза) под действием управляющего модулирующего напряжения изменяется только в одном (верхнем) плече ММЦ. Упрощенная топология модулятора для этого случая показана на рис. 2.



Рис.2. Упрощенная конструкция ММЦ в интегрально-оптическом варианте

Нетрудно понять, что в модуляторе, который показан на рис. 2 величина напряжения, обеспечивающего сдвиг фаз в плечах

модулятора 180°, будет в два раза больше чем в модуляторе, представленном на рис. 1

Полуволновое напряжение (U_{π}) вычислялось по формуле:

$$U_{\pi} = \frac{\lambda d}{2n_0^3 r_{33}l} \tag{1}$$

B (1)

λ – длина волны оптического потока,

d – ширина зазора между электродами в мм,

 n_0^3 – эффективный показатель преломления ниобата лития (рассчитывается по формуле 2)

*r*₃₃ – электрооптический коэффициент ниобата лития,

l – длина электродов в мм.

$$n_0^3 = \sqrt{\frac{4,913 - 2,78 * 10^{-2} * \lambda^2 + (0,1173 + 1,65 * 10^{-8} * T^2)}{\lambda^2 - (0,212 + 2,7 * 10^{-8} * T^2)^2}}$$
(2)

В (2) *Т* – температура в Кельвинах

Сдвиг фаз $\Delta \phi$ вычисляется по формуле:

$$\Delta \varphi = \frac{2\pi}{\lambda} n_0^3 r_{33} \frac{l}{d} U_M,\tag{3}$$

В (3) *U*_M модулирующее (управляющее) напряжение.

Расчет модуляционной характеристики был произведен в программе Matlab. При этом использовались следующие численные значения.

T = 298 K; $r_{33} = 3,4 * 10^{-12};$ $d = 4 * 10^{-4} \text{ MM};$ $l = 18,5 * 10^{-3} \text{ MM};$

Расчеты проведены на длинах волн 1,55 и 1,31 мкм и длинах, отличающихся от приведенных, на ±3 %. Рассчитанные модуляционные характеристики представлены на рис. 3 и 4 соответственно. На рисунках в укрупненном масштабе показаны участки МХ в области деструктивной интерференции.



Рис.3. Модуляционная характеристика ММЦ (λ =1,55 мкм)



Рис.4. Модуляционная характеристика ММЦ (λ =1,31 мкм)

Из полученных результатов следует, что ММЦ обеспечивает вполне приемлемые с технической точки зрения результаты (разницу максимальным и минимальным между уровнями выходного светового потока) даже, если ширина спектра лазера, излучение которого модулируется весьма велика (6%) OT центральной частоты).

Однако, это не значит, что в передающих модулях ВОЛС можно использовать лазеры с произвольно широким спектром излучаемого колебания, т.к. от ширины спектра несущего колебания зависит уровень хроматической дисперсии в оптическом волокне.

Литература

1. О. Ю. Пикуль, В. В. Криштоп, П. С. Гончарова, М. Н. Литвинова, А. В. Сюй Оптические процессы в анизотропных кристаллах : учеб. пособие / под ред. В. В. Криштопа. – Хабаровск : Изд-во ДВГУПС, 2012. – 131 с. : ил.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА НИТРАТА СЕРЕБРА С 2-(N-АЦЕТИЛАМИНО)-5-МЕТИЛПИРИДИНОМ И DFT РАСЧЁТЫ

А.С. Берёзин, О.В. Антонова, Е.В. Лидер

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия 630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3 berezin@niic.nsc.ru

Одним из важнейших направлений современной химии является поиск новых лекарственных препаратов и изучение их биологической активности. Использование лигандов природного происхождения при синтезе новых органических лигандов и, затем, металлокомплексов на их основе, позволяет предположить возможные биологические свойства новых веществ, относящихся к тому же классу. Одним из гетероциклов, имеющих широкое распространение входящий в большое количество И биологически активных веществ, является пиридин, который является структурным фрагментом различных типов витаминов (В₆ и В₃). Согласно имеющейся литературе, производные ацетиламинопиридина обладают высокой цитотоксичностью, поэтому перспективным представляется использование комплексов переходных металлов С производными С ацетиламинопиридина. другой стороны, производные люминесцирующего природного гетероцикла, пиридина _ являются перспективным классом для синтеза малотоксичных люминесцирующих комплексных соединений, которые могут быть использованы, в том числе, в качестве биолюминесцентных фотосенсибилизаторов фотодинамической маркеров ИЛИ В терапии.

В работе исследован комплекс нитрата серебра(I) с 2-(Nацетиламино)-5-метилпиридиномом {[AgL₂](NO₃)}₂. Геометрия комплекса отличается от геометрии большинства ацетиламинопиридинов поворотом ацетиламино-группы, что обеспечивает образование димера, где лиганд выступает в качестве мостика (атом кислорода ацетильной группы и атом азота пиридина координируют два разных иона серебра). Спектр

242

фотолюминесценции поликристаллического комплекса при комнатной температуре практически отсутствует. Понижение температуры до 77К приводит к многократному увеличению интенсивности (на 3 порядка), уменьшению ширины линий в спектре и проявлению колебательной структуры с волновым числом $\Delta k \approx 1500 \pm 100$ см⁻¹ (Рис. 1). Такое значение волнового типичным числа является ДЛЯ органических молекул, содержащих пиридиновый цикл. Полученный комплекс обладает миллисекундными временами жизни люминесценции при 77К, а послесвечения совпалает спектр co спектром фотолюминесценции. Таким образом, в комплексе наблюдается фосфоресценция при низкой температуре, которая исчезает при 300K. Экспериментальные повышении температуры ДО совокупности результаты В проведенными С квантовохимическими расчётами позволили установить механизмы электронных переходов в исследуемом комплексе.



Рис. 1. Температурная зависимость спектра фотолюминесценции (слева) и нормированной интегральной интенсивности спектра фотолюминесценции (справа) поликристаллического комплекса $\{[AgL_2](NO_3)\}_2$ при $\lambda_{Bo36}=315$ нм

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-00275 мол_а).

Abstract. A novel silver(II) nitrate complex with 2-(N-acetylamino)-5methylpyridine has a non-typical geometry for acetylaminopyridine and the ligand is a bridge between two silver ions. The complex shows phosphorescent properties at 77K with resolved vibronic structure and the intensity of spectrum decreases by 3 orders of magnitude at 300K.

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРИСТЕНОЧНОГО СЛОЯ КАПЛИ ЖИДКОСТИ С ПОМОЩЬЮ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА

<u>И.Н. Павлов</u>, И.Л. Расковская, Б.С. Ринкевичюс, А.В. Толкачев

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» Россия, 111250, Москва, ул. Красноказарменная, 14 e-mail: inpavlov@bk.ru

Метод поверхностного плазмонного резонанса (ППР) [1] относится к оптическим методам диагностики тонкого (порядка нескольких сотен нанометров) пограничного слоя исследуемой среды. Как известно, поверхностные плазмоны - это колебания плотности свободных электронов на поверхности металла, возбуждаемые внешним воздействием, обычно эванесцентной волной, образующейся при полном внутреннем отражении стеклянной поляризованного света внутри призмы. При (обеспечении значений определенных условиях нужных толщины металлической пленки, длины волны, состояния поляризации и угла падения возбуждающего света, соотношения преломления стеклянной показателей призмы, металла И исследуемой среды) возникает так называемый поверхностный резонанс, при котором, несмотря плазмонный выполнение внутреннего отражения, полного интенсивность **УСЛОВИЯ** отраженного излучения равна нулю. При отклонении любого из например, показателя преломления параметров, среды, OT резонансного значения эффективность генерации поверхностных плазмонов падает и появляется отраженный свет, что и является сигналом нарушения резонансных условий. Таким образом, если возбуждающего качестве использовать В света широкий коллимированный лазерный пучок, то на экране в отраженном свете можно наблюдать изменение показателя преломления среды по изменению интенсивности падающего на экран света. Изменение быть показателя преломления среды может

обусловлено изменением ее температуры, фазового состава (образования, например, льда или пузырьков газа в воде), концентрации определенных веществ в растворителе и т.д. Зная зависимость показателя преломления от изменяющегося параметра, можно определить величину изменения этого параметра в соответствующем месте пограничного слоя.

Для того чтобы продемонстрировать возможности метода ППР, была разработана и создана экспериментальная установка, подробно описанная в статье [2]. Схема установки приведена на рисунке 1а.



Рис. 1. Схема установки (а) и пример получаемого изображения капли (б): 1 – лазер, 2 – расширитель пучка, 3 – поляризатор, 4 – стеклянная призма, 5 – стеклянная пластинка с металлическим напылением, 6 – капля, 7 – объектив, 8 – цифровая камера, 9 – компьютер

Она состоит из полупроводникового лазерного модуля 1 с длиной волны 655 нм и мощностью 5 мВт, расширителя пучка 2, поляризатора 3, прямоугольной стеклянной призмы 4, на основание которой помещается стеклянная пластинка 5 с напыленной золотой пленкой толщиной 50 нм, экрана или объектива 7 и цифровой видеокамеры 8. Исследуемая капля 6 помещается на поверхность пленки, освещаемую широким коллимированным лазерным пучком регистрируется И изображение отраженного пучка (рис. 1б). Как было показано выше, при изменении показателя преломления тонкого слоя пленкой, происходит капли, граничащего С изменение интенсивности в соответствующем месте экрана. По результатам

обработки полученных при протекании исследуемого процесса изображений можно судить об изменении интересующего нас параметра.

C созданной были помощью установки проведены исследования процессов растекания, испарения, нагревания, охлаждения, кристаллизации и перемешивания капель жидкостей стеклянной поверхности пластинки С на металлическим напылением. Кроме того, для исследования указанных процессов применялись методы нарушенного дополнительно полного внутреннего отражения [3] и рефракционный с использованием структурированного лазерного излучения [4, 5].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-08-00948-а) и стипендией Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным областям развития российской экономики на 2015-2017 гг.

Литература

1. Homola J., Yee S.S., Gauglitz G. Surface plasmon resonance sensors: review // Sensors and Actuators B. 1999. V. 54. P. 3-15.

2. Pavlov I.N., Rinkevichyus B.S., Vedyashkina A.V. Application of surface plasmon resonance method for visualization of processes in a near-wall liquid layer // Journal of Physics: Conference Series. 2016. V. 737. No. 1. P. 012044.

3. Павлов И.Н., Ринкевичюс Б.С., Толкачев А.В. Установка для визуализации испарения капли жидкости методом нарушенного полного внутреннего отражения лазерного пучка // Приборы и техника эксперимента. 2013. №2. С. 130-135.

4. Павлов И.Н., Расковская И.Л., Толкачев А.В. Структура микрорельефа поверхности испаряющейся с шероховатой подложки капли как возможная причина гистерезиса краевого угла // ЖЭТФ. 2017. Т. 151. № 4. С. 670-681.

5. Павлов И.Н., Расковская И.Л., Ринкевичюс Б.С. Восстановление профиля поверхности капли жидкости на основе послойного лазерного зондирования // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 13. С. 19-25.

Abstract. Possibilities of the optical method of surface plasmon resonance in diagnosis of properties of a transparent liquid droplet lying on a substrate are described in the paper. It is shown that processes of heating, cooling, crystallization, spreading and mixing can be visualized with help of this method. Measured parameters are contact spot area, distribution of temperature, concentration or phase structure in a thin boundary layer of liquid.

ВЛИЯНИЕ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ И ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ РЯДА ШЕЕЛИТА ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В КАЧЕСТВЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.А. Рядун, В.А. Надолинный

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Тел.:(383) 330-95-15, Факс: (383) 330-94-89, ryadunalexey@mail.ru

Востребованность сцинтилляционных кристаллов в различных областях их практического применения стимулирует поиск новых материалов, отвечающих современным требованиям.

В последнее время изучается активно возможность вольфраматов кристаллов молибдатов использования И В качестве сцинтилляционных материалов [1-3] благодаря ИХ химической, термической и радиационной стойкости и хорошей технологичности. Другими перспективными сцинтилляционными материалами являются кристаллы трибората лития и бета бората бария [4].

Актуальность исследований особенностей вхождения ионов переходных металлов в структуру оксидных кристаллов в настоящее время также связана с разработкой оптических активных сред на основе новых типов оксидных кристаллов, легированных ионами переходных металлов для решения современных задач в медицине, космических исследованиях, ядерных программах и т.д.

В настоящей работе проведены комплексные исследования влияния примесных ионов переходных металлов на люминесцентные свойства следующих оксидных кристаллов: $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$, $ZnWO_4$, $NaBi(MoO_4)_2$, $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$, Pb_2WO_4 и LiB_3O_5 .

Для кристаллов Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO₄)₃ определены структурные

положения и электронные состояния исследуемых ионов переходных металлов ($Cu^{2+} Cr^{3+}$, Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ce^{3+}) на основании данных ЭПР. Для кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ показано, что зарядовая компенсация может осуществляться катионными вакансиями.



Рис. 1. Внешний вид кристаллов Li_{2-2x}Zn_{2+x}MoO₄

беспримесные При 300K кристаллы $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$ обладают люминесценцией с $\lambda = 388$ нм, спад которой описывается двухэкспоненциальной зависимостью с τ_1 = 2нс и τ_2 = 6нс. При активировании кристаллов ионами переходных металлов наблюдается люминесценция с λ=560нм. Причем интенсивность этой люминесценции зависит OT концентрации и от зарядового состояния иона переходного металла. Установлено, что наблюдаемая люминесценция на $\lambda =$ 560нм обусловлена катионными вакансиями.

результате B восстановительного отжига кристаллов $Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$, ионами активированных меди И церия происходит образование вакансий кислородных преимущественно в позиции кислорода, соединяющего ион молибдена и лития, в результате ион молибдена приобретает зарядовое состояние Мо⁵⁺. При фотовозбуждении обнаружены эффекты насыщения и кросс-релаксации в спектрах ЭПР Mo^{5+} . В запрещенной зоне ионы меди Cu^{2+} имеют уровни энергии ниже, чем Mo^{5+} , а ионы церия Ce^{3+} имеют уровни энергии выше, чем Mo^{5+} .



Рис.2. Спектр ЭПР при 77К кристалла Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO₄)₃, активированного ионами меди и отожженного в CO₂ атмосфере после УФ фотовозбуждения

Для кристаллов ZnWO₄ и NaBi(MoO₄)₂, активированных ионами гадолиния, показано, что ионы гадолиния входят в структуру исследуемых кристаллов в зарядовом состоянии Gd³⁺, S=7/2 и не влияют на люминесцентные характеристики кристаллов. Ионы Gd³⁺ в кристалле ZnWO₄ занимают положение цинка, а в кристалле NaBi(MoO₄)₂ занимают позицию висмута.

Исследования кристаллов LiB₃O₅ показали возможность вхождения в структуру примесных атомов углерода, молибдена и Для ИОНОВ меди рассчитаны параметры меди. спингамильтониана и определено положение в структуре кристалла – тетраэдрическая позиция иона лития с расстоянием до атомов кислорода, соответствующим длине связи медь – кислород (*г*≈2А). При облучении высокоэнергетичными электронами в ростовых кристаллах и кристаллах, использованных в качестве образуется лазерных элементов, однотипный набор радиационных дефектов. При облучении электронами образуются три типа стабильных радиационных центра: электронный центр B²⁺, межузельный кислород O⁻ и дырочный кислородный центр O⁻ вблизи примеси углерода.



Рис.3. Предполагаемая структура дефекта, включающего ион меди Cu²⁺. V – кислородная вакансия

Образующийся при вхождении примеси меди в структуру кристалла Pb₂MoO₅ дефект имеет одно выделенное направление, соответствующее направлению линейной конфигурации связей Pb-O-Mo. Наблюдаемое сверхтонкое расщепление на одном атоме свинца дает основание предположить, что ион меди кристалла молибдена. структуре ИОН Для замещает В компенсации заряда и объяснения параметров СТС на меди нужно предположить, что в линейной конфигурации Pb-O-Mo замещении иона молибдена на ион меди образуется при кислородная вакансия между ионом меди и ионом свинца, а свинец находится в зарядовом состоянии Pb⁴⁺.

Исследования кристаллов Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃ позволили зарядовое состояние и структурное определить положение примесных ионов меди. Обнаружено, что для беспримесного кристалла Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃ наблюдается люминесценция с максимумом на длине волны 520нм, интенсивность которой понижением температуры. Установлено, растет С что $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ допирование кристаллов ионами меди приводит к увеличению интенсивности люминесценции на 520нм. Предполагается, что за люминесценцию ответственны катионные вакансии, обеспечивающие зарядовую компенсацию при замещении ионов лития на ионы меди Cu^{2+} .

Литература

1. Kapusta M., Balcerzyk M., Moszynski M., Pawelke J. // Nucl. Instr. And Meth. – 1999. – A421. – P. 610-613.

2. Zhu. R. // Inorganic Scintillators and Their Applications. Proc. of the Intern. Conference "SCIN 97". – Shanghai, China, –1997. – P.73.

3. Xue L., Wang Y., Lv P., Chen D., Lin Z., Liang J., Huang F., Xie Z. // Cryst. Growth Design. – 2009. – 9. – P. 914 – 920.

4. Портников А.В., Огородников И.Н., Кудяков С.В., Кружалов А.В., Вотяков С.Л. // ФТТ. – 1997. -39. С.1380.

Abstract. The results of the EPR and photoluminescence studies of Li₂. $_{2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$, ZnWO₄. NaBi(MoO₄)₂, Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO₄)₃, Pb₂WO₄ and LiB₃O₅ crystals doped with transition metal ions are presented. On the basis of an analysis of the angular dependences of the EPR spectra, the charge states and structural positions of the impurity ions are established and the parameters of the EPR spectra are calculated. Investigations of the luminescence properties reveal a maximum at λ =520nm is observed that luminescence with for $Li_{2-2x}Mg_{2+x}(MoO_4)_3$ and at $\lambda = 560nm - for Li_{2-2x}Zn_{2+x}(MoO_4)_3$. A decrease in the temperature increases the intensity of this luminescence. It is found that the doping this crystals with transition metal ions increases the luminescence intensity. It is supposed that cation vacancies, which provide the charge compensation when transition metal ions substitute for lithium ions, are responsible for the luminescence. For Pb₂MoO₅ and LiB₃O₅ crystals, the features of defect formation when impurity ions enter the structure are determined. The reason for the appearance of the color of LiB₃O₅ crystals, which appeared after a long time of operation as laser elements, was determined. And for Pb₂MoO₅ crystals it was determined that the observed light scattering with the direction of the light beam perpendicular to the a axis can be due to the collective effect of the occurrence of two and four valence ions replacing molybdenum in the linear configuration of the Pb-O-Mo bonds.
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ

<u>М.С. Смирнов</u>, О.В. Овчинников, А.И. Звягин, Т.С. Кондратенко, А.С. Перепелица

Воронежский государственный университет, Россия, 394006 г. Воронеж, Университетская пл., 1., 473-2208-780, Smirnov_M_S@mail.ru

Полупроводниковые кристаллы, а также диэлектрики, легированные редкоземельными элементами находят обширные применения в качестве твердотельных лазеров, волоконных усилителей. биометок, солнечных элементов, И других устройств. Ключевым оптоэлектронных является высокий квантовый выход люминофоров на основе ионов редкоземельных элементов. При фотовозбуждении поглощает, как правило, передаёт возбуждение редкоземельным матрица, И ионам. переноса возбуждения Детализация процессов В каждом конкретном случае, является необходимой для оптимизации эффективности возбуждения люминесценции редкоземельных ионов.

Значительный интерес к нанокристаллам размерами порядка Ванье-Мотта боровского радиуса экситона определяется зависимостью абсорбционных и люминесцентных свойств от их размера. Такие нанокристаллы также называют квантовыми точками (КТ). Особое место среди разнообразных КТ по составу, размеру и пассивирующим оболочкам форме, занимают нанокристаллы, легированные редкоземельными ионами. В таких объектах суммируются уникальные свойства как КТ, так и ИОНОВ. редкоземельных Ключевой вопрос ИХ успешного применения заключается в знании механизмов формирования, переноса и деградации возбуждений на состояниях КТ внедренного в неё иона европия. Зачастую выводы о способе европия возбуждения основываются ИОНОВ только на стационарных спектрах возбуждения люминесценции. Отсутствуют исследования кинетики затухания люминесценции. Остаются неясными механизмы возникновения люминесценции

253

ионов редких земель при возбуждении квантовых точек, механизмы взаимодействия центров излучательной рекомбинации и редкоземельных ионов.

работы Целью являлось исследование процессов люминесценции коллоидных $Zn_{r}Cd_{l-r}S$, возбуждения КΤ И пассивированных тиогликолевой кислотой (TGA) или глицином и легированных ионами европия. Для достижения поставленной цели использовался комплексный подход к синтезу образцов. Первым этапом было приготовление люминесцирующих органометаллических комплексов ионов европия с β - дикетоном. Для этого в раствор нитрата европия добавлялся В-дикетон 1-(2-Теноил)-3,3,3-трифлюорацетон. Далее раствор нагревался до 40 С и pH раствора при помощи NaOH доводился до 6.5. О формировании комплекса европия с *β*-дикетоном судили по красной люминесценции. возникновению Для синтеза коллоидных КТ в водный раствор бромида кадмия (для КТ смешанного состава смесь растворов бромида кадмия и бромида цинка) добавляли тиогликолевую кислоту и при помощи NaOH доводили pH до 6.5. Далее смешивали раствор комплексов ионов европия и кадмия и покапельно вносили сульфид натрия. После окончания синтеза для удаления не связавшегося с КТ комплекса европия готовые КТ высаживали этанолом, центрифугировали и повторно растворяли в дистиллированной воде. Для определения состава в КТ Zn_xCd_{1-x}S исследовали рентгеновскую дифракцию, представленную на рис 1., используя эмпирический закон Обнаруженные рентгеновской Вегарда. пики дифракции соответствуют кубической кристаллической решётке, как для чистых сульфида цинка и кадмия, так и для твёрдых растворов. С увеличением х рефлексы рентгеновской дифракции сдвигаются от рефлексов CdS к ZnS. Все обнаруженные рефлексы оказались уширенными из-за малых размеров кристаллитов, размеры которых определяли по формуле Шеррера (1) для рефлекса (111):

$$\left\langle d\right\rangle = \frac{0.89 \cdot 1.54}{\Delta\beta \cdot \cos\theta},\tag{1}$$

где $\Delta\beta$ ширина на половине высоты рентгеновского рефлекса, θ – угол Брегга. Средние размеры исследованных КТ Zn_xCd_{1-x}S независимо от состава оказались около 3 нм.

Спектры поглощения чистых КТ Zn_xCd_{1-x}S представлены на рис. 2. Для всех спектров поглощения хорошо видна особенность (полоса), обусловленная поглощением в основное состояние экситона. Она расположена в области от 2.9 эВ (КТ CdS) до 4.1 эВ (КТ ZnS). Энергия экситона для КТ всех составов оказывается сдвинутой на 0.5 эВ относительно энергии ширины массивных полупроводников. запрещённой ЗОНЫ Спектры $Zn_{x}Cd_{I-x}S$, европия КТ легированных поглощения ионами идентичны спектрам поглощения чистых КТ $Zn_rCd_{l-r}S$.



Рис. 1. Рентгеновская дифракция коллоидных КТ Zn_xCd_{1-x}S



Рис. 2. Спектры поглощения КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ в зависимости от состава, $\langle d \rangle = 3$ нм. На врезке зависимость энергии экситона от сост ава (x)



Рис. 3. Спектры люминесценции КТ Zn_xCd_{1-x}S



Рис. 4. Спектры люминесценции КТ ZnS, металлорганического комплекса с ионами Eu³⁺ и КТ ZnS легированных ионами европия

Все КТ $Zn_xCd_{1-x}S$ при облучении УФ излучением с длиной волны 313 нм проявляют люминесценцию (рис. 3). Полоса люминесценции при увеличении содержания Zn в твёрдом растворе испытывает коротковолновый сдвиг от 640 нм для KT CdS до 460 нм для KT ZnS, однако этот сдвиг по шкале энергий оказывается меньше, чем сдвиг энергии основного состояния экситона в поглощении. Поскольку стоксов сдвиг для полосы люминесценции относительно энергии поглощения в основное состояние экситона составляет не менее 1 эВ, а ширина полосы на половине высоты ~ 1 эВ, то за свечение отвечают дефекты.

При возбуждении люминесценции Zn_xCd_{1-x}S, легированных ионами европия, в спектрах люминесценции кроме полосы люминесценции, обусловленной дефектами КТ, появляется набор узких пиков области от 590 нм до 700 нм (рис. 4). При этом в спектре возбуждения металлорганического комплекса с ионами Eu³⁺ присутствует одна полоса, совпадающая по положению и форме со спектром поглощения *β*- дикетона, а в спектре возбуждения КТ ZnS, легированных ионами европия, кроме этой полосы, появляется также полоса, обусловленная поглощением КТ ZnS. Для КТ смешанного состава в спектре люминесценции также наблюдаются полосы, обусловленные свечением ионов европия. Однако интенсивность ИХ уменьшается пропорционально концентрации CdS в составе KT $Zn_xCd_{l-x}S$. спектре возбуждения люминесценции Поскольку В ИОНОВ европия присутствуют полосы, обусловленные поглощением как β - дикетона, так и КТ Zn_xCd_{1-x}S, то возбуждение ионов европия осуществляется двумя путями. Первый – путём передачи возбуждения от молекулы β - дикетона, второй от КТ Zn_xCd_{1-x}S.

Таким образом, в работе были синтезированы КТ $Zn_xCd_{I-x}S$, как чистые, так и легированные ионами европия. В спектре люминесценции легированных КТ наблюдаются полосы люминесценции, обусловленные ионами европия.

Работа поддержана грантом РФФИ (№17-02-00748а).

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ С ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ И КУБИЧЕСКОЙ СТРУКТУРАМИ

М.А. Борик², <u>Т.В. Волкова</u>¹, Е.Е. Ломонова², В.А. Мызина², П.А. Рябочкина¹, Н.Ю. Табачкова³, А.Н. Чабушкин¹

¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Россия, 430005, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68 ²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38 ³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4 e-mail: sendboxvv@mail.ru

Кристаллы на основе диоксида циркония с тетрагональной и кубической структурами широко применяются в качестве функционального и конструкционного материала в различных областях науки и современной техники. В частности, кристаллы стабилизированного циркония частично диоксида С структурой являются основой тетрагональной для режущих инструментов, элементов триботехники, медицинских техники и т.д. Кристаллы стабилизированного электронной обладающие кубической циркония, структурой, диоксида известные как фианиты, являются имитаторами драгоценных камней, а также перспективны в качестве активных сред для твердотельных лазеров с диодной накачкой. Кроме того, для кристаллических материалов на основе диоксида циркония, легированных оксидами элементов второй и третьей групп Периодической системы, характерно ионной наличие проводимости, что позволяет использовать их в качестве твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах.

Для чистого ZrO₂ при комнатной температуре стабильной является моноклинная модификация, которая не представляет интерес для практического применения. Тетрагональная и кубическая модификации кристаллов на основе диоксида циркония стабильны при температурах свыше 1170°C и 2370°C,

соответственно. Ввод оксидов редкоземельных и щелочноземельных элементов позволяет существенно снизить температуры фазовых переходов и стабилизировать высокотемпературные модификации.

В качестве оксидов стабилизаторов могут выступать оксиды иттрия и гадолиния. Такое гетеровалентное замещение части $Y^{3+}(Gd^{3+})$ Zr^{4+} приводит образованию на ИОНЫ К ИОНОВ анионной подрешетке. кислородных вакансий В Наличие кислородных вакансий и их расположение существенно влияет на электрофизические и оптические свойства данных материалов. При этом взаимодействие кислородных вакансий с ионами катионов или между собой может привести к образованию 0 выявлении таких ассоциатов ассоциатов. методами селективной лазерной спектроскопии и их влиянии на ионную проводимость в поликристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ сообщается в работе [1]. Авторами работы [1] установлено, что с увеличением концентрации стабилизирующего оксида в данных материалах существенно уменьшается значение ионной проводимости, что, по их мнению, обусловлено образованием ассоциатов с участием ионов катионов и кислородных вакансий и их взаимодействием между собой.

Следует заметить, что в большинстве работ, посвященных изучению особенностей локальной структуры кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , в качестве объектов исследования выбирались поликристаллы. При этом исследования монокристаллических образцов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Eu_2O_3 проводилось лишь для отдельных составов [2–4]. Работ по исследованию монокристаллов ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 , для которых концентрация стабилизирующего оксида Gd_2O_3 изменялась бы в широком интервале значений, в доступных нам литературных источниках обнаружено не было.

В настоящей работе методами рентгеновской дифракции и рассеяния комбинационного (KPC) спектроскопии света выполнены исследования фазового состава монокристаллов ZrO₂-(2.7 – 33 мол.%) Gd₂O₃-0.1 мол.% Eu₂O₃, полученных методом направленной кристаллизации расплава С использованием прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере. Анализ результатов, полученных методом КРС,

259

показал, что для кристаллов ZrO_2 -2.7 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 , ZrO_2 -3.6 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 доминирующей является тетрагональная фаза, кристаллы ZrO_2 -12 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 , ZrO_2 -14 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 , ZrO_2 -16 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 , ZrO_2 -16 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 характеризуются кубической структурой, а для кристалла ZrO_2 -33 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 характерна структура пирохлора.

Методами селективной лазерной спектроскопии выявлены особенности локального окружения ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ с кубической и тетрагональными структурами. Также как и для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ [5], для кристаллов ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ характерно наличие четырех основных типов оптических центров ионов Eu³⁺. Следует отметить, что для тетрагональных кристаллов малыми концентрациями С стабилизирующего (2.7 - 3.6)оксида мол.%) Gd_2O_3 Eu^{3+} являются центры типа II, доминирующими которые кислородные представляют собой восьмивершинники С вакансией расположенной кислорода, BO второй сфере. координационной Увеличение концентрации стабилизирующего оксида Gd₂O₃ (до 14 мол.%) приводит к возрастанию доли оптических центров ионов Eu^{3+⁻} типа I – вакансией кислорода в первой с одной семивершинников координационной сфере. Кристаллы $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$, содержащие более 16 мол.% Gd₂O₃, кроме оптических центров ионов Eu³⁺ типа I и II характеризуются наличием центров типа III. Оптические центры ионов Eu³⁺ типа III расположены в центре кислородных шестивершинников с двумя вакансиями вдоль куба, диагонали на грани характеризуются точечной И симметрией С₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ_а, № проекта 16-02-00457.

Литература

1. Yugami H., Koike A., Ishigame M. // Physical Review B. 1991. V. 44. № 17. P. 9214–9222.

2. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro. P. // Journal of Solid State Chemistry. 1984. V. 54. P. 179–192.

3. Ю.К. Воронько, М.А. Зуфаров, А.А. Соболь, Л.И. Цымбал // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 81, № 5. С. 814-822.

4. Ю.К. Воронько, М.А. Зуфаров, А.А. Соболь, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал // Неорганические материалы. 1997. Т. 33, № 4. С. 452-464.

5. Борик М.А., Волкова Т.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Рябочкина П.А., Табачкова Н.Ю., Чабушкин А.Н. // Опт. и спектр. 2017. Т. 122, № 4. С. 599–606.

Abstract. In this work X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of the phase composition of the single crystals of ZrO_2 -(2.7-33 mol.%)-Gd₂O₃-0.1 mol.% Eu₂O₃ obtained by directional crystallization of a melt using direct high-frequency heating in a cold container were carried out. The features of the local environment of Eu³⁺ ions in ZrO_2 -Gd₂O₃-Eu₂O₃ crystals with cubic and tetragonal structures are revealed using selective laser spectroscopy.

О ПРИРОДЕ ОПТИЧЕСКИХ ДОНОРНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ УЬ

<u>К.А. Субботин</u>, В.А. Смирнов, О.К. Алимов, Д.А. Лис, А.И. Титов, Д.М. Любимов, Ю.Н. Осипова, Е.В. Жариков, И.А. Щербаков

Институт общей физики РАН, Москва, ул. Вавилова д. 38. еmail: soubbot1970@gmail.com Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

Проведены исследования, направленные на выявление природы оптических донорных центров, участвующих в кооперативной даун-конверсии УФ-излучения в излучение ионов Yb^{3+} в районе 1 мкм в кристаллах шеелитоподобных молибдатов и вольфраматов.

Одним препятствий развитию солнечной ИЗ главных эффективность энергетики весьма низкая является Имеется полупроводниковых батарей. ряд солнечных фундаментальных физических ограничений этой эффективности. Одно из них состоит в том, что каждый поглощенный в фотоэлементе квант света способен сгенерировать в нем не более одной электронно-дырочной пары. Ее энергия соответствует ширине запрещенной зоны материала полупроводника, а весь излишек энергии кванта идет в тепло.

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 вместо них удвоенное количество дочерних квантов с вдвое меньшими энергиями (превышающими, однако, ширину запрещенной зоны материала фотоэлемента). Каждый из таких квантов, попадая на фотоэлемент, генерирует в нем свою электронно-дырочную пару, и общее количество электронно-дырочно.

Целью нашей работы является поиск эффективного даунконверсионного материала для солнечных батарей на основе кристаллического кремния. На этот предмет нами были исследованы серии кристаллов шеелитоподобных молибдатов NaGd(MoO₄)₂ (NGM) и NaLa(MoO₄)₂ (NLM), легированных различными концентрациями ионов Yb.

Показано [1, 2], что при высокой концентрации Yb³⁺ в кристаллах, в обеих сериях включается механизм кооперативной даун-конверсии - переноса энергии возбужденного состояния от донорных центров, поглощающих УФ-кванты, на ионы Yb³⁺. Однако природа этих донорных центров оставалась неизвестной. Изучение этой природы вылилось в отдельную задачу наших исследований.

В рамках решения данной задачи был выращен и изучен кристаллов шеелитоподобных молибдатов целый ряд И вольфраматов, номинально-чистых и легированных ионами Yb. спектры поглощения измерены тонких Были пластин, изготовленных из этих образцов, в фиолетовой и ближней УФобластях спектра, т.е., в области оптического поглощения центров. измерены Были донорных также спектры люминесценции ионов Yb³⁺ в районе 1 мкм и собственной люминесценции матриц в видимой области при возбуждении УФ-светодиодами с различными четырьмя длинами волн Для максимумов излучения. корректного сравнения люминесценции разных интенсивностей видов на каждом конкретном образце все виды люминесценции измерялись на нем одновременно, с использованием в качестве детектора ФЭУ-28, светочувствительность хорошую имеющего BO всем интересующем нас спектральном диапазоне, от 370 до 1050 нм.

Наконец, на ряде образцов была измерена кинетика затухания люминесценции при мониторинге на различных длинах волн. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением 3-й гармоники импульсного неодимового лазера.

На сегодняшний день нами отрабатываются три основных версии природы донорных центров:

А) Собственные люминесцентные центры матриц

Б) Электронно-дырочные пары матрицы;

В) Собственные высоколежащие возбужденные состояния ионов

 Yb^{3+} .

<u>Версия «А»</u>

В исследованных нами образцах обнаружено два различных вида собственных центров люминесценции матрицы в видимой области спектра [1]. Люминесценция первого, более длинноволнового из них хорошо известна для шеелитоподобных молибдатов/вольфраматов вида $M^{II}T^{VI}O_4$ ($M^{II} = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd;$ $T^{VI} = Mo, W$) [3] и связывается обычно с $[T^{VI}O_4]^{2-}$ - комплексами. Другая, более коротковолновая люминесценция в кристаллах $M^{II}T^{VI}O_4$ намного более слабая и изучена плохо. В исследованных нами двойных молибдатах и вольфраматах интенсивности люминесценции обоих видов весьма малы и сопоставимы).

В случае, если центры люминесценции этих двух видов являлись бы искомыми донорными центрами, то с ростом концентрации Yb³⁺ и интенсивности его люминесценции в образце должно было бы наблюдаться ощутимое падение интенсивности И ускорение кинетики затухания видимой люминесценции. Однако, в реальности не происходит ни того, ни другого. Следует также отметить, что интенсивность собственной люминесценции большинства изученных матриц намного слабее интенсивности люминесценции Yb³⁺ даже при минимальных последнего. Таким образом, концентрациях ΗИ один ИЗ обнаруженных центров видимой люминесценции матрицы, повидимому, не имеет отношения к возбуждению люминесценции ионов Yb^{3+} .

<u>Версии «Б» и «В»</u>

Для проверки этих версий были изучены спектры поглощения кристаллов в УФ-области. К сожалению, ни на одном из них не удается выделить в явном виде пики поглощения, которые могли бы принадлежать ионам Yb³⁺, Yb²⁺, вольфраматным молибдатным или комплексам. Только длинноволновые склоны этих полос, накладывающиеся, повидимому, на края фундаментального поглощения кристаллов. Однако, сопоставление этих спектров друг с другом, а также со спектрами возбуждения люминесценции матрицы и ионов Yb³⁺ позволяет сделать некоторые выводы.

Так, длинноволновая граница полосы УФ-возбуждения люминесценции Yb³⁺ в кристаллах серий Yb:NGM, Yb:NLM, а

также Yb:NaGd(WO₄)₂ (Yb:NGW) вполне коррелирует с длинноволновыми границами интенсивного поглощения этих кристаллов (для NGW она составляет ~350 нм, а для NLM и NGM - заметно превышает 355 нм). Наблюдается корреляция также и между длинноволновой границей интенсивного поглощения и полосы возбуждения матричной люминесценции 1-го типа в кристаллах Yb:CaMoO₄ (~335 нм).

Вместе с тем, для всех изученных серий двойных молибдатов и вольфраматов длинноволновая граница полосы возбуждения матричной люминесценции 1-го типа лежит в заметно более коротковолновой области, нежели длинноволновая граница полосы интенсивного поглощения. Это означает, что полоса интенсивного УФ-поглощения каждого из кристаллов является на самом деле результатом наложения нескольких полос, принадлежащих различным центрам, и при этом переток энергии возбужденного состояния между центрами различных видов не всегда имеет место.

граница полосы УФ-возбуждения Длинноволновая люминесценции Yb³⁺ в кристаллах Yb:CaMoO₄, напротив, лежит области меньших энергий, чем граница интенсивного В поглощения этого кристалла. То есть, поглощение искомых донорных центров имеет не слишком высокую интенсивность. Это ставит под серьезные сомнения версии «А», «Б» и «В», как минимум, применительно к данному кристаллу, поскольку известно, что оптическое поглощение всех соответствующих центров обусловлено разрешенным переходами И является чрезвычайно интенсивным.

Из полученных спектров можно сделать предварительный вывод также и по местоположению полос УФ-поглощения ионов Yb³⁺ или Yb²⁺. Энергия этих переходов зависит от силы и симметрии кристаллического поля, в котором находятся ионы Yb.

При этом все изученные нами кристаллы изоструктурны и имеют достаточно близкие параметры элементарной ячейки, а следовательно – и параметры кристаллического поля, накладываемого ими на ионы Yb³⁺ и Yb²⁺. Поэтому нет серьезных оснований полагать, что спектральные положения полос поглощения указанных ионов в исследованных нами кристаллах

будут серьезно отличаться от матрицы к матрице. Вместе с тем, в кристаллах Yb:CaWO₄ длинноволновая граница интенсивного поглощения находится в районе 300-310 нм. Следовательно, можно утверждать, что и во всех остальных исследованных нами кристаллах ионы Yb³⁺ и Yb²⁺ не поглощают на длинах волн, заметно превышающих 310 нм. Подтверждением справедливости данного утверждения является также отсутствие сколь-нибудь внятной зависимости положения длинноволновой границы интенсивного поглощения изученных кристаллов от наличия или отсутствия в них ионов Yb.

Следовательно, высоколежащие возбужденные состояния ионов Yb³⁺ или Yb²⁺ являются, как минимум, отнюдь не единственными видами донорных центров, передающих свою энергию возбуждения на уровень ²F_{5/2} ионов Yb³⁺, поскольку эффективно заселяется уровень вполне данный И при возбуждении заметно более кристаллов длинноволновыми излучениями, чем 300-310 нм.

Таким образом, проведенные исследования пока не дают четкого ответа на поставленный вопрос, и требуется продолжение исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-02-01245), а также гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ (грант НШ-8503.2016.2).

Литература

1. К.А.Субботин, Д.А.Лис, Ю.Н.Осипова, и др.- Оптика и Спектроскопия, 2015, т. 119, №6, с. 966-974.

2. К.А.Субботин, Ю.Н.Осипова, Д.А.Лис, и др.- Оптика и Спектрпоскопия, 2017, т. 123, № 7, с. 56-63

3. Е.Г.Реут.- Известия АН СССР сер. физ. – 1985. – Т. 49. – 2032

Abstract. The studies have been performed, aimed to reveal the nature of the optical donor centres, which participate in the cooperative down-conversion of UV-radiation into the Yb³⁺ ions emission near 1 μ m at Scheelite-like molybdate and tungstate single crystals.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ХРОМ-ФОРСТЕРИТА, ВЫРАЩЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВОВ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ

В.В. Санина, К.А. Субботин, Д.А. Лис, Е.В. Жариков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова д. 38, тел. 7(916)295-8440 soubbot1970@gmail.com Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева

Методом Чохральского выращена серия монокристаллов $Cr:Mg_2SiO_4$ хром-форстерита ИЗ расплавов С различными отклонениями состава OT стехиометрии. Измерены поляризованные спектры оптического поглощения кристаллов в диапазоне 200-2000 нм. Из полученных спектров выявлена и проанализирована зависимость соотношения концентраций разновалентных форм хрома в кристаллах от состава расплава, из которого они были выращены.

Твердотельные лазеры на кристаллах хром-форстерита Cr⁴⁺:Mg₂SiO₄ (Cr-Fo) обладают плавной перестройкой длины волны генерации в спектральном диапазоне 1170-1370 нм, а также 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, определяемый как соотношение коэффициентов оптического поглощения на длинах волн накачки (~1000-1064 нм) и пиковой люминесценции (~1235-1250 нм). Для промышленных образцов, выращенных по Чохральскому в слабоокислительной атмосфере, FOM обычно составляют 15-25. Это в разы меньше, чем для кристаллов титан-сапфира. Причинами этого являются:

267

(1) заметное наложение полос поглощения и люминесценции $Cr^{4+};$

(2) невысокие концентрации ионов Cr^{4+} , достижимые в Cr-Fo;

(3) наличие паразитных форм хрома в кристаллах, в первую очередь, Cr^{2+} и Cr^{3+} .

На протяжении последних 30 лет идет активная борьба за увеличение FOM в кристаллах Cr-Fo. Работа ведется в нескольких направлениях. Наиболее очевидным из возможных выращивание решений является кристаллов В сильноокислительных атмосферах, вплоть до 100% кислорода [2-4]. В таких кристаллах удалось достичь доминирования ионов Cr⁴⁺ в общем количестве хрома в образце и практически избавится от Cr²⁺. Однако для этого пришлось применять специфические методы выращивания кристаллов, сложные для внедрения в промышленность, а также приводящие к серьезным потерям хрома на испарение во время роста. Из-за этого абсолютные величины концентраций Cr⁴⁺ в данных кристаллах оказались весьма скромны.

Второй возможный путь – это введение в состав Cr-Fo дополнительных, гетеровалентных, оптически неактивных примесей. Данное направление имеет весьма существенный потенциал, поскольку известно, что даже микроконцентрации могут существенно влиять на примесей таких характер дефектообразования и перераспределение валентных форм хрома в кристаллах [4-7]. Однако, на данный момент это направление разработано довольно слабо, a полученные результаты противоречивы и пока не получили однозначных трактовок. составляет, пожалуй, Исключение только влияние дополнительного введения ионов лития в кристаллы Cr-Fo при выращивании образцов в инертной среде, которое на данный момент изучено достаточно хорошо [5, 6, и др.].

Имеется также несколько работ по исследованию влияния окислительного отжига кристаллов хром-форстерита на концентрацию разновалентных форм хрома и спектральноабсорбционные свойства образцов [2, 8, 9, 10]. Результаты этих работ указывают на принципиальную возможность добиться заметного увеличения концентрации Cr⁴⁺ и величины FOM в хром-форстерите с помощью такого отжига.

Наконец, весьма мощным и вполне очевидным с нашей инструментом точки зрения соотношение влияния на разновалентных форм хрома в Cr-Fo является выращивание кристаллов из нестехиометрических расплавов. Действительно, кристаллов из магний-дефицитных расплавов, выращивание очевидно, должно приводить к образованию повышенного количества вакансий в подрешетке магния, обладающих, согласно теории Крёгера, двойным эффективным отрицательным зарядом. хорошим Известно, ЧТО ЭТИ вакансии служат зарядовым Cr^{3+} компенсатором ионов гетервалентного вхождения в кристаллы.

С другой стороны, выращивание кристаллов из кремнийдефицитных расплавов, очевидно, должно приводить к образованию повышенного количества вакансий в подрешетке кремния, что, в свою очередь, должно способствовать вхождению Cr^{4+} в кремниевую подрешетку кристаллов. Это особенно актуально при пост-ростовом окислительном отжиге кристаллов. Подробные рассуждения на эту тему приведены в [10].

Вместе с тем, работы по исследованию возможности выращивания кристаллов Cr-Fo из нестехиометрических расплавов и по изучению влияния нестехиометрии на спектрально-люминесцентные свойства полученных кристаллов в доступной литературе практически не встречаются.

В настоящей работе методом Чохральского выращена концентрационная серия кристаллов Cr-Fo из расплавов, содержащих избыток MgO в количестве от 0 до 2,5 отн. %. Атмосфера выращивания была стандартной для выращивания тугоплавких оксидных кристаллов по Чохральскому, Ar + 1,2 об. % O_2 , а вот концентрация хрома в расплаве намеренно бралась на порядок ниже стандартных, рабочих для Cr-Fo величин - 0,025 вес. %, с тем, чтобы хром сам по себе не оказывал серьезного влияния на стехиометрию расплава.

Были исследованы поляризованные спектры оптического были кристаллов, которых рассчитаны поглощения ИЗ Cr^{4+} Cr^{3+} Cr^{2+} Поскольку полосы концентрации ИОНОВ И оптического поглощения всех валентных форм хрома В форстерите обладают значительным неоднородным уширением и сильно перекрываются друг с другом, корректно разделить их

269

возможно только при аппроксимации экспериментальных спектров суммой гауссиан. Модель для такой аппроксимации была специально разработана нами.

Проведен сравнительный анализ полученных данных для образцов, полученных из различных расплавов. В докладе обсуждаются обнаруженные представляются И тенденции изменения соотношения разновалентных форм хрома В кристаллах Cr-Fo по мере увеличения степени избытка MgO в расплавах, из которых они были выращены.

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. Y. Yamaguchi, et. al.- J. Crystal Growth 128 (1993) 996.

3. J.L.Mass, et. al.- J. Crystal Growth 165 (1996) 250-257

4. H.R. Verdun, et. al.- Appl. Phys. Lett. 53 (1988) p. 2593–2595

- 5. В.Б.Дудникова с соавт.- ДАН 2004, т. 394, ч. 2, с. 31-33
- 6. Sugimoto A., et. al.- Phys. Chem. Miner., 24, 333 (1997)

7. J.L. Mass, et. al.- Chem. Mater. Vol. 7, No. 5, (1995) p.1008 - 1014

8. W.Chen, G.Boulon.- Optical Materials 24 (2003) 163–168

9. Yinchun Hou, et. al.- Proc. SPIE Vol. 1863, p. 84-89

10. - K.A.Subbotin, et. al.- J. Crystal Growth, 468 (2017) 718-723.

Abstract. The series of Chromium doped forsterite $Cr:Mg_2SiO_4$ single crystals was grown by Czochralski from the melts with different nonstoichiometric compositions. The polarized optical absorption spectra of the crystals in the range of 200-2000 nm have been measured. The dependence of the concentrations ratio of different chromium oxidation states in the crystals on the parent melt composition has been revealed from the absorption spectra, and analyzed.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ БАРЬЕРЫ GaAsBi ДЛЯ ГЕТЕРОСТРУКТУР InAs/GaAs

<u>А.С. Пащенко¹</u>, Э.М. Данилина¹

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

Локализация фотогенерированных электронов в квантовой точке (КТ) по трем направлениям способствует уменьшению термоэлектронной генерации и темнового тока [1]. Создание наногетероструктур AIIIBV с КΤ дало толчок развитию высокоэффективных инжекционных полупроводниковых лазеров [2], солнечных элементов [3] и фотодиодов [4]. В настоящее способов известны несколько время технологического воздействия на спектр поглощения фотодетекторов с квантовыми точками в активной области. Среди них: 1) контроль формы, размера и поверхностной плотности КТ InAs; 2) вертикальная стыковка массивов КТ [5]. В классическом варианте квантовые точки InAs сверху и снизу ограниченны более широкозонными слоями GaAs. В данной работе предлагается способ варьирования чувствительности спектром за счет выбора материалов барьерных слоев, согласованных по параметру кристаллической решетки с InAs. Примером такого материала является тройной твердый раствор GaAsBi. Введение Bi в кристаллическую решетку GaAs вызывает в ней деформации из-за больших размеров атомов висмута. Возникающие напряжения в слое GaAsBi должны оказывать влияние на поверхностную плотность и геометрические размеры КТ InAs, следовательно, И на оптические свойства гетероструктур InAs/GaAs. Целью данной работы является изучение влияния висмута на структурные и оптические свойства гетероструктур InAs/GaAs.

Выращивание гетероструктур осуществлялось ионнолучевым осаждением. Три образца были выращены с барьерными слоями $GaAs_{1-x}Bi_x$ с содержанием Bi 1, 3 и 5 ат. %. Один экспериментальный образец имел потенциальный барьер из GaAs, для проведения сравнения. Ионно-лучевое осаждение

GaAs выполнялось на полуизолирующие подложки С кристаллографической ориентацией (100).Морфология поверхности выращенных гетероструктур и их структурное совершенство исследовались на атомно-силовом микроскопе Solver HV и Renishaw InVia Raman, соответственно. Измерение люминесценции выполнялось методом фотолюминесценции (ФЛ) в спектральном диапазоне 800–1500 нм при Т=90 К.

АСМ-изображения морфологии КТ InAs, выращенных на $GaAs_{0.95}Bi_{0.05}$ GaAs поверхностях И показаны на рис. 1. Наблюдается снижение плотности квантовых точек InAs в случае роста на поверхности GaAs_{0.95}Bi_{0.05} (рис. 1, а). Проведенный статистический анализ инструментом Threshold в программе Analysis 2.1.2 показал, что плотность КТ Image гетероинтерфейсе InAs/GaAs $_{0.95}$ Bi $_{0.05}$ составила $0.93 \cdot 10^{10}$ см⁻², для гетероструктуры InAs/GaAs – 1.58 · 10¹⁰ см⁻². При добавлении висмута GaAs отмечается увеличение среднего в геометрического размера КТ с 14 нм до 20 нм. Полученные могут быть объяснены повышением скорости результаты поверхностной диффузии In в процессе осаждения КТ на поверхность GaAs_{0.95}Bi_{0.05}.





Рис. 1. АСМ изображения морфологии поверхности: а) квантовые точки InAs на GaAs_{0.95}Bi_{0.05}; b) квантовые точки InAs на GaAs

Доказательством сказанному является увеличение высоты квантовых точек в гетеросистеме InAs/GaAs_{0.95}Bi_{0.05}.

Результаты рамановских измерений приведены на рис. 2.

Показано. ЧТО кроме разрешенных мод LO И LA наблюдаются и запрещенные поперечные моды (ТО) для пиков (268 cm^{-1}) (182 см⁻¹) подобных И GaBi GaAs объемного оптических фононов. Их появление может быть объяснено

изменением правила отбора при рамановском рассеянии в решетке типа цинковой обманки, вызванного ее деформациями при внедрении Ві в матрицу GaAs. Отчетливо наблюдаются продольные моды оптических фононов объемного GaAs (LO) -283 см⁻¹, GaBi-подобного на 235 см⁻¹ и КТ InAs (LO) – 248 см⁻¹. На спектрах образцов InAs/GaAs_{1-х}Bi_х в диапазоне 150-250 см⁻¹ эффекты, обнаруживаемые проявляются не В спектре Добавление InAs/GaAs. GaAs гетероструктуры висмута В приводит к рамановскому смещению GaAs- и GaBi-подобных пиков в направлении меньших значений волнового числа. При этом отмечается слабое увеличение интенсивности пиков.



Рис. 2. Спектры рамановских смещений гетероструктур InAs/GaAs и InAs/GaAs_{1-x}Bi_x

приведены результаты Ha рис. 3 измерения спектров фотолюминесценции экспериментальных образцов при Т=90 К. В заключение отметим, что методами рамановского смещения и АСМ установлено, что осаждение КТ InAs на поверхность $GaAs_{1-x}Bi_x$ сопровождается увеличением поверхностной диффузии Рамановское смещение In. спектрах пиков на гетероструктур $InAs/GaAs_{1-x}Bi_x$ спектра относительно гетероструктуры InAs/GaAs обусловлено большей степенью

релаксации гетерограницы InAs/GaAs_{1-x}Bi_x за счет меньшего рассогласования параметров кристаллических решеток.





Рис. 4. Зонная диаграмма гетероструктур с потенциальными барьерами: a) GaAs; b) GaAsBi

Методом ФЛ установлено, что повышение доли Ві в матрице GaAs до x=5% приводит к красному смещению пика основных состояний электронов КТ InAs. Такое поведение связано с излучательной рекомбинации при изменением механизма возбуждении ФЛ в гетероинтерфейсе InAs/GaAs_{1-x}Bi_x (рис. 4). доминировать оптические Начинают переходы II-го типа (непрямозонные) в результате изменения края валентной зоны при введении Bi в GaAs. Полученные результаты могут быть использованы в разработке многоцветных фотодетекторов.

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

Литература

1. Ryzhii V. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. Iss. 9. PP. 5117-5124.

2. Kryzhanovskaya N.V., Moiseev E.I., Polubavkina Y.S., Zubov F.I. et al // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. Iss. 23. P. 233103.

3. Kalyuzhnyy N.A., Mintairov S.A., Salii R.A. et al // Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2016. V. 24. Iss. 9. PP. 1261–1271.

4. Phillips J. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. Iss. 7. PP. 4590-4594.

5. Hirakawa K., Lee S-W., Lelong P., Fujimoto S., Hirotani K., Sakaki H. // Microelectron. Eng. 2002. V. 63. Iss. 1. PP. 185–192.

Abstract. The heterostructures InAs/GaAsBi were growth by ion beam deposition. The influence of Bi on the structural and optical properties of InAs/GaAs heterostructures with quantum dots was investigate. The raman spectroscopy found that the increase in the fraction of x_{Bi} in the GaAs matrix surrounding the quantum dot InAs, accompanied by a Raman shift of GaAs and GaBi-like peaks in the region of smaller values of wave number 250-150 cm⁻¹. This effect is due to mechanical stresses of stretching in heterointerface InAs/GaAsBi. The photoluminescence study showed that the introduction of Bi into the GaAs matrix causes red shift of the peak emission of quantum dots InAs and reduces the full width at half of maximum radiation. This indicates an increase in the structural quality of InAs quantum dots in the InAs/GaAs_{1-x}Bi_x heterointerface. The results of photoluminescence and Raman spectroscopy are in good agreement.

ЛАЗЕРНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗНЫЕ ОКНА С ЦЕНТРАЛЬНОЙ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОБЛАСТЬЮ

М.В. Рогожин¹, В.Е. Рогалин^{2,3}, М.И. Крымский^{1,2} В.Л. Евстигнеев²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет)

141701, Институтский переулок, д.9, Долгопрудный, РФ; +7(916) 317 51 93, Email: max.salavat@mail.ru

²АО «Национальный центр лазерных систем и комплексов «Астрофизика»

125424, Волоколамское ш., 95, Москва, РФ; +7 (916) 696 62 82, Email: v-rogalin@mail.ru

³Тверской государственный университет 170100, ул. Желябова, 33, Тверь, РФ;

+7 (916) 696 62 82, Email: v-rogalin@mail.ru

1. Введение

излучения — наиболее уязвимый Окно ДЛЯ вывода конструктивный элемент мощных газовых лазеров. Например, при осаждении на окно частиц пыли из окружающей среды, оно начинает интенсивно поглощать излучение, что приводит к локальному нагреву материала окна. Для мощных СО₂-лазеров, излучающих в области 10.6 мкм, проблема вывода излучения является наиболее острой. В диапазоне 10 мкм существует острый дефицит прозрачных материалов [1]. В этой области прозрачны некоторые полупроводниковые лишь И диэлектрические монокристаллы, обладающие низкими механическими и теплофизическими свойствами [1]. Кроме того, эти кристаллы трудоёмки в изготовлении и весьма дороги. Попытки получения этих материалов в виде более дешевых керамик или поликристаллов показали, что в большинстве случаев у них заметно возрастает коэффициент поглощения. Поэтому в мощных лазерах такие материалы (кроме ZnSe) не применяются.

Оценки показали, что в окне мощных CO₂-лазеров выделяется в виде тепла 0.1-1% выходной мощности, т. е. в лазерах мощностью 10-100 кВт эта величина может достигать 10-100 Вт [2,3].

В настоящее время ведущие фирмы - например, TRUMPF, ROFIN-SINAR, выпускают технологические щелевые СО₂-лазеры мощностью 3-8 кВт только с алмазным охлаждаемым окном [2]. Технология получения поликристаллических алмазов В настоящее время развита настолько, что получаемый материал по оптико-физическим свойствам близок к кристаллам своим высококачественного природного алмаза типа IIa. Однако монокристаллы, тем не менее, имеют меньший коэффициент поглощения, значительно меньший коэффициент рассеяния (вследствие отсутствия границ зёрен) и более высокий предел [4]. прочности К сожалению, стоимость искусственных монокристаллов алмаза крайне резко растёт с увеличением размеров, к тому же их технологически достижимые размеры, как правило, недостаточны для изготовления оптических элементов, мощных СО₂-лазерах. применяемых В Одним реально ИЗ применение факторов, сдерживающих широкое основных изделий из монокристаллического алмаза, является малый геометрический размер алмазных подложек, на которых эпитаксиальный происходит рост, при получении монокристаллов методом плазмохимического осаждения ИЗ газовой фазы в вакууме (CVD-метод). Метод позволяет получать достаточно крупные монокристаллы даже ювелирного качества [5]. В настоящее время моноалмаз выращивается на подложках (размером обычно до 5 – 10 мм) из искусственного алмаза, получаемого аппаратах высокого давления высокой В И Этот размер, как правило, недостаточен для температуры. применения в мощных лазерах. Наибольший (на сегодня) монокристалл алмаза, выращенный CVD-методом имеет размер 25 x 25 мм² [6], однако он получен на мозаичной подложке из точно состыкованных монокристаллических блоков.

Комбинированные пластины поликристаллического алмаза с монокристаллическими включениями получены в работах [7] и уже успешно применяются в микроэлектронике. Монокристалл используется по основной задаче, а поликристаллическая часть применяется как теплоотводящий элемент.

B рамках данного исследования была рассмотрена конструкция лазерного выходного окна, изготовленного из поликристаллического алмаза С центральной монокристаллической областью. При помощи численного моделирования была рассчитана его оптическая стойкость, а также проведено сравнение с оптической стойкостью окна, целиком изготовленного из поликристалла алмаза.

2. Постановка задачи и методы решения

Для моделирования поведения окна под воздействием мощного излучения была применена математическая модель, ранее описанная в [8-10], скорректированная с учетом двухкомпонентной структуры окна. Монокристаллическая (1) и поликристаллическая (2) части окна считались находящимися в плотном тепловом и механическом контакте, чем обусловлен выбор соответствующих граничных условий в тепловой и механической частях расчетной модели.

$$Q(r,z) = \begin{cases} \frac{2P_0\alpha_1}{\pi W_0^2} e^{-\alpha_1 z} \times e^{-2\frac{r^2}{W_0^2}}, 0 \le r \le R_1, \\ \frac{2P_0\alpha_2}{\pi W_0^2} e^{-\alpha_2 z} \times e^{-2\frac{r^2}{W_0^2}}, R_1 \le r \le R_2 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_1 r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_1 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + Q(r, z), & 0 \le r \le R_1, \\ \rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_2 r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \lambda_2 \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + Q(r, z), & R_1 \le r \le R_2, \\ & -\lambda_1 \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R1-0} = -\lambda_2 \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R1+0}, \\ & T(R_1 - 0, z) = T(R_1 + 0, z), \end{cases}$$

где ρ , c – плотность и удельная теплоемкость алмаза (были приняты одинаковыми для моно- и поликристалла), α_1 и α_2 , λ_1 и λ_2 – коэффициенты поглощения излучения и теплопроводности для моно- и поликристалла алмаза соответственно.









Проведен численный расчет, имеющей целью сравнение оптической стойкости окна из поликристаллического алмаза диаметром 20 мм и предложенного комбинированного окна аналогичного диаметра с центральной областью диаметром 5 мм, выполненной из монокристаллического алмаза (рис. 1). Для этого численно была смоделирована зависимость максимальной мощности P_{max} , выдерживаемой таким окном, от диаметра гауссова пучка d_0 .

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 видно, что окно с центральной областью, выполненной из монокристаллического алмаза, разрушается при мощности порядка 210 кВт, причем максимальная мощность практически не зависит OT размеров пучка. Падение максимальной мощности при $d_0 > 6$ мм (рис. 2) обусловлено выходом пятна лазерного излучения за пределы центральной поликристаллическую 30HV. области При ЭТОМ порог В разрушения окна из поликристаллического алмаза аналогичного диаметра находится в диапазоне 80-100 кВт. Следует учесть, что в этих расчётах не учитываются другие возможные механизмы разрушения оптического элемента мощным лазерным излучением, в частности возможное разрушение алмаза при пробое в электрическом поле световой волны [1].

4. Заключение

Применение комбинированной алмазной пластины рассмотренной выше конструкции позволяет повысить предел оптической стойкости выходного окна и, как следствие, максимальную мощность генерируемого излучения лазера не менее чем в 2 раза за счет увеличения предела механической прочности выходного окна и снижения количества поглощаемой в нем энергии вследствие снижения коэффициентов поглощения и рассеяния.

Литература

1. Рогалин В.Е. Прозрачные материалы для мощных импульсных CO₂ – лазеров // Известия высших учебных заведений - Материалы электронной техники. – 2013. - №2. – С. 11-18.

2. Рогалин В.Е., Аранчий С.А. Поликристаллические алмазы — новые перспективы силовой оптики и электроники // Интеграл. – 2012. - № 5(67). - С. 7-9.

3. Рогалин В.Е., Ашкинази Е.Е., Попович А.Ф., Ральченко В.Г., Конов В.И., Аранчий С.М., Рузин М.В., Успенский С.А. Стойкость алмазной оптики в луче мощного волоконного лазера // Известия высших учебных заведений - Материалы электронной техники. – 2011. - № 3. - С. 41 - 44.

4. Anoikin E., Muhr A., Bennett An., Twitchen D. J., de Wit H. Diamond optical components for high – power and high-energy laser applications // Proc. of SPIE. - V. 9346. - 93460T.- P. 1-9. DOI: 10.1117/12.2079714

5. Ho S., Yan C.S., Liu Z., Mao H.K., Hemley R.J. Prospects for large single crystal CVD diamond // Industrial Diamond Review. – 2006. - V. 66. - P. 28-32.

6. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Umezawa H., Shikata S., Fujimori N. Fabrication of 1 Inch Mosaic Crystal Diamond Wafers // Applied Physics Express. - 2010. - № 5 (3). - P. 051301. DOI: 10.1143/APEX.3.051301.

7. / Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Духновский М.П., Мучников А.Б., Ратникова А.К., Федоров Ю.Ю. Комбинированные

подложки из поли- и монокристаллического CVD алмаза для алмазной электроники // Физика и техника полупроводников. – 2012. - Т. 46. - №2. - С. 274-277.

8. Рогожин М.В., Рогалин В.Е., Крымский М.И., Филин С.А. Моделирование термомеханических процессов в выходном окне высокомощного СО₂-лазера // Известия РАН. сер. Физ. - 2016. - Т.80. - № 10. - С. 1410–1416. DOI: 10.7868/S0367676516100203.

9. Рогожин М.В., Рогалин В.Е., Крымский М.И. Термооптические процессы в окне мощного газового лазера // Оптика и спектроскопия – 2017. – Т. 122. - № 5. - С. 873–880. DOI: 10.7868/S003040341705018X

10. Рогожин М.В., Рогалин В.Е., Крымский М.И., Филин С.А., Рогалина Н.А. Мощный лазер: Патент № 2608309 РФ - №2015131054; заявл. 27.07.2015.; опубл. 17.01.17 г. Бюл. И №2.

Abstract. For high-power CO_2 lasers operating at 10-µm wavelength there is serious deficiency of transparent materials. Only expensive semiconductor and dielectric materials with poor mechanical and thermal characteristics are transparent in this spectral region. A construction of an output high-power laser window made of polycrystalline diamond with singlecrystalline central region is considered. Numerical modeling of an optical damage threshold is performed. The results compared to the ones for a traditionally designed polycrystalline diamond window. The increase in maximum allowed output radiation power due to the use of a composite window is demonstrated.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОТИВОРАКОВЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Zn и Cd C ПРОИЗВОДНЫМИ АЦЕТИЛАМИНОПИРИДИНА

О.В. Антонова, А.С. Берёзин, Е.В. Лидер

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, Россия, 630090 телефон: (383) 330-94-90 antonovaov1987@yandex.ru

Важной задачей современной науки является поиск новых противоопухолевых препаратов и изучение их цитотоксичности по отношению к различным опухолевым культурам. До сих пор цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ важнейших является ОДНИМ ИЗ противоопухолевых агентов, однако наличие побочных эффектов и привыкания привело к поиску новых соединений. Как показали производные ацетиламинопиридина обладают исследования, высокой цитотоксичностью, поэтому перспективным представляется использование комплексов переходных металлов с лигандами, производными ацетиламинопиридина. [1, 2].

Синтезирована серия новых комплексов Zn(II) и Cd(II) с 2-(N-ацетиламино)-6-метилпиридин (L¹) и 2-(Nлигандами ацетиламино)-5-метилпиридин (L^4) : [Zn $(L^1)Cl_2$], [Cd $(L^1)Cl_2$], $[Zn(L^4)Cl_2], [Cd(L^4)Cl_2].$ Для $[Zn(L^1)Cl_2]$ и $[Zn(L^4)Cl_2]$ были подобраны условия синтеза, получены монокристаллы, И определена кристаллическая структура. Все синтезированные охарактеризованы соединения комплексные С помощью элементного и рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

Были изучены оптические свойства вышеуказанных соединений. Исследования показали, что люминесценция поликристаллических лигандов (L¹) и (L⁴) связана с двумя типами

282

переходов: внутримолекулярными переходами и переходами, связанными с π-π стэкингом.

В спектрах фотолюминесценции комплекса $[Zn(L^1)Cl_2]$ наблюдается одновременно несколько полос, одна в голубой области и дублет в зеленой области, которые обусловлены внутримолекулярными переходами и процессом переноса энергии по типу M/XLCT, соответственно. Для комплекса $[Zn(L^4)Cl_2]$ спектр фотолюминесценции представляет собой интенсивную полосу в голубой области и малоинтенсивную в сине-зеленой, обусловленную процессом переноса энергии.

Для определения механизма переноса энергии были проведены квантово-химические расчеты спектров поглощения комплекса $[Zn(L^4)Cl_2]$, которые показали, что за счет эффекта тяжелого атома, которыми являются цинк и хлорид-анион, наблюдается интеркомбинационная конверсия, связанная со спин-орбитальным взаимодействием, что подтверждает наличие переноса энергии по типу M/XLCT.

Люминесценция комплексов $[Cd(L^1)Cl_2]$, $[Cd(L^4)Cl_2]$ обусловлена теми же процессами, что и для комплексов с цинком, но наблюдается батохромное смещение спектров в длинноволновую область относительно люминесценции соответствующих лигандов.

Обнаружен эффект увеличения квантового выхода люминесценции и батохромный сдвиг спектра относительно поликристаллических фаз соответствующих комплексов при внедрении комплексов в мезопористые структуры SiO₂ с размером пор 8-12 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-33-00275 мол_а).

Abstract. Zinc(II) chloride and Cd(II) chloride complexes with 2-(N-acetylamino)-6-methylpyridine (L^1) and 2-(N-acetylamino)-5-methylpyridine (L^4) were obtained by reaction between ethanol solutions of L and ZnCl₂ or CdCl₂. The complexes were characterized by a set of methods including elemental analysis, IR-spectroscopy, single-crystal X-ray diffraction analysis, and powder diffraction. Comprehensive studies of photoluminescence for the ligands and complexes were carried out, and showed two observable photoluminescence bands in the UV region of the polycrystalline ligand

spectrum appearing due to the intramolecular transitions and intermolecular π - π interactions. For the complexes both fluorescence due to the intramolecular transitions and phosphorescence due to energy transfer from metal or halide to ligand were observed simultaneously. It was demonstrated that complexes in form of nanoparticles have higher quantum yield of luminescence in comparison with polycrystalline complexes.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ СИСТЕМЫ ZrO₂-Y₂O₃-Sc₂O₃

М.А. Борик¹, <u>А.В. Кулебякин</u>¹, Е.Е. Ломонова¹, Ф.О. Милович², В.А. Мызина¹, П.А. Рябочкина³, В.В. Осико¹, Н.Ю. Табачкова³

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва ²Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва ³Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск kulebyakin@lst.gpi.ru

В настоящее время большое внимание исследователей материалы привлекают на основе диоксида циркония стабилизированные оксидом скандия. Данный тип материалов обладает высокой ионной проводимостью и находит применение в качестве твердого электролита в твердооксидных топливных (TOTЭ). Ha данный наибольшее элементах момент распространение имеют керамические материалы, которые не недостатков связанных с особенностями лишены ряда ИХ производства. Использование структуры технологиями И монокристаллов позволяет исключить влияние на характеристики зерен. факторов как: размеры материала таких характер распределения компонентов твердого раствора по объему и границам зерен, межзеренные напряжения, а также изменение этих характеристик в условиях высоких температур, близких к рабочим температурам ТОТЭ (800-900°С).

В настоящей работе представлены исследования кристаллов диоксида циркония частично стабилизированного оксидами скандия и иттрия (ЧСЦ). Методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева была выращена серия монокристаллов твердых растворов составов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ (x = 0.003 – 0.03; y = 0.02 – 0.025).

Фазовый образцов состав исследовали методами комбинационного (KPC) спектроскопии рассеяния на микроскопе-спектрографе Renishaw inVia рамановском И рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре методом Bruker D8, при использовании СиКа излучения. Результаты данных исследований представлены на рисунках 1 и 2. Во всех исследуемых кристаллах присутствовали две тетрагональные ť, фазы циркония t принадлежащие диоксида И К группе P42/mnc. Только пространственной симметрии на образцах кристалла 0.8Sc2YSZ были обнаружены небольшие включения моноклинной фазы т. Появление на дифрактограмме (рис. 2) одновременно отражений от плоскостей (001) и (100) связано с двойникованием.



Рис. 1. Спектры КРС кристаллов ZrO₂ стабилизированных оксидами скандия и иттрия



Рис. 2. Участок дифрактограммы в области рефлексов от плоскостей (006) и (600) для кристалла 1.7Sc2YSZ

того, двойникование структуры подтверждают Кроме исследования кристаллов методом просвечивающей электронной микроскопии, которые проводили на микроскопе JEM 2100, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Из полученных данных (рис. 3) частично стабилизированных структура всех что видно, кристаллов двойниковая, областей свободных от двойникования не наблюдали. Плоскостью двойникования является плоскость увеличением суммарной (110).С концентрации стабилизирующих оксидов размеры двойников незначительно уменьшаются.





Рис. 3. Изображения двойников для кристаллов 1.2Sc2YSZ (а) и 1.7Sc2.3YSZ(б)

И Измерения трещиностойкости микротвёрдости синтезированных кристаллов проводили при нагрузке 300 г. Для большинства исследуемых кристаллов характерны высокие значения микротвердости, а трещиностойкость имеет показатели 6 - 7 МПа м^{1/2}. Такие высокие значения трещинностойкости обусловлены механизмом трансформационного упрочнения, за который ответственна трансформируемая t-фаза и наноразмерная Значения трещиностойкости двойниковая структура. для кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония превышают значения трещиностойкости кристаллов полностью стабилизированного диоксида циркония в 4-5 раз.

Таким образом, показано, что совместная стабилизация оксида циркония оксидами скандия и иттрия позволяет вырастить однородные кристаллы без видимых дефектов. Для получения кристаллов ЧСЦ суммарная концентрация стабилизирующих оксидов скандия и иттрия должна быть в интервале концентраций 2.8 - 4 мол.%. Полученные кристаллы являются тетрагональными, имеют развитую доменную двойниковую структуру и обладают высокими механическими характеристиками.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-38-70053 мол_а_мос.

Abstract. In the present work, studies of crystals of zirconia partially stabilized with scandium and yttrium oxides are presented. The crystals were grown by directional crystallization of the melt in a cold container using direct high-frequency heating. Investigations by Raman spectroscopy, X-ray diffractometry and transmission electron microscopy have shown that the crystals obtained are tetragonal and have a developed domain twin structure. In addition, the crystals have high mechanical characteristics.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ИЗ РОССЫПЕЙ СЕВЕРО-ВОСТОКА СИБИРСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

М.И. Рахманова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3 rakhmanova_m@mail.ru

Была изучена коллекция кубических кристаллов алмаза бесцветные) из россыпей северо-востока (окрашенные И Сибирской платформы. Детальное исследование внутренней морфологии было возможно благодаря тому, что наиболее интересные из них были разрезаны на пластины. Применен ряд методов: поляризационно-оптический, позволяющий установить механические напряжения; фотолюминесцентный, выявляющий дефекты; ИК спектроскопии, устанавливающий точечные присутствие и локализацию примесей, и ЭПР позволяющий охарактеризовать структурное положение примесей В кристаллах.

Как следует из ИК данных, часть изученных кристаллов алмаза (в основном бесцветные) содержат только А-центры (два атома азота, изоморфно замещающие углерод в соседних позициях структуры) и относятся к типу IaA по физической классификации алмазов. Помимо А-дефекта (пики 1282, 1215 см⁻¹) в исследуемых кристаллах часто регистрируется С-дефект (одиночный атом азота, замещающий углерод в структуре) с основными линиями 1135, 1344 см⁻¹. В большинстве кристаллов регистрируются оба эти центра. В части кристаллов (или в отдельных окрашенных зонах образца) присутствует спектр, пики которого не могут быть четко отнесены ни к одному из вышеупомянутых дефектов (пики 1135-1145 (Y-center), 1240, 1270, 1290-1295 и 1350-1380 см⁻¹ (Рис.1)) [1]. Также во всех кристаллах регистрируется линия 1332 см⁻¹, относящаяся к

289

состоянию азота N⁺ [2]. Методом ЭПР-спектроскопии во всех изученных кристаллах алмаза также было установлено присутствие одиночных атомов азота.



Рис.1. ИК спектр различных зон кристалла ISTD-13

Спектры фотолюминесценции были записаны при температуре 80К с возбуждением длинами волн 313 и 532 нм. Особенностью спектров ФЛ окрашенных кубических кристаллов является присутствие двух интенсивных электронно-колебательных систем с близко расположенными бесфононными линиями – 635.7 и 637 нм (Рис.2).



Рис.2. Спектр ФЛ кристалла ISTD-13, $\lambda_{возб}$ =532 нм

Модель центра 637 надежно установлена и обусловлена одиночным атомом азота, изоморфно замещающим углерод и связанным с вакансией в структуре (NV⁻). Центр 635.7 изучен достаточно слабо. В работе [3] показано, что центр является классической электронно-колебательной системой, у которой возбуждения эмиссии являются зеркальными И спектры отражениями друг друга. Это, в свою очередь, свидетельствует о том, что изучаемый дефект может являться центром окраски в алмазе. В спектрах некоторых образцов с центром 635,7 нм наблюдаются узкие линии 612,0 и 617,0 нм (Рис.2). Эти линии были отмечены в алмазах смешанного типа Ib-IaAB [4], [5], однако природа этих дефектов не известна. В кристаллах так же регистрируются центры N3 (три замещающих атома азота, образующими треугольник в плоскости (111) (т.н. «треугольник Митчелла») и вакансия), S1 (титан в положении двойной полувакансии с одним атомом азота в первой координационной сфере [6]) и 553.5 нм (природа данного центра не исследована). Бесцветные образцы характеризуются слабыми центрами N3, 612.4 нм и 637 нм. Проведенный высокотемпературный отжиг нескольких образцов показал, что парамагнитный центр ОК1 преобразуется в парамагнитный центр N3 при температуре 2470К. Также была выявлена корреляция между дефектом N3 в ЭПР и центром 635.7 нм в спектрах ФЛ, что в свою очередь предполагает наличие одного и того же примесного атома в образовании этих центров.

Литература

1. T. Hainschwang, E. Fritsch, F. Notari, B. Rondeau. A new defect center in type Ib diamond inducing one phonon infrared absorption:The Y center. Diamond&RelatedMaterials 21 (2012) 120–126.

2. S.C. Lawson, D. Fisher, D.C. Hunt, M.E. Newton. J. Phys.:Cond. Matter 10 (1998) 6171.

3. Я. Н. Зудина, С. В. Титков, А. М. Сергеев, Я. Г. Зудин. Особенности центров фотолюминесценции в кубических алмазах с различной окраской из россыпей северо-востока Сибирской платформы. Записки российского минералогического сообщества ч. CXLII, M 4 2013 4. Smith P., Bosshart G., Ponahlo J., Hammer V.M.F., Klapper H., Schmetzer K., 2000.GEPOLdiamonds: beforeandafter.Gems & Gemology36, 192-215.

5. Hainschwang T., Notari F., Fritsch E., Massi L., 2006.Natural, untreated diamonds showing the A, B and C infrared absorptions ("ABC diamonds"), and the H2 absorption. Diamond and Related Materials 15, 1555–1564.

6. Nadolinny V.A., Yuryeva O.P., Shatsky V.S., Rakhmanova M.]., Stepanov A.S., Kupriyanov I.N., Zedgenizov D.A. New Data on the nature of the EPR OKI and N3 Centers in Diamond // Appl. Magn. Reson. - 2009. - V.36. - P. 97-108.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №16-32-00126 мол_а «Спектральные исследования примесного состава кубических и кубо-октаэдрических кристаллов алмаза из россыпей северо-востока Сибирской платформы».

Abstract. A series of yellow to yellowish-green and dark orange-colored diamonds are commonly found in diamondiferous alluvial placers of the northeastern Siberian Platform. Cuboid diamonds of variety II are characterized by unusual FTIR spectra with the presence of C-, A- and B-centers and unknown centers described as Y and X. Studied diamonds are also characterized by the presence of other luminescence centers described previously in both cuboid and octahedral diamonds: N_3V , H3, S1, NV° and NV^- , which are suggested to be formed at stage of post growth deformation.

КОМПЛЕКСНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАЛЕНТНОГО УГЛА В КОНФИГУРАЦИИ ТРЕХАТОМНОЙ СИММЕТРИЧНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

И.А. Шорсткий

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар, Россия, i-shorstky@mail.ru

В вопросах изучения воды ученые ставят различные задачи по изучению ее аномальных физических свойств, структуры и т.д. Из известного химического опыта следует, что для образования молекулы H₂O возбуждённый радикал молекулы OH может перейти в нормальное состояние после того как произойдет испускание излучения (в виде хемилюминесценции) и вступить после этого в реакцию с молекулой водорода H₂.

Интерес ученых представляет угол, под которым происходит взаимодействие радикала ОН и молекулы H₂. В некоторых работах он необходим для расчета движения в нанотрубках, для расчета цепочной структуры воды [1].

Большинство молекулярных структур рассмотрено методом валентных связей, описывающего конфигурацию молекул с точки зрения направленности атомных орбиталей. В последнее время значительное внимание уделено методу молекулярных орбиталей согласно которому электроны в молекуле занимают орбитали, охватывающие всю молекулу.

В работе предлагается альтернативный (комплексный метод) к определению валентного угла в момент зарождения молекулы H₂O, включающий в себя преобразование данных колебательных и вращательных констант нормальных электронных состояний отдельных молекул.

Для определения валентного угла молекулы H₂O строим геометрическую модель, как представлено на рисунке 1.



Рис. 1. Геометрическая модель молекулы H₂O

Точка О является центром масс атома кислорода И совмещена с началом координат. Точки L₁ и L₂ являются однотипными точками (атомы водорода), при этом L₁ - вершина вектора \vec{R} , а положение точки L_2 выбирается на окружности произвольно. Таким образом соединив точки L₁, O и L₂ получаем молекулы H_2O . валентный Для преобразования угол геометрической модели введем понятие оси симметрии. Для этого из точки L₂ и L₁ проведем линию параллельно линии OL₁ и OL₂. Точку пересечения этих двух линий обозначим буквой Р. Полученный ромб L₁PL₂O является равносторонним. Биссектриса ромба ОР является осью симметрии для однотипных точек L₁ и L₂. Точка О принадлежит оси симметрии и не меняется при любых допустимых операциях симметрии. Точки пересечения с осью абсцисс обозначим буквами К₁ и К₂ соответственно. прямоугольник K₁PL₂K₂ с биссектрисой Получаем РК₂. Полученная геометрическая фигура на рисунке 1 является геометрической моделью одиночной молекулы H₂O.

Биссектриса РК₂ прямоугольника К₁PL₂К₂ не является осью симметрии для однотипных точек L₁ и L₂. Если валентный угол выбрать, как угол, равный 90°, то установится подобие двух равностороннего ромба a именно L_1PL_2O фигур, И прямоугольника К₁PL₂K₂ с одной общей биссектрисой РО. биссектрисы РК₂ прямоугольника Отношение $K_1PL_2K_2$ К биссектрисе PO ромба L_1PL_2O обозначим через коэффициент Sh.

$$Sh = \frac{PK_2}{PO}$$

При значении валентного угла молекулы H₂O, равному 90 градусов коэффициент *Sh*=1.

Коэффициент *Sh* также можно определить из отношения валентного угла к углу 90°:

$$Sh = \frac{\alpha}{90^{\circ}} \tag{1}$$

По условию задачи валентный угол неизвестен. С помощью вращения вектора \vec{R} вокруг нормали получим множество точек, равноудаленных от центра О. Воспользовавшись формулой (1) построим таблицу значений коэффициента *Sh* для различных валентных углов.

raddinga i ndos pipingireni pri pastiri nibiri barteni ibiri jitian					
Валентный угол α	Коэффициент Sh	Валентный угол α	Коэффициент Sh		
90	1	104	1,155		
91	1,011	105	1,166		
100	1,111	107	1,188		
101	1,122	108	1,199		
102	1,133	120	1,333		

Таблица 1 Коэффициент Sh при различных валентных углах

Для построения гипотетической модели молекулы H_2O , как нелинейной и симметричной воспользуемся данными полосатых спектров испускания или поглощения в инфракрасной области спектра молекулы воды. Колебательные частоты молекулы H_2O равны [2,4]: 3657, 3756, 1595 см⁻¹.

Воспользуемся данными спектра испускания энергии электрона атома водорода в ультрафиолетовой области [3].

Колебательные частоты молекулы водорода равны: 6562,8; 4861,3; 4340,5; 4101,7; 3970,0 см⁻¹. Аналогичного для молекулы ОН: 3727,95 и 1580,36 [2,4].

Совместим спектры молекул ОН, H₂O, H₂ по линии кислорода, частота которого составляет 1580,36 см⁻¹ на рисунке 2.



Рис. 2. Сопоставление спектров колебательных частот молекул H_2 , H_2O , OH по линии спектра кислорода O_2

Обратимся к геометрической модели H_2O . Межъядерное расстояние молекулы OH составляет 0,9584 Å. В нашей гипотетической модели молекула водорода в цепочки OH находится в точке L_1 , а центр масс атома кислорода совмещен с точкой O согласно рисунку 3.



Рис. 3. Гипотетическая модель молекулы H₂O

Биссектриса PO ромба L_1PL_2O соответствует значению частоты спектра водорода молекулы OH. Длина биссектрисы и ее численное значение выражается в единицах частоты колебания водорода молекулы OH. Для определения местоположения второго водорода молекулы воды на дуге окружности поместим его в точку L_2 нашей гипотетической модели. Из рисунка 3 видно, что точка L_2 принадлежит прямоугольнику $K_1PL_2K_2$.

Возбуждённое нормальное состояние из спектра водорода соответствует частоте равной 4340,5 см⁻¹. Сопоставим данные частоты на рисунке 4.



Рис. 4. Сопоставление спектров колебательных частот

Применив формулу (1) к нашей гипотетической модели получаем коэффициент *Sh*=1,164. Данный коэффициент по таблице 1 соответствует значению валентного угла 104°78'.

Данная формула для определения валентного угла молекулы H₂O буде иметь вид:

$$\alpha_{\rm H-OH} = \frac{f_{\rm H}}{f_{\rm OH}} \cdot 90^{\circ} \tag{2}$$

где f_{H_2} -колебательная частота из спектра молекулы H₂, f_2 -колебательная частота водорода из спектра молекулы OH.

Данные, полученные с помощью формулы (2) хорошо согласуются с известными результатами расчета валентного угла для молекулы воды H₂O, полученных методом валентных связей и имеет перспективу распространения на другие молекулы с равновесной структурой.

Разработанный определения валентного метод угла одиночной молекулы H₂O позволяет определять угол в момент слияния молекулы H₂ и радикала OH. Внешнее условие для нормального состояния молекулы воды определяется коэффициентом Sh, равного 1,164 при значении которого валентный угол составляет 104°78'. Отклонение OT ЭТОГО равновесного состояния и определяет степень деформации валентного угла. Представленный метод может быть расширен для нелинейных молекул типа AX₂E₁ и AX₂E_{2.}

В следующей работе будет представлена система линейных неравенств для гипотетической модели, представленной на Рис. 6 с помощью которых будет определена область значений переменных входящих в систему уравнений, а также выяснения значения функций в каждой из областей.

Литература

- 1. Бунякин А. В. Трехуровневая дискретная квантовая модель цепочки воды в постоянном магнитном поле //ISSN 1562-9856. Наука Кубани. 2014. № 1 СОДЕРЖАНИЕ. 2014. С. 4.
- 2. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. 1949.
- 3. Астапенко В. А. Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами //М.: Интеллект. 2010.
- 4. Грибов Л. А. Колебания молекул. М. : Либроком, 2009.

Abstract. In current paper a new complex method for determining the configuration of molecules, in particular, the valence angle for a single molecule H_2O is presented. The proposed method based on a geometric model of the H_2O molecule, with the transformation of its vibrational and rotational constants of normal electronic states. Obtained results have a good similarity with the known values of the valence angle.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДОТЖИГА ПЛАСТИН НИОБАТА ЛИТИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОНООБМЕННЫХ ВОЛНОВОДОВ

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) является одним ИЗ ключевых материалов в интегральной оптике за счет комбинации функциональных свойств коммерческой отличных И использовать НЛ доступности. Это позволяет В качестве подложки для изготовления различных интегрально-оптических устройств, электрооптические таких как модуляторы, переключатели, дифракционные датчики решетки И электрического поля [1-3].

До сих пор ещё остается нерешенной проблема дрейфа модуляторов рабочей точки оптических на основе протонообменных волноводов в НЛ. Коллектив J. Salvestrini в работе [4] исследовал различные причины дрейфа рабочей точки в коммерчески доступных оптических модуляторах и показал, что основную роль в этом явлении играют электрические неоднородности (заряженные дефекты) в приповерхностном слое НЛ. Ранее нами было установлено, что структура и свойства приповерхностных слоёв монокристалла ΗЛ существенно отличаются от структуры и свойств остального материала [5,6]. Структурные изменения подложки вызваны резкой. шлифовкой и полировкой пластин ниобата лития.

Целью данной работы является исследования влияния предварительного отжига пластин НЛ на структурные и оптические характеристики протонообменных волноводов.

Предварительный отжиг (предотжиг) пластин НЛ осуществляли в температурном диапазоне 400-600 °C с шагом 50 °C. Указанный температурный диапазон был выбран таким образом, чтобы максимально снять напряжения в

приповерхностном слое, но в тоже время не повредить кислородный каркас НЛ с неизбежным внесением новых дефектов структуры [7,8]. Протонный обмен осуществляли в закрытом циркониевом реакторе при температуре 170 °C в течение 2 часов с последующим отжигом при температуре 350 °C в течение 6,5 часов.

На рис. 1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа (РСА). РСА осуществляли прецизионным методом двухкристального спектрометра, работающего на длине волны K_{β} -Со излучения $\lambda = 1,62075$ Å. Деформации кристаллической рассчитаны уширению были ПО полученных решетки дифракционных кривых 1 и 2 порядков отражений (рис. 1В). С повышением температуры предотжига деформации, вызванные процессом протонного обмена, уменьшаются. Отжиг после процесса протонного обмена является наиболее эффективным при температуре предотжига 550 °С (рис. 1А). Дальнейшее температуры предотжига, по всей видимости, повышение приводит к внесению дополнительных кислородных вакансий, потере лития и как следствие - большим деформациям в ходе процесса протонного обмена.



Рис. 1. Деформации кристаллической решетки в зависимости от температуры предотжига пластин НЛ. Контрольный образец без предотжига для удобства отмечен как 350 °С (А); нормированные дифракционные кривые 1 и 2 порядков отражений при температуре предотжига 550 °С, где *d* – межплоскостное расстояние (В)

Оптические характеристики волновода – приращение показателя преломления и его глубина, были определены с помощью метода модовой спектроскопии на длине волны λ = 632

нм (рис. 2). Глубина оптических волноводов (рис. 2В) находится в интервале от 4,5 до 5,0 мкм, что хорошо соответствует одномодовому режиму их работы для длины волны излучения 1550 нм. Наши результаты свидетельствуют о незначительном снижении приращения показателя преломления при повышении температуры предотжига (рис. 2А). Восстановление структуры приповерхностных слоёв НЛ с помощью предотжига неизбежно приводит к уменьшению концентрации линейных и точечных дефектов структуры и как следствие к снижению концентрации протонов, которые проникают вглубь материала в ходе процесса обмена. Тем не менее, снижение протонного приращения показателя преломления с точки зрения технологии изготовления оптических модуляторов и их рабочих характеристик является время, повышение совершенства незначительным. В тоже структуры НЛ с помощью предварительного отжига должно приводить к уменьшению дрейфа рабочей точки оптических модуляторов. Это обусловлено тем, что в более совершенном кристалле содержится меньше заряженных дефектов, которые накапливается в области протонообменных волноводов и влияют на них посредством локального электрооптического эффекта. Таким образом, можно ожидать уменьшение дрейфовых явлений в работе оптических модуляторов на основе протонообменных волноводов в НЛ.



Рис. 2. Приращение показателя преломления протонообменных волноводов от температуры предотжига (А); глубина волноводов от температуры преотжига (В). Контрольный образец без предотжига для удобства отмечен как 350 °C

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-43-590309.

Литература

- 1. Arizmendi L. Photonic applications of lithium niobate crystals. Phys. Stat. Sol. 2004. Vol. 201. № 2. P. 253-283.
- Bazzan M., Sada C. Optical waveguides in lithium niobate: Recent developments and applications. Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2. № 4. P. 040603-040624.
- 3. Yavuzcetin O. et al. Fabrication and characterization of single mode annealed proton exchanged waveguides in -x-cut lithium niobate. Opt. Mater. 2013. Vol. 36. № 2. P. 372-375.
- Salvestrini J.P. et al. Analysis and Control of the DC Drift in LiNbO₃-Based Mach–Zehnder Modulators. J. Light. Technol. 2011. Vol. 29. № 10. P. 1522-1534.
- Sosunov A.V., Ponomarev R.S., Mushinsky S.S., Minkin A.M., Volyntsev A.B. Influence of lithium niobate sublayer structure to refractive index of optical waveguides. Ferroelectrics. 2016. Vol. 494. P. 131-137.
- 6. Sosunov A.V., Ponomarev R.S., Yuriev V.A., Volyntsev A.B. Effect of the structure and mechanical properties of the near-surface layer of lithium niobate single crystals on the manufacture of integrated optic circuits. Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. 2017. Vol. 53. № 1. P. 82-87.
- 7. Boysen H., Altorfer F. A neutron powder investigation of the hightemperature structure and phase transition in LiNbO₃. Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. 1994. Vol. 50. P. 405-414.
- Lehnert H., Boysen H., Frey F., Hewat A., Radaelli P. A neutron powder investigation of the high-temperature structure and phase transition in stoichiometric LiNbO₃. Z. Kristallogr. 1997. Vol. 212. P. 712-719.

Abstract. The problem of operating point drift in optical modulators based on proton-exchanged waveguides is caused by electrical inhomogeneities in the near-surface layer of lithium niobate. Pre-annealing wafers of lithium niobate at temperature of 550 °C corresponds to the most significant reduction of the crystal lattice after proton exchange and annealing. Improving the

homogeneity of the structure in the pre-annealing process leads to a decrease in the proton concentration inside the crystal during the proton exchanged process; hence the refractive index increment also decreases. Nevertheless, a decrease in the increment in the refractive index is not critical for optical modulators, and a more homogeneous structure is advantageous due to a decrease in the number of charged defects in the area of proton-exchanged waveguides.

ВОЛНОВОДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК И НАНОСЛОЕВ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ

А.В. Хомченко

Белорусско-Российский университет, Беларусь, 212000, Могилёв, пр. Мира,43, avkh@mogilev.by

Развитие нанотехнологий стимулирует исследование свойств пленок, толщина которых составляет десятки и даже единицы Получение сверхтонких нанометров. пленок не вызывает затруднений, но особенности фазовых и структурных состояний вещества в тонких пленках создают определенные проблемы, связанные с недостаточной воспроизводимостью и возможной нестабильностью их свойств во времени. К настоящему времени разработан ряд способов и методик измерения и контроля параметров тонкопленочных структур. Одним из эффективных эллипсометрией контроля наряду методов такого С И рефлектометрией является волноводная спектроскопия [1]. В последнее время появился ряд работ, расширяющих возможности волноводных методов [2 - 4].

В настоящей работе изложены основные принципы и техника эксперимента измерения спектральных характеристик на основе пространственной фурье-спектроскопии волноводных мод [1]. Обсуждаются возможности И особенности измерения коэффициента (экстинции) поглощения k. показателя преломления *n*, толщины пленки *d* и исследования спектральных свойств тонких пленок в видимом диапазоне спектра. При возбуждении волноводной моды часть светового пучка пленку, туннелирует распространяется нее, В вдоль переизлучается в призму, и в фокальной плоскости объектива регистрируется картина интерференции переизлученного из пленки и отраженного от основания призмы пучков. Анализ такой картины и был использован при определении параметров пленки. В данном случае длина взаимодействия определяется не основании призмы, длиной размером пучка на а трека волноводной моды (например, при потерях ~10 см⁻¹, эта длина ~ 1 см), что и определяет высокую чувствительность метода.

Абсолютная измерения погрешность отдельного угла возбуждения моды составляет 3.10⁻⁵ радиана, интенсивности светового потока - 0,1%. Измерение спектрального коэффициента использование поглощения предполагает источников немонохроматического света, характеризуемого определенной $\Delta\lambda$. Так как регистрируемое шириной спектра излучения пространственное распределение интенсивности светового пучка, отраженного от основания устройства возбуждения мод, связано с интерференцией световых пучков в структуре «призма – волновод», то степень когерентности излучения существенно влияет на это распределение. В [3] представлены результаты исследования зависимости измеряемой величины мнимой части постоянной распространения волноводной моды h'' от $\Lambda\lambda$ зондирующего излучения. Как следует из анализа результатов, при уменьшении $\Delta\lambda$ до характерного значения для данной моды наблюдается удовлетворительная корреляция значений h", полученных при использовании лазерного И квазимонохроматического излучения. Если исследуемая структура поддерживает несколько мод, то вследствие различий h" каждая из них имеет и разную длину пробега. В таком случае влияние спектральной ширины используемого излучения проявляется при различных значениях $\Delta\lambda$, что наблюдается в зависимостях $h''(\Delta\lambda)$ для мод различного порядка (рис. 1).

Анализ экспериментальных результатов показал, что при соответствующей оптической использовании схемы И при ограничении спектральной ширины зондирующего излучения до значений менее 5 нм погрешность определения постоянной распространения волноводной моды по отношению к величине h", измеренной длине волны на лазерного излучения, не превышала процента, a, следовательно, одного методы волноводной спектроскопии позволяют корректно определять коэффициент спектральный поглощения тонких пленок В достаточно широком диапазоне длин волн [3]. Результаты методом измерения $k(\lambda)$ волноводным методом И фотометрирования пропускания приведены на рис. 2.

305



Рис. 1. Зависимость измеряемой величины *h*" от ширины спектра зондирующего излучения для 1- (1) и 2-моды (2), (3) - *h*", измеренная для 2-моды с использованием излучения одномодового *He-Ne*лазера (0,63 мкм)



Рис. 2. Спектральные зависимости $k(\lambda)$, измеренные методом фотометрирования (кривые 1 и 2) и волноводным методом (кривые 3 и 4)

Благодаря резонансным свойствам рассматриваемой системы изменения В пространственном распределении заметные интенсивности отраженного светового пучка проявляются уже при изменении показателя преломления пленки ~10⁻⁶. Подобное возможно при вариациях состава газовой среды, окружающей пленку (рис. 3). Устройства на основе призменного элемента связи с нанесенной на его основание волноводной структурой характеризуются значительным усилением эффектов внешних воздействий и представляют собой удобную для проведения измерений жесткую конструкцию [3]. Диапазон регистрируемых $10^{-4} \dots 10^{-6}$ составлял концентраций объемных процентов. Механизм изменения параметров чувствительного элемента интегрально-оптического датчика заключается в переносе заряда уровней поверхностных энергетических состояний, С адсорбированными обусловленных молекулами газа, В разрешенные энергетические зоны, подтверждением чему может вариациях служить чувствительности изменение при интенсивности зондирующего света (рис. 4). Для приведенной зависимости величины *h* от концентрации газовой примеси можно получить оценки толщины адсорбированных слоев на

306

поверхности волновода, предварительно определив параметры используемой волноводной структуры. Результаты этих оценок приведены в Таблице 1, где представлены расчетные изменения *h*' и соответствующие им толщины адсорбированных слоев *d*.







Рис. 4. Изменение параметров пленки тонкопленочной структуры ZnO: W в присутствии в воздухе паров ацетона при различной интенсивности зондирующего света $I_1 = I(1)$, $I_2 = 5I(2), I_3 = 9I(3)$

Таблица 1. Результаты оценки толщины адсорбированных слоев

	Аммиак	Спирт	Ацетон
3	1,83603	1,84498	1,83386
<i>d</i> , Å	8,5	3,7	2,2
$\Delta h'$	1,31×10 ⁻⁴	$1,0 \times 10^{-4}$	3,9×10 ⁻⁵

Приведенные результаты позволяют говорить о возможности использования метода волноводной спектроскопии ДЛЯ определения спектрально- оптических параметров тонких пленок и адслоев на их поверхности в видимой области спектра. Использование спектроскопии мод методов волноводных параметры позволяет субмикронных исследовать слоев, осаждаемых на поверхности тонкопленочной структуры.

Литература

1. A. V. Khomchenko. Waveguide spectroscopy of thin films. NY: Academic Press, 2005.

2. В.И. Соколов [и др.] Квант. электроника. 2013, Т.43. №12. С. 1149.

3. А. В. Хомченко. Известия РАН, серия физическая. 2016. – Т. 80, №4. – С. 471-476.

4. Сотский А.Б. Теория оптических волноводных элементов. Могилев: МГУ им. А.А. Кулешова, 2011.

Abstract. The possibilities and limitations of waveguide spectroscopy of thin films and nanolayers on their surfaces are discussed. The error in measuring the absorption of a film with a thickness of ~ 0,1 μ m did not exceed 5% with an absorption coefficient less than 50 cm⁻¹.

ВНУТРИРЕЗОНАТОРНАЯ ВОЛНОВОДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЛАБОПОГЛОЩАЮЩИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

А.В. Шульга, И.В. Шилова, А.В. Хомченко

Белорусско-Российский университет, Беларусь, 212000, Могилёв, пр. Мира,43, avkh@mogilev.by

возбуждения Методы волноводных мод представляют определенный интерес для измерения параметров тонких пленок с малыми оптическими потерями [1-3]. Методы волноводной спектроскопии основаны на регистрации пространственного распределения интенсивности светового пучка, отражённого от возбуждения призменного устройства волноводной моды тонкоплёночной структуры [3-4]. В этом случае в отражённом свете наблюдаются так называемые темные *т*-линии. При этом угловое распределение интенсивности отражённого светового пучка в случае возбуждения волноводной моды определяется оптическими свойствами волновода, в частности, постоянной распространения *h* волноводной моды. Контраст регистрируемых тлиний и точность определения мнимой части постоянной распространения h" существенно зависит от толщины буферного что затрудняет исследование волноводов с малыми слоя. потерями, для которых $h'' < 10^{-5}$. Для решения данной проблемы были использованы принципы внутрирезонаторной лазерной спектроскопии [5]. Для генерации излучения лазером необходимо, чтобы внутрирезонаторные потери были меньше коэффициента усиления лазера. По этой причине интенсивность излучения лазеров с низким коэффициентом усиления очень чувствительна к малым изменениям внутрирезонаторных потерь, а, следовательно, внутрирезонаторная лазерная спектроскопия применяться для измерения сверхмалых может оптических в волноводных тонкопленочных структурах. Прямое потерь помещение призмы связи в резонатор без срыва генерации лазера невозможно по двум основным причинам: во-первых, вращение призмы связи вызовет разъюстировку резонатора; во-вторых, френелевские потери на гранях призмы могут превышать

коэффициент усиления лазера, что также исключает возможность генерации излучения. В нашем случае для решения данных проблем призма связи была сделана в форме параллелепипеда с параллельными противоположными гранями. При помещении призмы в резонатор гелий-неонового лазера внутрирезонаторное претерпевало двукратное полное внутреннее излучение отражение, сохраняя при этом углы падения и пропускания неизменными. Для уменьшения френелевских потерь призма связи была сделана таким образом, чтобы свет после отражения от основания призмы попадал на выходную грань призмы под углом близким к углу Брюстера. Это обеспечивало возможность регистрации спектров отражения в большом угловом диапазоне без срыва генерации излучения.

Оптическая схема установки для регистрации угловых спектров отражения от призмы связи внутрирезонаторного излучения представлена на рис. 1. Призма связи 1 с волноводом 2 на подложке 3 помещалась в резонатор лазера, состоящего из двух сферических зеркал: «квазиглухого» 4 и выходного 5. Толщина воздушного зазора 6 изменялась прижимным винтом 7. Призма связи была установлена между выходным зеркалом и газоразрядной трубкой 8 гелий-неонового лазера. Угловое положение призмы с заданной точностью изменялось поворотной платформой 9, приводимой в движение шаговым двигателем. Интенсивность выходного излучения лазера регистрировалась Излучение, выходящее фотодиодом 10. ИЗ «квазиглухого» регистрировалось координатным (сегментным) зеркала 11. Установка была фотодиодом настроена на максимум выходного излучения. Для обеспечения неизменности углового положения лазерного луча при повороте призмы связи держатель зеркала помещался на платформе продольного выходного Координатный фотодиод установлен перемещения. таким образом, чтобы излучение лазера попадало в его центр. Поворот призмы связи приводит к угловому сдвигу лазерного луча, что регистрируется фотодиодом 11 в виде разности интенсивности сигналов от правых и левых его сегментов. Платформа продольного перемещения 12 двигала выходное зеркало в перпендикулярном оптической оси направлении лазера ДО восстановления первоначальной интенсивности сигналов, что свидетельствовало об установке первоначального углового направления распространения внутрирезонаторного излучения. После этого производилась регистрация выходного излучения лазера фотодетектором 10.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Для обеспечения возможности сравнения результатов, полученных С внутрирезонаторным методом, данными, полученными «внерезонаторным» методом, В установке предусмотрено дополнительное плоское выходное зеркало 13 с фокусирующей линзой 14, которые можно помещать между газоразрядной трубкой гелий-неонового лазера и призмой связи.

В качестве тестового образца был использован пятимодовый ионно-обменный волновод с низкими потерями. Спектры отражения представлены на рис. 2. Оптические параметры данного волновода были измерены независимым методом [4] и внутрирезонаторной волноводной спектроскопии. методом Результаты измерения действительной h' и мнимой h" частей распространения постоянной волноводных МОД т-порядка представлены в Таблице 1.

Порядок моды	h'/k_0	$h''/k_0, \times 10^{-5}$
1	1,53359	3,7
2	1,52863	3,1
3	1,52384	1,5
4	1,51928	2,6

Таблица 1. Оптические параметры тестового волновода



Рис. 2. Зависимость интенсивности на выходе внутрирезонаторного излучения в зависимости от углового положения призмы связи

образом, метод внутрирезонаторной Таким волноводной спектроскопии обеспечивает регистрацию С высокой зависимостей чувствительностью угловых интенсивности светового пучка, отражённого OT призменного устройства возбуждения волноводных мод, и позволяет измерять оптические потери менее 10⁻⁵ в тонких пленках.

Литература

1. P.K. Tien, Light waves in thin films and integrated optics, Applied Optics 10 (1971) 2395-2413.

2. R. Ulrich, R. Torge. Applied Optics 12 (1973), 1325-1337.

3. А.В. Хомченко. Волноводная спектроскопия тонких плёнок. Мн.: Изд. центр БГУ, 2002. – 223с.

4. A.V. Khomchenko. Applied Optics 41 (2002), 4548-4551.

5. V.M. Baev, T. Latz, P.E. Toschek, Applied Physics B, 69 (1999), 171-202.

Abstract. A new technique of intracavity waveguide spectroscopy for investigating planar waveguide was proposed. It's based on recording and processing angular spectrum of a light beam reflected from a prism coupler in case of exciting a guided mode in thin-film structure by the intracavity radiation of low-gain laser using a parallelepiped coupling prism in which the intracavity radiation enters the input faces of the prism at the Brewster angles and undergoes double internal reflection in the prism. It was demonstrated that the excitation of guided modes can be performed at the weak coupling. It was shown that the proposed technique can be used for measuring the optical parameters of low-loss planar waveguides.

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ ИНТЕРФЕРОМЕТРИЯ НЕОДНОРОДНЫХ АНИЗОТРОПНЫХ СРЕД

А.В. Хомченко, И.У. Примак, А.Н. Василенко

Белорусско-Российский университет, Беларусь, 212000, Могилёв, пр. Мира,43, avkh@mogilev.by

изделий Широкое применение ИЗ стекла стимулирует исследования напряженных В них состояний, 0 чем свидетельствует существование ряда методов их контроля. Стекло при наличии в нем механических напряжений становится анизотропным, и измерения интенсивности поляризованного прошедшего через исследуемый образец, света, позволяют оценить двулучепреломление в таких объектах. При этом следует отметить, что измеряя распределение интенсивности света можно анализировать и оценивать двулучепреломление в отдельной точке образца или небольшой его области, но достаточно сложно это выполнить для протяженных анизотропных объектов.

работа является развитием Настоящая исследований, посвященных анализу распределения остаточных напряжений в анизотропных Поляризационнообъектах. протяженных [1]. оптический предложенный позволяет метод, В напряжений большой области визуализировать поля В анализируемого объекта. Принципиальная схема используемой установки представлена на рис. 1. Регистрируемая интенсивность света (рис. 2) является функцией двух координат

$$I(x, y) = I_p T(\cos^2 \chi - \sin 2\alpha \cdot \sin(2(\alpha - \chi)) \sin^2 \frac{\delta}{2}, \qquad (1)$$

где I = I(x,y), $I_p = I_p(x,y)$ – интенсивность света на выходе из поляризатора, T=T(x,y) – коэффициент учитывающий отражение света от поверхностей стекла, $\alpha = \alpha(x,y)$ – угол между оптической осью и плоскостью пропускания поляризатора, χ – угол между поляризатором и анализатором, $\delta = \delta(x, y)$ – разность фаз между обыкновенной и необыкновенной волнами. Обрабатывая распределения I(x, y), можно восстановить разность фаз δ в каждой точке стекла и, учитывая ее взаимосвязь с напряжениями, воспроизвести поле напряжений.



Рис. 1. Схема измерительной установки: 1 – источник света, 2, 7 – светофильтр, 3, 8 – объектив, 4 – поляризатор, 5 – контролируемое стекло, 6 – анализатор, 9 – фоторегистрирующее устройство, 10 – компьютер, 11 – система поворота

Для определения δ на первом этапе проводятся измерения интенсивности при некотором фиксированном (но произвольном) угле α и $\chi = 90^{\circ}$:

$$I(x, y) = I_{\perp}^{(1)} = I_{p}T_{1}\sin^{2}2\alpha \cdot \sin^{2}\frac{\delta}{2},$$
 (2)

где $T_1 = T(\alpha, \chi = 90^\circ)$. Затем размещаем анализатор 6, так что $\chi = 0^\circ$, и получаем

$$I(x, y) = I_{\parallel}^{(1)} = I_p T_1 (1 - \sin^2 2\alpha \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}).$$
 (3)

Далее повернув поляризатор 4 на угол 45° (т.е. α +45°), а анализатор располагая под углом $\chi = 90°$ определяем

$$I(x, y) = I_{\perp}^{(2)} = I_{p}T_{2}\cos^{2}2\alpha \cdot \sin^{2}\frac{\delta}{2},$$
 (4)

где $T_2 = T(\alpha + 45^{\circ}, \chi = 90^{\circ})$, и соответственно при ориентации поляризатора относительно исследуемого образца под углами $\alpha + 45^{\circ}$ и $\chi = 0^{\circ}$ измеряется

$$I(x, y) = I_{\parallel}^{(2)} = I_p T_2 (1 - \cos^2 2\alpha \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}).$$
 (5)

Распределение разности фаз $\delta(x, y)$ можно получить, обработав зарегистрированные распределения интенсивности

$$\delta = 2 \left\{ \arcsin\left(\pm \sqrt{\frac{I_{\perp}^{(1)}}{I_{\perp}^{(1)} + I_{\parallel}^{(1)}} + \frac{I_{\perp}^{(2)}}{I_{\perp}^{(2)} + I_{\parallel}^{(2)}}} \right) + m\pi \right\}, \quad m \in \mathbb{Z} .$$
 (6)

Можно показать, что разность фаз

$$\delta(x,y) = (kC/\cos 2\alpha) \int_{-d/2}^{d/2} (\sigma_X(x,y,z) - \sigma_Y(x,y,z)) dz, \qquad (7)$$

где σ_X и σ_Y – напряжения нормальные плоскостям OYZ и OXZ соответственно, C – относительный оптический коэффициент напряжения, d – толщина стекла.

Распределение напряжений по толщине описывают функцией $\sigma = \sigma_u (1 - 12(z/d)^2)$ (8)

где σ_{u} – напряжения при z = 0 (центральные напряжения).

Оценка центральных напряжений возможна, например, на основе анализа рассеяния света на неоднородностях распределения показателя преломления в стекле [2]. Схема измерений представлена на рис. 3.



Рис. 2. Регистрируемая интенсивность света прошедшего через исследуемый образец



Рис. 3. Схема измерения: 1-источник света, 2-поляризатор, 3-линза, 4исследуемое стекло, 5фоторегистрирующее устройство

Известно, что если направление наблюдения рассеянного света перпендикулярно направлению поляризации падающего на стекло света, то интенсивность рассеянного света имеет вид

$$I(z, x) = I_0 \cos^2(0.5k_0 C\sigma(z)x)$$
(9)

где I_0 – некоторая постоянная, k_0 – волновое число, C – константа фотоупругости, $\sigma(z)$ – функция, описывающая распределение напряжения в стекле. Анализ регистрируемых зависимостей I(z,x), построенных при сканировании пучком света параллельно оси 0z (рис. 4) позволяет получать оценки $\sigma(z)$. Вследствие того,

что обыкновенная и необыкновенная волны имеют различные фазовые скорости интерференция между обыкновенной и необыкновенной волнами изменяет состояние поляризации вдоль распространения света в образце. Пространственная модуляция рассеянного света заметна в направлении перпендикулярном направлению распространения зондирующего излучения в анизотропном образце.



Рис. 4. Изменение распределения интенсивности рассеянного света вдоль образца при его сканировании в поперечном сечении (в направлении OZ)

При этом набег фаз $\delta = \pi$ возникает на длине x, равной периоду регулярного распределения интенсивности рассеянного света (см. рис. 4), что позволяет определить число *m* в выражении (6) и уйти от неоднозначности определения разности фаз в Обработка экспериментальной образце. анализируемом зависимости I(x) с использованием (9) дала оценку σ_{μ} =40,2 МПа и $\sigma_{\Pi 1} = A_1 d_1^2 + \sigma_u$ поверхностях образца учитывая, ЧТО на И $\sigma_{\Pi 2} = A_2 d_2^2 + \sigma_u, d = d_1 + d_2$, имеем $\sigma_{\Pi 1} = 340$ МПа, $\sigma_{\Pi 2} = 318,8$ МПа.

Таким образом, метод поляризационной интерферометрии, основанный на компьютерной обработке поляризационной интерферограммы, полученной в результате наложения двух распределений интенсивности света, зарегистрированных при определенных условиях и формируемых при интерференции поляризованного излучения, прошедшего через анализируемый неоднородный анизотропный образец, позволяет выявлять и фиксировать изменения в характеристиках анализируемого объекта с высокой точностью и чувствительностью.

Литература

 А.В. Хомченко, И.У. Примак, А.Н. Василенко. Известия ГГУ им. Ф. Скорины. Естественные науки. -2016. 96 (3). 124-130.
 S. Hödemann at all. European Journal Glass Scientific Technology, A. -2014. 55(3). 90-95.

Abstract. The possibility of measuring the birefringence distribution in inhomogeneous anisotropic materials by the polarization interferometry is presented. The possibilities and limits of the application of the technique for testing of the mechanical stress distribution are investigated.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ: ПРИМЕРЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

К.Н. Болдырев

Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия, 108840, г. Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5 kn.boldyrev@gmail.com

физике Спектроскопические методы В твердого тела являются одними из базовых инструментов для исследования явлений процессов. Такие всевозможных И методы очень разнообразны, и объединяет их лишь то, что везде используется квант электромагнитного излучения – фотон. В частности, для фундаментальных свойств изучения веществ используются различные классические спектроскопические методики: изучение спектров поглощения, отражения, люминесценции, комбинационного рассеяния света – все эти методики могут дать исчерпывающую информацию об изучаемом веществе, например, найти колебания кристаллической решетки, выявить фазовые различной получить информацию переходы природы, об энергетическом состоянии электронных оболочек, напрямую наблюдать энергию разрыва куперовских пар в сверхпроводниках и т.п.; кроме того, существует огромное множество специальных спектроскопических инструментов, таких как поляризационная (поляриметрия), спектроскопия спектроскопия магнитного циркулярного дихроизма, фемтосекундная pump-probe временным спектроскопия, терагерцовая спектроскопия С разрешением и др.

B настояшем докладе будет затронут такой метод исследования, как фурье-спектроскопия высокого спектрального разрешения, в общем, и ее люминесцентные применения, в частности. Будут продемонстрированы возможности на примере исследуемых Лаборатории фурье-спектроскопии ИСАН В материалов различного функционального назначения, а именно: алмазов с оптическими центрами окраски различной фракции (как объемных [1], так и наночастиц [2-4]) для нужд квантовой

318

коммуникации И квантовых компьютеров; редкоземельных нанофторидов для применений в диагностике и лечении рака; двойных фторидов [5], кристаллов С редкими землями перспективными являющихся материалами ДЛЯ квантовой различных редкоземельных материалов памяти; ДЛЯ НУЖД лазерной физики, нелинейной оптики и фотоники; фотохромных материалов висмутсодержащих [6]. интересных ДЛЯ оптоволоконной техники и телекоммуникации; перспективных магнитных материалов [7] с множеством магнитных фазовых переходов и др.

Автор благодарит за финансовую поддержку Российский Научный Фонд (проект №17-72-10293).

Литература

1. V. Sedov, K. Boldyrev, V. Krivobok et al., Phys. Status Solidi A 00, 1700198 (2017).

2. K.N. Boldyrev et al., J. Lumin., http://dx.doi.org/ 10.1016/ j.jlumin.2017.07.031, in press (2017).

3. V. A. Davydov, A. V. Rakhmanina, S. G. Lyapin, I. D. Ilichev, K. N. Boldyrev et al., JETP Letters 99(10) 585 (2014).

4. E.A. Ekimov, S.G. Lyapin, K.N. Boldyrev et al., JETP Letters 102 (11) 701 (2015).

5. M.N. Popova, K.N. Boldyrev, Optical Materials 63, 101 (2017).

6. A.N. Romanov, K.N. Boldyrev, D.N. Vtyurina et al., Russian J. Phys. Chem. B 10(6), 897 (2016).

7. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, M. N. Popova, Phys. Rev. Lett. 114, 247210 (2015).

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И КВАНТОВЫЙ ВЫХОД НОВОГО ГЕРМАНИЕВОГО ЦЕНТРА ОКРАСКИ В АЛМАЗЕ

К.Н. Болдырев^{*}, М.Н. Попова, Б.Н. Маврин

Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия, 108840, Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5 *kn.boldyrev@gmail.com

Хорошо известно, что алмазы являются одним из самых интересных перспективных материалов И ДЛЯ множества приложений областях разных деятельности. В Ювелирные изделия, режущие инструменты, покрытия для компьютерных жестких дисков и шарикоподшипников, алмазные наковальни в устройствах высокого давления, оптические компоненты (окна, защитные покрытия) - всего лишь несколько примеров. Алмазы обладают выдающимися физическими свойствами, такими как гигантская теплопроводность и твердость, хорошая химическая стабильность, высокая оптическая прозрачность и отражательная способность и т.д. Но в наши дни алмазы становятся все более интересными как материалы будущего, для сегодняшних быстро развивающихся наук, таких как квантовая криптография и квантовые вычисления, наноскопия, современная оптическая биология, спинтроника и т.д. Это стало возможным благодаря технологиям, позволяющим контролируемое введение различных примесей и дефектов в решетку алмаза. Например, алмаз, легированный бором, представляет собой полупроводниковый материал р-типа. При легировании азотом или кремнием в азотно-вакансионных (N-V) или кремний-вакансионных (Si-V) центрах, имеющих узкие линии люминесценции, даже при температуре. Ha комнатной этой основе были продемонстрированы кубиты N-V, управляемые оптическим и микроволновым излучением, выполнено кантовое запутывание двух отдельных кубитов, и предложены схемы реализации оптической квантовой памяти. Центры окраски в алмазе могут служить в качестве однофотонных излучателей для различных современных технологий квантовой обработки информации и

связи (QIPC), для квантовой оптики, для обнаружения слабых магнитных полей с высоким пространственным разрешением, для бионаноскопии и суперразрешающей микроскопии, в частности, для диагностики и терапии рака и т.д. Для этих применений необходимы узкие оптические переходы и воспроизводимые свойства центров окраски.



Рис. 1. Спектр люминесценции (слева) и возбуждения (справа) центра Ge-V в алмазе. Сплошной заливкой представлена плотность фононных состояний алмаза

Недавно в алмазе, легированном германием, был обнаружен новый цветной центр, излучающий при 602 нм (краснооранжевый свет) [1-2]. Используя нано-и микрокристаллические изотопно обогащенные германием алмазы, синтезированные при высоких давлениях и высоких температурах (НРНТ), было однозначно показано, что германий входит в решетку алмаза (но не находится на поверхности или внутри некоторой примесной фазы) [2]. Узкая бесфононная линия (ZPL) фотолюминесценции при 602 нм демонстрирует тонкую структуру при низких температурах [2], аналогичную Si-V - центрам. В работе [2] было

321

показано, что структура Si-V и Ge-V центров близка. С учетом того, что недавно было продемонстрировано создание управляемых кубитов на центрах Si-V, аналогичный интерес представляют и центры Ge-V. Однако, в настоящий момент экспериментальных данных о новых центрах германия в алмазе довольно мало.

В настоящей работе были проведены измерения квантового выхода (η) и времени затухания (τ) при комнатной температуре для линии люминесценции 602 нм, связанной с новым германияцентром окраски (Ge-V) вакансиевым В нано-И микрокристаллических алмазах, синтезированных при высоких давлениях и высоких температурах. Найдены значения $\eta = 3 \pm 1\%$ и $\tau = 6,2 \pm 0,2$ нс [3]. Стоксовый сдвиг, измеряемый как разность энергий между максимумами люминесценции и спектрами возбуждения люминесценции, пренебрежимо мал. Относительная интенсивность бесфононной линии составляет до 70% от полной интенсивности люминесценции. Получены спектры возбуждения нового центра в широком диапазоне длин волн. Выполнены и обсуждены результаты первопринципных расчетов DFT для первичной электронной и колебательной структуры Ge-V - в алмазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект №17-72-10293).

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. Е. А. Ekimov, S. G. Lyapin, K. N. Boldyrev, M. V. Kondrin, R. Khmelnitskiy, V. A. Gavva, T. V. Kotereva, M. N. Ророva, Письма в ЖЭТФ, **102** (11), 811 (2015).

3. K.N. Boldyrev et al., J. Lumin., http://dx.doi.org/ 10.1016/ j.jlumin.2017.07.031, in press (2017).

ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕТАБОРАТА МЕДИ СиВ₂O₄

К.Н. Болдырев^{*1}, А.Д. Молчанова¹, Л.Н. Безматерных²

¹Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия, 108840, Москва, г. Троицк, ул. Физическая, д.5 ²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Россия, Красноярск, Академгородок, д.50 *kn.boldyrev@gmail.com

Мультиферроик CuB₂O₄ обладает сложной кристаллической структурой (пространственная группа симметрии I42d, Z = 12) с двумя различными позициями (4b и 8d с симметрией S₄ и C₂) для магнитного иона Cu^{2+} (S = 1/2). В обеих позициях медь квадратно Магнитная подсистема координирована. меди *4b* имеет температуры упорядочения $T_N = 21$ К и $T^* = 8.5$ К, в то время, как подсистема меди в позиции 8d остается неупорядоченной вплоть до самых низких температур. Метаборат меди демонстрирует необычные оптические свойства. Это единственное соединение меди, в спектре которого узкие бесфононные линии (БФЛ) наблюдаются для всех d-d переходов (в обеих позициях меди, 4b и 8d) [1]. БФЛ сопровождаются вибронной структурой [1], богатой ee удалось частично идентифицировать благодаря исследованию фононного спектра [2].

Для БФЛ Сu(4b) обнаружен линейный антиферромагнитный дихроизм в базовой плоскости (*ab*) тетрагонального кристалла CuB₂O₄ ниже T_N [3]. Установлено, что при этом линии имеют дублетную структуру, связанную с магнитным Давыдовским расщеплением. Показано, что дихроизм дважды меняет знак, при T₂=8.5K и T₃=7.9K, что свидетельствует о расщеплении фазового перехода при T* [3]. При наложении внешнего магнитного поля температуры T₂ и T₃ смещаются вниз, разность между ними возрастает. Таким образом была уточнена фазовая диаграмма данного соединения.

Целью настоящей работы являлось исследование CuB₂O₄ методом оптической люминесценции. Данный подход ранее не

был использован для изучения фазовых переходов метабората что позволяет удостовериться в результатах фазовой меди, диаграммы, полученных методом линейного дихроизма [3], а наблюдать менее интересных особенностей также ряд не кристалла. Удалось получить спектр люминесценции и сравнить его со спектром поглощения CuB₂O₄. Возбуждения проводились диодным лазером с длиной волны 635 нм при температуре 4К. была По результатам эксперимента выявлена величина стоксовского сдвига, который составил 256 см⁻¹.



Рис.1. Спектр люминесценции метабората меди, при Т=4К

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №15-02-07451а и гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых МК-3577.2017.2.

Литература

1. R. Pisarev, A. Kalashnikova, O. Schöps, L. Bezmaternykh, Phys. Rev. B 84. 075160 (2011).

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

3. K. N. Boldyrev, R. V. Pisarev, L. N. Bezmaternykh, M. N. Popova, Phys. Rev. 114.247210 (2015).
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ГАЛЛИЕВЫХ ОРТОБОРАТОВ

<u>Н.Н. Кузьмин</u>^{1,2}, К.Н. Болдырев²

 ¹ ФГБОУВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Россия, 119991, г.Москва, Ленинские горы, д.1
 ² ФГБУН Институт спектроскопии Российской академии наук, Россия, 108840, г.Москва, г.Троицк, ул.Физическая, д.5 e-mail: kolyanfclm@gmail.com

В настоящей работе представлены результаты исследования редкоземельных галлиевых боратов с общей формулой $RGa_3(BO_3)_4$, где R – Nd, Sm, Er, Dy, Ho. Образцы были выращены раствор-расплавным методом, вследствие своего инконгруэнтного плавления [1].

В данный момент существует растущая потребность В исследование новых лазерных материалов. Это связано с тем, что претерпел значительные изменения. лазеров Раннее рынок используемые твердотельные лазеры с оптической накачкой газоразрядными лампами всё чаще заменяются лазерами с накачкой полупроводниковыми элементами. Такие устройства обладают высокой надежностью, меньшими размерами И способствует большим КПД, ЧТО ИХ коммерческой привлекательности. К таким новым лазерным средам относятся изученные алюминиевые бораты широко $RAl_3(BO_3)_4$, допированные редкоземельными ионами [2]. Эти соединения высокой стойкостью, обладают химической механической термической стабильностью, прочностью, a также имеют люминесцентные нелинейные хорошие И оптические свойства [3]. Алюминиевые бораты оптически прозрачны от УФ и до средней ИК области спектра. Описанные свойства характерны и для исследуемых редкоземельных галлиевых боратов. Эти два класса соединений изоструктурны, кристаллическая a ИХ структура аналогична таковой минерала хантита. Также из-за особенностей бораты структурных галлиевые (подобно алюминиевым) обладают временами большими жизни

люминесценции даже при высокой концентрации (до 100%) используемого редкоземельного иона.

Измерения проводились при температурах 5–10К и комнатной, регистрировались в спектральном диапазоне 2000–20000см⁻¹ на Фурье-спектрометре Bruker IFS 125 HR. Низкотемпературные эксперименты делались с использованием криостата замкнутого цикла Cryomech 403.

приведены результаты В работе спектроскопического исследования соединений двойных редкоземельных галлиевых боратов, которые на данный момент мало изучены. Так были зарегистрированы и проинтерпретированы спектры пропускания и люминесценции. По ним были определены оптические переходы в изучаемых боратах. Также проводилось измерение времён затухания люминесценции для наиболее интенсивных переходов в EuGa₃(BO₃)₄ (~614нм), HoGa₃(BO₃)₄ (~434нм), NdGa₃(BO₃)₄ (532нм), которые составили 940мкс, 140мкс и 37,5мкс, соответственно. Полученная информация может быть использована для создания оптических усилителей, лазеров и частотных удвоителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-3577.2017.2.

Литература

1. N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk "Growth and characterization of $RM_3(BO_3)_4$ crystals" // Progress in Crystal Growth and Characterization of materials. -1995. - T. 31. - No. 3. - C. 179-278. 2. Szysiak A. et al. Nanopowders of $YAl_3(BO_3)_4$ doped by Nd, Yb and Cr obtained by sol-gel method: Synthesis, structure and luminescence properties //Materials Research Bulletin. - 2009. - T. 44. - N_2 . 12. -

C. 2228-2232.

3. Filimonov A. A. et al. Nonlinear Optical Properties of Isomorphic Family of Crystals with Yttrium-Aluminium Borate (YAB) Structure //Crystal Research and Technology. – 1974. – T. 9. – №. 1. – C. 63-66.

КОМПОЗИТЫ ZnO@Al₂O₃: ПОЛУЧЕНИЕ, МОРФОЛОГИЯ И СПЕКТРАЛЬНО-ГЕНЕРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

<u>Л.Е. Ли¹</u>, С.В. Никитин¹, А.С. Лавриков¹, В.А. Сенина²

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, lyuli@ns.crys.ras.ru; ² ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени M.B.Ломоносова»

В процессе проведения карботермального синтеза [1.2] была создана дополнительная зона роста микрокристаллов ZnO – поверхность сапфировой подложки (0001). На поверхности подложки, помещенной в зону роста, наблюдался рост микрокристаллитов ZnO высокого оптического качества. Этот прием нами также использовался при получении оксида цинка, активированного ионами металлов переходной группы (Ni, Co, Fe и др.). Для этого предварительно на поверхность подложки наносили тонкий слой активируемого металла или его окисла.

На рис. 1 представлены подложки сапфира с наросшим слоем оксида цинка. Сапфировая подложка с нанесенным предварительно слоем металлического Со (рис. 1.а).



(a)

(б)

Рис. 1. Сапфировые подложки с выросшими на их поверхности микрокристаллами ZnO, №675 – (а) и № 679 – (б)

Изучение морфологии полученного материала проводили с использованием оптического и электронного микроскопов. На рис.2 представлено СЭМ изображение микрокристаллитов ZnO, сапфировой поверхности выросших на подложки. представляют Микрокристаллы хорошо ограненные призмы с пирамидами, шестигранные вершину каждой пирамиды завершают кристаллиты игольчатой формы.



20μм

Рис. 2. СЭМ изображение микрокристаллитов ZnO, выросших на поверхности сапфировой подложки (0001)

Спектрально-люминесцентные измерения показали, что полученные микроструктуры характеризуются высоким оптическим качеством, они демонстрируют высокоэффективную экситонную фотолюминесценцию (ФЛ). Полуширина линии ФЛ ($\Delta\lambda \sim 2.5$ нм) в несколько раз уже по сравнению с аналогичной полосой в спектре ФЛ ($\Delta\lambda \sim 18$ нм) для пленок ZnO [3], полученных магнетронным распылением на подложках сапфира (0001) с предварительно нанесенным слоем золота в вакууме (см. рис.3).

Таким образом нами получен новый класс функциональных материалов на базе микрокристаллитов ZnO@Al₂O₃. Материал демонстрирует высокое оптическое качество, полученные параметры люминесценции открывают новые возможности для практического использования синтезированного материала.



Рис.3. Спектры ФЛ пленок ZnO, полученных: (а) карботермальным методом на подложках сапфира (0001); (б) магнетронным распылением на подложках сапфира (0001) с предварительно нанесенным слоя золота в вакууме [3]

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
- 3. В.П. Власов, А.В. Буташин, В.М. Каневский и др. Влияние ансамблей наночастиц золота на рост ZnO на поверхности (0001) сапфира // Кристаллография, Т. 59(5). С.806 (2014).

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МАНГАНИТОВ $RMnO_3$ (R = Tb, Dy)

С.А. Климин

Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Троицк, Москва, Россия. *klimin@isan.troitsk.ru

Манганиты тербия и диспрозия обладают очень сложной и интересной диаграммой состояний [1], что отличает их от остальных соединений ряда RMnO₃. После того, как в них была продемонстрирована возможность управления электрической поляризацией посредством магнитного поля [2], тербиевый и диспрозиевый стали манганит называть каноническими мультиферроиками. Следует упомянуть, ЧТО сильная СВЯЗЬ магнитной подсистемы с электрической поляризацией приводит к необычному свойству магнонов: они становятся электродипольно активными. Такие магноны получили название электромагнонов и впервые были обнаружены экспериментально в манганитах $RMnO_3$ (R = Tb и Dy) [3]. В данной работе представлены исследования спектров результаты f-f переходов В редкоземельных ионах в манганитах тербия и диспрозия с целью свойствах информации получения магнитных 0 И 0 возбуждениях, низкочастотных важных интерпретации для спектральных линий в области электромагнонов.

Для исследования спектров пропускания были приготовлены плоскопараллельные пластины толщиной порядка зарегистрированы 100 Спектры были МКМ. фурьена спектрометре BRUKER IFS 125, низкие температуры достигались при помощи оптического гелиевого криостата замкнутого цикла CRYOMECH PT 403.

На рис. 1 представлены спектры пропускания плоскопараллельной пластины монокристалла $DyMnO_3$ толщиной 120 мкм во всей области измерения при двух температурах 48 К > T_N^{Mn} и 5 К. Группы узких линий в спектрах на частотах порядка 3700 и 6050 см⁻¹ обусловлены *f-f* переходами в ионе Dy^{3+} и относятся к мультиплетам ${}^{6}H_{11/2}$ и ${}^{6}H_{13/2}$,

соответственно. В области высоких частот пропускание образца падает из-за присутствия сильной и широкой полосы поглощения Спектры TbMnO₃ (рис. 1, снизу) имеют схожий марганца. Для исследования переходов на частотах выше характер. 7000 см⁻¹ использовалась стандартная техника измерения таблеток, путем спектров полученных прессования смеси исследуемого образца и бромистого калия. Измерения спектров полученных таблетках пропускания позволили на зарегистрировать f-f переходы вплоть до 10000 см⁻¹.



Рис. 1. (Сверху) Спектры пропускания монокристал-DyMnO₃ в широкой ла спектральной области при температуре 48 K (ПM фаза) и 5 К (АФМ фаза). Узкие линии обусловлены f-f переходами в ионе Dy³⁺. Ha вставке показана температурная зависимость пропускания на частоте 5500 см⁻¹. (Снизу) Спектр пропускания ТbMnO₃ при комнатной температуре

Для построения схемы энергетических уровней основного мультиплета были проанализированы температурные изменения Переходы с возбужденных спектров поглощения. уровней (обозначены стрелками рис. 2) основного состояния на «вымораживаются» при понижении температуры. Это связано с уменьшением населенности начального уровня спектрального Правильность отнесения подтверждает перехода. совпадение экспериментальных значений интенсивности линий И рассчитанных заселенностей (рис. 2б).

Три описанных в литературе магнитных фазовых перехода наблюдаются по особенностям в температурных зависимостях коэффициента пропускания (рис. 1а, вставка), положения и ширины линий (рис. 3,4). Обнаружено, что у тербия основным состоянием является случайный дублет. Как у диспрозия, так и тербия основной дублет не расщепляется при магнитном

упорядочении вблизи 40 К. Одноионная анизотропия редкоземельных ионов является причиной низкотемпературного фазового перехода ниже 10 К в обоих соединениях. Полученные спектроскопические данные позволили определить зависимость расщепления основного дублета Δ_0 от температуры (Рис. 3г).



Рис 2. Спектры пропускания DyMnO₃ в области мультиплетов: а) ${}^{6}\text{H}_{13/2}$ при температурах 5, 45, 60, 80, 130, 300 К; в) ${}^{6}\text{H}_{11/2}$ при температурах 4, 80, 100, 130 К.. (б) Сравнение температурных зависимостей: I(T) – интегральной интенсивности линии 2А 3440 см⁻¹ (черные точки) и n(T) – населенности для уровней 107 см⁻¹ и 167 см⁻¹







Рис. 4. Спектры пропускания ТbMnO₃ и карта интенсивности для некоторых линий в области мультиплета ⁷F₅

Полученные функции были использованы для расчета магнитного момента и вклада РЗ ионов в теплоемкость и магнитную восприимчивость согласно следующим формулам:

$$m_{\rm Dy}(T)/m_{\rm Dy}(0) = (n_1 - n_{1'}) = \tanh(-\Delta_0(T)/2kT)$$
 (1)

где n_1 и $n_{1'}$ -населенность расщепленных компонент дублета.

$$\chi_{\rm b}^{\rm Dy}(T) = N_A \frac{m_{\rm b}^{\rm Dy}(0)^2}{kT} \frac{1}{\cosh^2(\Delta_0(T)/2kT)},\tag{2}$$

$$C_{\rm Dy}(T) = R \left(\frac{\Delta_0(T)}{2kT}\right)^2 \frac{1}{\cosh^2(\Delta_0(T)/2kT)},\tag{3}$$

Здесь $m_b^{Dy}(0)$ –компонента магнитного момента диспрозия вдоль оси *b*, N_A и *R* – число Авогадро и универсальная газовая постоянная, соответственно. Результаты вычислений и экспериментальные данные, взятые из литературы, представлены на рис. 5,6.



Рис.5. Вычисленный вклад диспрозия (сплошная линия) в а) магнитный момент, б) теплоемкость, и в) магнитную восприимчивость в DyMnO₃, в сравнении с литературными экспериментальными данными (символы) по а) рентгеновскому рассеянию на магнитных резонансах, б) теплоемкости и в) магнитной восприимчивости (H||b,). Вставка на рисунке а) схематически изображает расщепление дублетов диспрозия. Пунктирная линия и вставка в) обозначают вклад диспрозия в случае Д₀(0) = 30 см⁻¹

Рис.6. (а) Расщепление основного дублета ионов тербия Δ_0 и вычисленные вклады ионов тербия (сплошные линии) в (b) теплоемкость и (c) магнитную восприимчивость TbMnO₃ в сравнении с экспериментом [25] (символы)

В TbMnO₃ обнаружено присутствие нерегулярных центров тербия. Оба центра имеют низкоэнергичные штарковские уровни, наличие которых следует принимать во внимание при анализе низкочастотного спектра возбуждений в кристалле (электромагнонов, спектров КРС).

Литература

1. Kimura T., Ishihara S., Shintani H., et al., Phys. Rev. B 68, 060403 (2003).

2. Kimura T., Goto T., Shintani H., et al., Nature 426, 55 (2003).

3. Pimenov A., Mukhin A.A., Ivanov V.Y., et al., Nature Physics 2, 97 (2006).

Abstract. Transmission temperature-dependent spectroscopic study of multiferroic manganites $RMnO_3$ (R = Tb, Dy) is presented. Energy level schemes for RE ions were built. The data on the splittings of ground doublets were used for modeling magnetic and thermodynamical properties.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА КРИСТАЛЛА CuCrO₂

Б.Н. Маврин¹, <u>С.А Климин¹</u>, H.D. Zhou²

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, ² National High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee, Florida 32310, USA

Кристалл CuCrO₂ вызывает научный интерес как с точки зрения фундаментальной физики (фрустрированный магнетизм), так и - практических применений. Наличие обусловленных кристаллической структурой магнитных плоскостей, внутри которых магнитный ион Cr³⁺ расположен в узлах треугольной фрустрации приводит антиферромагнитных решетки. К взаимодействий, вследствие чего кристалл проявляет интересные Присутствие свойства магнитные [1,2]. спонтанной электрической поляризации В $CuCrO_2$ В области низких (T<T_{MF}) позволило отнести данное соединение к температур классу мультиферроиков [3]. Более того, было показано, что поляризацией кристалла электрической можно управлять, прикладывая внешнее магнитное или электрическое поле [4]. Таким образом, это сулит некоторые возможности использования данного кристалла на практике. Еще одно интересное свойство CuCrO₂ кристаллов так называемая «прозрачная проводимость». Вследствие присутствия в структуре дефектов в двойном оксиде меди и хрома наблюдается проводимость р-типа [5]. Такие материалы востребованы в виде тонких пленок в устройствах оптоэлектроники и, в частности, в солнечных батареях [6]. В недавней работе [7] было проведено исследование кристалла CuCrO₂ методом неупругого рассеяния нейтронов и взаимодействие магнонных обнаружено И фононных мод. Исследование спин-решеточных взаимодействий также представляет большой интерес. Для выявления механизмов необходимо взаимодействия, первом этапе, на получить колебаниях всестороннюю информацию решетки. B 0 литературе отсутствует систематическая информация о фононах. Так, в исследованиях по спектроскопии КРС [8.,9] отсутствуют важные для анализа поляризационные измерения в конфигурациях (zz) и (zx). В данной работе были исследованы спектры комбинационного рассеяния света в различных поляризационных конфигурациях.

Кристаллическая структура содержит одну формульную единицу на примитивную ячейку. Только две колебательные моды активны в КРС: $A_{1g}(xx,yy,zz)$ и $E_g(xx,yy,zx,zy)$. Измеренные Поляризационные Рис. 1. спектры представлены на конфигурации (zx)позволяют однозначно (ZZ)И идентифицировать две моды: ω_{A1g} =706 cm⁻¹ и ω_{Eg} =455 cm⁻¹. В поляризации (xx) присутствуют "лишние" линии, обнаруженные ранее в работе [9]. Возможными причинами появления этих линий могут быть проявление состояний. плотности Бриллюэна, динамическое складывание ЗОНЫ a также межплоскостные моды.



Рис.1. Спектры КРС кристалла CuCrO₂ в различных поляризационных конфигурациях. Звездочки обозначают "лишние линии"

Литература

1. Yu. A. Sakhratov, L. E. Svistov, P. L. Kuhns, H. D. Zhou, and A. P. Reyes, Phys. Rev. B 94, 094410 (2016)

2. M. Poienar, F. Damay, C. Martin, V. Hardy, A. Maignan, and G. Andre, Phys. Rev. B 79, 014412 (2009).

3. K. Kimura, H. Nakamura, K. Ohgushi, and T. Kimura, Phys. Rev. B 78, 140401(R) (2008).

4. S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. 101, 067204 (2008).

5. Deng, Zanhong; Fang, Xiaodong; Li, Da; и др., J. Alloys Comp., 484, 619 (2009).

6. Stadler, A., MATERIALS 5, 661 (2012).

7. D. Bansal, J.L. Niedziela, A.F. May, A. Said, G. Ehlers, D.L. Abernathy, A.Huq, M. Kirkham, H. Zhou, and O. Delaire, Phys. Rev. B 95, 054306 (2017)

8. O. Aktas, K. D. Truong, T. Otani, G. Balakrishnan, M. J. Clouter, T. Kimura, and G.Quirion, J. Phys.: Condens.Matter 24, 036003 (2012).

9. Monteiro, J. F. H. L.; Jurelo, A. R.; Siqueira, E. C., Solid State Commun., 252, 64 (2017)

Abstract. Raman spectra of $CuCrO_2$ were investigated. Two Raman active phonon modes were found in (zz) and (zx) polarizations. While (xx) polarization contain extra lines, their nature is discussed.

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ Cu₃Ho(SeO₃)₂O₂Cl ПО СПЕКТРАМ f-f ПЕРЕХОДОВ НЕКРАМЕРСОВКОГО ИОНА Ho³⁺.

И.В. Будкин^{1,2}, <u>С.А. Климин¹</u>

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, ²МФТИ, Долгопрудный, Московская Область

представитель семейства $Cu_3Ho(SeO_3)_2O_2Cl$, редкоземельных (РЗ) франциситов [1,2], является двумерным фрустрированным магнетиком. Магнитные свойства его определяются взаимодействием магнитных d- и f- подсистем. Наиболее сильные d-d взаимодействия приводят к магнитному упорядочению внутри медной магнитной подсистемы. Однако, вследствие слабых межплоскостных магнитных взаимодействий, упорядочение возникает только при низких температурах, Температура Нееля родоначальника семейства франциситов Cu₃Bi(SeO₃)₂O₂Cl составляет 24 К [3]. РЗ магнитная подсистема как правило, проявляет существенно анизотропные свойства и в определенной ситуации может вызывать спинпереходы, переориентационные например, случае как, В самариевого францисита [2]. В данной работе по спектрам f-f переходов был исследован магнитный фазовый переход в гольмиевом францисите Cu₃Ho(SeO₃)₂O₂Cl.

Для эксперимента были изготовлены таблетки из смеси поликристаллических KBr оптического качества и Cu₃Ho(SeO₃)₂O₂Cl. Образец помещался в оптический гелиевый криостат замкнутого цикла CryoMech ST403. Спектры пропускания были зарегистрированы на фурье-спектрометре Bruker IFS 125HR.

Спектры пропускания, а также карта интенсивностей вблизи перехода ${}^{5}I_{8} \rightarrow {}^{5}I_{7}$ в ионе Ho³⁺, показаны на рис.1. При T < 38 K в спектрах наблюдается расщепление некоторых спектральных линий. Данное расщепление обусловлено наличием случайных дублетов в спектре электронных состояний некрамерсовского иона Ho³⁺. Компоненты дублета расталкиваются при возникновении эффективного магнитного поля, действующего на

гольмий со стороны упорядоченной медной d-подсистемы. Обсуждаются особенности поведения некоторых спектральных линий, а также вопросы о вкладе гольмия в термодинамические характеристики Cu₃Ho(SeO₃)₂O₂Cl.



Литература

1. Berdonosov P.S., Dolgikh V.A., Rus. J. Inorg. Chem 53 (2008) 1353.

2. K.V. Zakharov, et al., Phys. Rev, B 94, 054401 (2016).

3. P. Millet, B. Bastide, V. Pashchenko, , et al., J. Mater. **11** (2001) 1152.

Abstract. Temperature-dependent f-f transitions in Ho^{3+} ion in $\text{Cu}_3\text{Ho}(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2\text{Cl}$ were studied. Magnetic ordering at around 38 K was registered by splittings of occasional doublets of Ho^{3+} ion.

ФОНОННЫЙ СПЕКТР НЕЛИНЕЙНОГО КРИСТАЛЛА BaGa₂GeS₆: ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И РАСЧЕТ *ab initio*

И.В. Будкин^{1,2}, Б.Н. Маврин¹, <u>С.А. Климин^{*1}</u>, Д.В. Бадиков³, В.В. Бадиков³

¹Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва, ²МФТИ, Долгопрудный, Московская Область ³Лаборатория высоких технологий, Кубанский ГУ, Краснодар *klimin@isan.troitsk.ru

Новый нелинейный кристалл BaGa₂GeS₆ (BGGS) впервые синтезирован совсем недавно, в монокристаллической фазе впервые - в Кубанском государственном университете [1]. Он является перспективным материалом для спектроскопических применений в ИК-области спектра (2-10 мкм) [1,2]. Он более стабилен химически, чем применяемые на практике аналоги (например, AgGaS2), в тоже время он не уступает им по BGGS кристаллизуется характеристикам. нелинейным В пространственной группе R3. Особенностью структуры является тот факт, что галлий и германий делят одну и ту же структурную позицию (см. Табл. 1). Ожидается, что разупорядочение в галлийгерманиевой подрешетке должно привести к усложнению как самого колебательного спектра, так и его анализа. В данной работе представлено исследование, как экспериментальное, так и теоретическое, фононного спектра кристалла.

Рост монокристаллов осуществлялся методом Бриджмена-Стокбаргера в вертикальной печи с двумя предварительными этапами, включающими синтез двойных сульфидов и синтез поликристаллического BGGS. Пространственная кристаллографическая группа R3 была подтверждена рентгеновскими методами.

Для экспериментов были оптических вырезаны плоскопараллельные содержащие пластины, В плоскости кристаллографическую Спектры комбинационного ось *Z*.. рассеяния света (КРС) были зарегистрированы на тройном спектрометре с вычитанием дисперсии. Сигнал детектировался

при помощи охлаждаемой ССD камеры. Спектр возбуждался аргоновым лазером на длине волны $\lambda_{exc} = 514.5$ нм. Спектры инфракрасного (ИК) отражения были зарегистрированы на фурье-спектрометре BRUKER IFS66.

Проведенный теоретико-групповой анализ (см. Табл. 1) показывает, что оптические моды классифицируются следующим образом (в скобках указана оптическая активность фононов в спектрах ИК-отражения и КРС):

 $\Gamma^{\text{opt}} = 9A \ (E||z; xx + yy, zz) \oplus 9E \ (E||x, E||y, xx - yy, xy, xz, yz)$ (1)

Атом	Позиция	Моды	
Ba	3d	A+E	
Ga+Ge	9b	3A+3E	
S1	9b	3A+3E	
S2	9b	3A+3E	
Полное чис.	10A+10E		
Акустическ	A+E		
Оптические	9A+9E		

Таблица 1. Атомы, их позиция и генерируемые моды для кристалла BaGa₂GeS₆ (пространственная группа *R*3

Согласно уравнению (1) все оптические колебательные моды активны как в ИК, так и в КРС.

Измеренные спектры КРС и ИК-отражения кристалла BGGS приведены на Рис. 1 и 2, соответственно. Следует обратить внимание, что спектральные линии существенно уширены, что обусловлено структурным разупорядочением. Кроме этого, отсутствует строгое деление колебательных мод по поляризациям.

Проведен колебательных свойств расчет ИЗ первых расчетах использовался принципов. В метод функционала плотности (DFT) в базисе атомных орбиталей (программный пакет CRYSTAL 14). Чтобы учесть разупорядочение в германийгаллиевой подрешетке были использованы смешанные атомные псевдопотенциалы. Найдено, структурные ЧТО параметры согласуются с экспериментом в пределах 1 %. Рассчитана электронных структура И парциальные 30H плотности электронных состояний. Вычисленные частоты в центре зоны Бриллюэна и интенсивности спектров ИК отражения и КРС удовлетворительно согласуются с экспериментом. Вычислено TO-LO расщепление каждой моды, вычислена дисперсия фононов и плотность фононных состояний.



Рис.1. Спектры КРС кристалла BGGS в различных поляризационных конфигурациях



Рис.2. Спектры ИК отражения кристалла BGGS в различных поляризационных конфигурациях: экспериментальные данные (точки) и результат моделирования (кривые)

Литература

- 1. V.V. Badikov, D.V. Badikov, V.B. Laptev, et al., Optical Materials Express 6 (2016) 2933.
- 2. X. Lin et al., J. Solid State Chemistry 195 (2012) 172.

Abstract. Experimental study of phonon spectra of nonlinear crystal $BaGa_2GeS_6$ was performed by both Raman and IR-reflection spectroscopy. Experimental linewidths are broadened due to disordering in gallium-germanium structural sublattice. Phonon and electronic properties were calculated by density functional theory methods. Calculated frequency of optical phonons are in satisfactory coincidence with experiment.

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК Al_xGa_{1-x}N:Si. СПЕКТРОСКОПИЯ ИК-ОТРАЖЕНИЯ

В.А. Яковлев¹, <u>С.А. Климин¹</u>*, Т.В. Малин², К.С. Журавлёв², А.М. Гилинский²

¹Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190 Троицк, Москва, Россия. ²Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, Новосибирск, Россия. ^{*}klimin@isan.troitsk.ru

Широкозонные и прямозонные твердые paстворы AlGaN светоизлучающих широко применяются В приборах, фотодетекторах, силовых и СВЧ транзисторах. Недавно была обнаружена широкополосная сверхлюминесценция в диапазоне eV возбуждении 1.72 2.7 при низкоэнергетическими электронными пучками, обусловленная оптическими переходами через уровни дефектов в слоях Al_xGa_{1-x}N, сильно легированных донорами [1]. Это делает перспективным создание источников света от сине-зеленого до ближнего инфракрасного диапазона спектра и лазеров с перестраиваемой длиной волны в широком диапазоне длин волн и частот, что в свою очередь стимулирует всестороннее исследование этих твердых растворов. В данной работе исследовались спектры ИК-отражения пленок Al_xGa_{1-x}N:Si с целью получения информации о параметрах плазмонных мод и их зависимостях от концентрации х.

 $Al_xGa_{1-x}N$ Эпитаксиальные твердых растворов слои толщиной 1.2 мкм выращивались методом молекулярно-лучевой эпитаксии на установке Рибер-32 с применением аммиака в активного азота на подложках качестве источника (0001)сапфира. В качестве буферного слоя на подложках сапфира формировался буферный слой ~300нм. AlN толщиной Температура роста слоев, зависимости OT состава, В варьировалась в диапазоне от 780°С для слоя бинарного GaN до 940°С для бинарного AlN. Задаваемый при росте слоёв поток аммиака также изменялся от 10 sccm (AlN) до 200 sccm (GaN).

Структуры $Al_xGa_{1-x}N$ n-типа легировались кремнием С использованием силана в качестве источника Si. Используемый для легирования образцов всех слоёв серии фиксированный поток силана был равен f = 0.021 sccm. Электрофизические исследуемых посредством свойства слоёв определялись измерений эффекта Холла.

Спектры отражения при комнатной температуре были измерены при помощи фурье-спектрометра BRUKER IFS66.



Спектры отражения пленок $Al_xGa_{1-x}N$:Si представлены на Рис. 1. Качественно каждый спектр отражения можно описать наличием трех областей: 1) низкочастотная область прозрачности пленки с возможным проявлением друдевского вклада (<300 см⁻¹), 2) область фононов (~ 350-1000 см⁻¹) и 3) высокочастотная область прозрачности (> 1000 см⁻¹). Для самых низких *x* (0 и 0.29) вид спектра качественно изменяется – на низких частотах коэффициент отражения становится высоким, что связано с возбуждением плазмонных мод в пленках.

Моделирование проводилось С учетом оптических параметров как пленки, так и подслоя. На рис. 2 представлена зависимость плазменной частоты V_т пленки от концентрации x. На зависимости наблюдается резкий рост плазменной частоты для составов пленки с x = 0 и 0.29. Данный эффект связан, повидимому, с перколяцией. Поскольку чистый состав AlN:Si изолятором, GaN:Si является a _ проводником, для возникновения проводимости в пленке смешанного состава требуется преодолеть так называемый перколяционный порог, (который в зависимости от типа решетки может составлять от 0,2 до 0,74 (это для концентрации галлия) [2, 3].



Рис. 2. Зависимость плазменной частоты и концентрации носителей от состава пленки (*x*)

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (гранты № 16-02-00018 и 16-32-00773)

Литература

1. P. A. Bokhan, P. P. Gugin, Dm. E. Zakrevsky, K. S. Zhuravlev, T. V. Malin, I. V. Osinnykh, V. I. Solomonov and A. V. Spirina. J. Appl. Phys., **116** (2014) 113103.

2. Wang J.; Z. Zhou; W. Zhang; T. Garoni; Y. Deng "Bond and site percolation in three dimensions". Phys. Rev. E 89, 069907 (2014).

3. https://en.wikipedia.org/wiki/Percolation_threshold].

Abstract. Al_xGa_{1-x}N:Si films on sapphire substrates with different composition x were investigated by reflection spectroscopy. The transition from conducting to insulating state with growing x was found. Such a transition can be connected with percolation threshold.

ВЛИЯНИЕ НАВЕДЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ ПРИ КОГЕРЕНТНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

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

Учреждение образования «Гродненский госуларственный университет им. Я. Купалы» 230023, Белоруссия, г.Гродно. ул. Ожешко, 22 e-mail: Anufrik@grsu.by

Проведенные в последнее время исследования показывают, что для некоторых красителей в условиях микросекундной накачки наблюдается аномальная зависимость эффективности генерации от длины волны возбуждающего излучения [1]. Из литературных источников видно, ЧТО подобные анализа исследования проводились лишь при возбуждении импульсами наносекундной длительности [2,3]. В данных работах показано, что на длинноволновом крыле спектра поглощения эффективность генерации возрастает ПО мере увеличения поглощения, коэффициента достигает максимума И затем медленно спадает. Некоторые авторы отмечают, ЧТО значительное влияние на наблюдаемые в экспериментах эффекты потери канале возбужденных наведенные В оказывают уровней. наоборот, синглетных Другие, триплетных И что влияние поглощения накачки показывают, В системе возбужденных S-S и T-T состояний на характер зависимости эффективности генерации от длины волны накачки невелико.

В данной работе приведены результаты исследований по влиянию наведенного поглощения в канале синглетных уровней на эффективность генерации этанольного раствора родамина 6Ж при возбуждении излучением лазера на красителях с ламповой накачкой микросекундной длительности [4].

В работах [4,5] показано, что при изменении длины волны пределах основной В полосы накачки поглощения для раствора родамина 6Ж красителей этанольного И других обнаружена классов аномальная зависимость различных

эффективности генерации, а также спектральных характеристик от длины волны накачки, которая выражается в том, что КПД генерации по мере изменения длины волны возбуждающего излучения вначале возрастает, затем вблизи максимума полосы поглощения падает, с последующим ростом на длинноволновом склоне. Для родамина 6Ж измеренные зависимости представлены на рисунке 1.



Рис. 1. Зависимость эффективности генерации этанольного раствора родамина 6Ж от длины волны возбуждения (1) (2-контур основной полосы поглощения родамина 6Ж;

3-спектр коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней B_{S1-Sn} (v); 4- спектр оптической плотности этанольного раствора родамина 6Ж, измеренного в области усиления при воздействии мощного излучения накачки)

Здесь кроме измеренной в эксперименте зависимости оптической плотности от длины волны зондирующего излучения (кривая 4), представлены: зависимость эффективности генерации этанольного раствора родамина 6Ж от длины волны возбуждения (кривая 1), контур основной полосы поглощения родамина 6Ж (кривая 2), спектр коэффициента Эйнштейна для поглощения в канале возбужденных синглетных уровней В_{S1→Sn} (v), полученный экспериментально в работе [6].

Спектры генерации при обнаруживают ЭТОМ соответствующее смещение, причем, длинноволновая граница их меняется несущественно (рисунок 2). Как видно из рисунка 2 при увеличении длины волны накачки происходит расширение генерируемой полосы в область коротких длин волн на 10-12 нм, возбуждении «провала» наблюдается области при В a двухполосная генерация. Смещение спектров генерации В коротковолновую область свидетельствует возрастании 0 наведенных потерь.



Рис. 2. Спектры генерации этанольного раствора родамина 6Ж при изменении спектрального состава возбуждающего излучения: $1 - \lambda_{\mu a \kappa}^{Ma \kappa c}$ =460 нм; $2 - \lambda_{\mu a \kappa}^{Ma \kappa c}$ =485 нм; $3 - \lambda_{\mu a \kappa}^{Ma \kappa c}$ =505 нм; $4 - \lambda_{\mu a \kappa}^{Ma \kappa c}$ =520 нм; $5 - \lambda_{\mu a \kappa}^{Ma \kappa c}$ =525 нм; $6 - \lambda_{\mu a \kappa}^{Ma \kappa c}$ =535 нм [4]

С целью выяснения влияния на эффективность генерации потерь в канале возбужденных триплетных уровней были проведены исследования временного хода импульсов накачки и генерации от спектрального состава возбуждающего излучения (рисунок 3). Установлено, что во всех рассматриваемых случаях за время генерации не появляется дополнительных зависящих от времени потерь. Это выражается в том, что во всех случаях (рисунок 3) пороги начала и окончания генерации совпадают. Таким образом, потери, связанные с поглощением молекулами в триплетных уровней, канале возбужденных играют второстепенную роль по сравнению с потерями в канале возбужденных синглетных уровней.

Как известно из литературы [7], максимальный КПД на этанольном растворе родамина 6Ж при возбуждении

наносекундными импульсами излучения с λ =532 нм достигается при плотности мощности излучения 20-40 Мвт/см², при этом в оптимальных условиях КПД определяется потерями излучения накачки и генерации в канале возбужденных синглетных уровней. Сравнение экспериментальных данных, полученных при микросекундном возбуждении, с результатами для наносекундного возбуждения показывает, что при оптимальных плотностях энергии накачки при возбуждении импульсами длительностью ~1 мкс достигается такой же КПД, как при наносекундном возбуждении.

С целью выяснения влияния на эффективность генерации потерь в канале возбужденных синглетных уровней было осуществлено зондирование излучением (λ =570 нм) этанольного раствора родамина 6Ж при накачке в области первого максимума КПД генерации (505 нм), минимума (525 нм) и второго максимума (540 нм) КПД.





Рис. 3. Временной ход импульсов накачки и генерации этанольного раствора родамина 6Ж при изменении спектрального состава возбуждающего излучения [4]. Нижний импульс – накачка, верхний – импульс генераци

В результате экспериментов установлено, что в области 1-го максимума КПД генерации без накачки зондирующее излучение испытывает поглощение (оптическая плотность D≈0,4). С накачкой зондирующий сигнал усиливается на уровне 15-19%, что обусловлено создаваемой в образце излучением накачки инверсной населенностью.

В области минимума КПД без накачки зондирующее излучение испытывает большее поглощение чем в предыдущем

случае (D≈0,5). С накачкой усиления не наблюдается. Наоборот, зондирующий сигнал поглощается на уровне 10-12%.

В области второго максимума КПД без накачки зондирующее излучение испытывает поглощение (D≈0,4). С накачкой зондирующий сигнал незначительно усиливается (на уровне 2%). Небольшая величина усиления в данном случае обусловлена. скорее всего, потерями из-за перекрытия длинноволновой части контура поглощения с коротковолновой частью спектра флуоресценции.

Таким образом, полученные экспериментальные данные подтверждают результаты представленные ранее в работах [4,5]. При микросекундной когерентной накачке растворов красителей в результате поглощения излучения в канале возбужденных синглетных уровней образуются короткоживущие фотопродукты, которые имеют сильное поглощение в спектральной области усиления [8]. Подтверждением преобладающего влияния на КПД генерации родамина 6Ж поглощения в канале возбужденных синглетных уровней является ход кривой 3 — спектрального коэффициента Эйнштейна B_{S1-Sn} (v) (рисунок 1). Как видно из рисунка максимум указанной кривой полностью совпадает с минимумом КПД генерации родамина 6Ж.

Выяснение влияния указанных характеристик позволит обеспечить оптимальный выбор длин волн возбуждения и повысить эффективность и стабильность спектральных и энергетических характеристик лазерных систем на красителях микросекундного и наносекундного диапазона длительностей.

Литература

- Грузинский, В.В. Изучение наведенного поглощения в растворах органических соединений при возбуждении плавно перестраиваемым по длинам волн излучением / В.В. Грузинский, А.В. Кухто, И. Хон Бен // Журнал прикладной спектроскопии - 1993. - Т.58, №1-2. - С.162-165.
- 2. Наведенное поглощение накачки, порог генерации и кпд лазеров на растворах органических соединений / Г.А. Абакумов [и др.] // Optica Acta. 1977. V. 23, N 1. P. 71-76.

- 3. Тихонов, Е.А. Нелинейные оптические явления в органических соединениях / Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак // Киев: Наук. Думка, 1979. 383 с.
- 4. Тарковский, В.В. Аномальная зависимость генерационных характеристик растворов красителей от спектрального состава возбуждающего излучения при микросекундной когерентной накачке / В.В. Тарковский, В.Ю. Курстак, С.С. Ануфрик // Квантовая электроника. 2003. Т.33, №10. С. 869-875.
- 5. Тарковский, В.В. Зависимость эффективности генерации от частоты возбуждения при накачке раствора родамина 6Ж лазерными импульсами микросекундной длительности / В.В. Тарковский, В.Ю. Курстак, С.С. Ануфрик // Журнал прикладной спектроскопии 2002. Т. 69, №6. С. 747-750.
- 6. Спектральные характеристики поглощения В канале возбужденных синглетных уровней ЛЛЯ этанольных растворов кумариновых, родаминовых И оксазиновых красителей / С.А. Батище [и др.] // Тезисы третьей Всесоюзной конференции «Лазеры на основе сложных органичесчких соединений и их применение». - Минск. -Институт физики АН БССР. - 1980. - С. 233-235.
- 7. Исследование работы лазерной системы на растворах красителей при накачке наносекундными импульсами излучения высокой мощности / С.А. Батище [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 1983. Т.39, №6. С.934-938.
- Особенности создания мощных широкодиапазонных лазерных систем на основе растворов красителей / С.А. Батище [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. 1986. Т.44, №2. С.214-219.

КОГЕРЕНТНАЯ ДИНАМИКА И УПРАВЛЕНИЕ СПИНОВЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ

Э.И. Байбеков

Казанский Федеральный Университет Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18 (843)2337342, edbaibek@gmail.com

В данной работе рассматриваются наиболее существенные процессы квантовой декогерентности, вызывающие затухание спиновых нутаций примесных электронных парамагнитных Как центров известно, В кристаллах. спиновые нутации (осцилляции Раби), индуцируемые импульсами резонансного СВЧ поля в рамках импульсных техник электронного парамагнитного резонанса, представляют собой элементарных пример манипуляций квантовыми состояниями спина электрона. Частота нутаций Ω_{*R*}, как правило, пропорциональна амплитуде СВЧ поля импульса. Нами рассмотрены следующие модельные системы, для которых построены теоретические модели релаксации и выполнен расчет затухания осцилляций Раби:

A) Ансамбль примесных парамагнитных центров, связанных магнитными дипольными взаимодействиями. Рассчитанная скорость затухания осцилляций Раби при определенных условиях оказывается линейной функцией Ω_R.

Б) Отдельный парамагнитный центр, связанный суперсверхтонкими взаимодействиями С ядерными спинами окружающих В случае, Раби Ω_{R} ИОНОВ. когда частота оказываетсяблизкой к частоте прецессии ядерных спинов ω_{N} (условие Хартмана-Хана [1]), время электронной спиновой когерентности укорачивается за счет электронно-ядерных кроссрелаксационных процессов.

В) В случае сильной связи примесного центра с ядерным окружениеммогут быть реализованы «вынужденные» осцилляции Раби, для которых характерно изменение частоты осцилляций с Ω_R на ω_N .

Представленные расчетные модели дают наглядное количественное объяснение экспериментальным эффектам, наблюдающимся в ансамбле связанных электронных и ядерных спинов[2-8].

Автор благодарит Б.З. Малкина и В.Вагbara за обсуждение результатов работы. Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 17-72-20053), а также стипендии Президента РФ для молодых ученых.

Литература

1. Hartmann C. R., Hahn E. L.: Phys. Rev. 128, 2042 (1962).

2. Boscaino R., Gelardi F. M., Korb J. P.: Phys. Rev. B 48, 7077 (1993).

- 3. Bertaina S., et al.: Nature Nanotechnol. 2, 39 (2007).
- 4. Baibekov E. I.: JETP Lett. 93, 292 (2011).
- 5. Shim J. H., et al.: Phys. Rev. Lett. 109, 050401 (2012).
- 6. Baibekov E. I., et al.: Phys. Rev. B 90, 174402 (2014).
- 7. Baibekov E. I., et al.: Phys. Rev. B95, 064427 (2017).
- 8. KvederM., BaibekovE. I., etal., готовится к печати.

Abstract. I discuss the decoherence processes accompanying the manipulations of an electron spin interacting with either nuclear or electron spin bath. In particular, I present the calculation schemes allowing one to compute the decay of Rabi oscillations (nutations of the electron spin excited by a long pulse of the microwave field of resonant frequency). The theoretical models leading to the above effects are corroborated by recent experimental data.

ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ РАСЩЕПЛЕНИЯ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ИОНА Fe²⁺ В МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СЕЛЕНИДЕ ЦИНКА

В.В. Бадиков, Д.В. Бадиков, Н.Р. Рудоман, М.В. Сухачев, <u>Е.Н. Тумаев</u>

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

Одним из перспективных направлений современной физики лазеров является создание перестраиваемых лазеров видимого и ближнего ИК-диапазона. Обычно используемые для создания лазеров активные среды на основе органических таких красителей обладают низкой лучевой и термической стойкостью, что ограничивает их применение. Альтернативой таким средам активированные могут составить кристаллы, 3d-ионами. Кристаллические активные среды на базе соединений с ионной более полувека, известны однако для СВЯЗЬЮ создания твердотельных перестраиваемых лазеров ИК-диапазона боле подходят среды на основе соединений с ковалентной связью, в частности, на базе соединений типа А^{II}В^{VI}. Одной из таких сред монокристаллический селенид ZnSe. является цинка активированный ионами двухвалентного железа Fe²⁺.



Рис. 1. Кристаллическая структура ZnSe

В настоящем сообщении рассматривается кристаллическая модификация селенида цинка, имеющая структурный ТИП сфалерита. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы, обладает кубической симметрией, постоянная решетки *а*=5.67 Å (рис.1). Ионы железа занимают катионные позиции и находятся в тетраэдрическом окружении ионов Se²⁻. Расстояние между соседними ионами Fe^{2+} (позиция (0, 0, 0)) и Se2– (одна из (1/4. 1/4. 1/4)) равно $a\sqrt{3}/4 = 2.46$ _ позиций Å. Спектры пропускания образцаZnSe:Fe²⁺ толщиной 2.5 мм, полученные а лаборатории новейших технологий Кубанского государственного университета, показаны на рис.2.



Рис. 2. Коэффициент пропускания образца ZnSe:Fe²⁺ (в процентах) в диапазоне 800-2500 нм

Характерной особенностью 3d-ионов в кристаллических матрицах является то, что штарковское расщепление уровней энергии происходит уже на уровне конфигурации, в отличие от 4f-ионов, где штарковскому расщеплению подвергается терм. Известно [1], что пятикратно вырожденный уровень одиночного 3d-электрона расщепляется в поле тетраэдрической симметрии на двукратно вырожденный уровень ${}^{2}E$ и уровень ${}^{2}T_{2}$, кратность вырождения равна трем. Ион Fe²⁺ имеет конфигурацию 3d⁶, следовательно, схема расщепления уровней будет такая же, как и для конфигурации 3d⁴ (ион Cr²⁺), отличаясь от нее инверсным расположением уровней. Используя приведенную ниже «таблицу

умножения», находим, что в кристаллическом поле тетраэдрической симметрии (точечная группа симметрии T_d) расщепление конфигурации $3d^6$ осуществляется по следующей схеме

$$3d^6 \rightarrow 27A_1 + 26A_2 + 52E + 78T_2 + 78T_1.$$

Гамильтониан для 3d⁶-конфигурации, рассматриваемой как совокупность четырех дырок, выберем в виде

$$H = T + V_0 + V_{cp} + V_{hh} + V'_{hh} + V_{ls}, \qquad (1)$$

где *T* – оператор кинетической энергии системы 3d-дырок примесного иона, V₀ – потенциальная энергия взаимодействия этих дырок с атомным остовом примесного иона, $V_{cp} = \sum_{i,j} \frac{Ze^2}{|r_i - R_j|}$ взаимодействия _ потенциальная энергия электронов незаполненной 3dⁿ-оболочки примесного центра (оптических электронов) с лигандами – анионами, расположенными в первой координационной сфере кристаллической решетки (ионами Se²⁻, Z=2). Через r_i (*i*=1..4) и R_i (*j*=1..4) в выражении для кристаллического потенциала V_{ср} обозначены радиус-векторы дырок и анионов Se²⁻ соответственно. Слагаемое $V_{hh} = \sum_{\substack{i, j \ i < j}} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ – энергия взаимодействия дырок иона Fe²⁺ между собой, включающая кулоновскую и обменную части, $V'_{hh} = -\sum_{\substack{i,j \ i < i}} \frac{e^2}{|r_i - r'_j|}$ [•]энергия взаимодействия дырок иона железа с дырками ионов

энергия взаимодеиствия дырок иона железа с дырками ионов селена, радиус-векторы которых обозначены через r'_j , V_{ls} – энергия спин-орбитального взаимодействия дырок примесного иона.

Для 3d-ионов наличие электронно-колебательного взаимодействия приводит к колебательному уширению уровней энергии и линий переходов в спектрах примесного иона,

вследствие чего спектры излучения и поглощения имеют форму широких бесструктурных полос, вследствие чего эффектами спин-орбитального взаимодействия можно пренебречь. Взаимодействие дырок между собой в примесном ионе также не будут рассматриваться, т.к. не дают вклад в расщепление уровней энергии иона. Аналогично, слагаемые T и V_0 не имеют отношения к расщеплению уровней энергии примесного иона, и в дальнейших расчетах также учитываться не будут.

	неприводимых представлений Γ_1 и Γ_2 группы тетраэдра $T_{ m d}$							
	Γ_2							
		A_1	A_2	E	T_2	T_1		
	A_1	A_1	A_2	E	T_2	T_1		
Γ_1	A_2	A_2	A_1	E	T_1	T_2		
	E	E	E	A_1	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$		
	T_2	T_2	T_1	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$		
	T_1	T_1	T_2	$T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$		

Таблица 1. Разложение прямого произведения $\Gamma_1 \times \Gamma_2$

Используемая для расчета расщепления уровней энергии кристаллическом примесного иона В потенциале обычно Сугано-Танабе [1] используется теория с поправками, эффекты Обычно учитывающими ковалентности. влияние эффектов ковалентности на расщепление уровней энергии учитывается при помощи подхода, предложенного и развитого Б.З. Малкиным, однако нами предлагается другой подход, основанный на диагонализации потенциала следующего вида

$$V = V_{cp} + V_{hh} + V'_{hh} \tag{2}$$

Литература

Multiplets of transition-Metal Ions in Crystals // S. Sugano, Y. Tanabe. H. Kamimura. Academic Press, N.-Y. and London, 1970. 331 p.
КРЕМНИЕВЫЕ ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ С ТОНКОЙ БАЗОЙ

С.А. Онищук, Т.О. Пасечник

Кубанский государственный университет 350040, Россия, г.Краснодар, ул. Ставропольская, 149 Onishchuk52@mail.ru

Наиболее важным материалом для производства солнечных батарей является кремний. В настоящее время он является практически единственным материалом, используемым для массового производства солнечных батарей [1-8]. Недостатком данного полупроводникового материала является низкий КПД преобразования солнечной энергии.

эффективность ΦП Низкая связана С неполным использованием падающего на ΦП света. способного При генерировать электронно-дырочные пары. увеличении длины волны падающего света генерация пар происходит все дальше от p-n-перехода и носители рекомбинируют, не успев его достичь. На коротких длинах волн коэффициент поглощения велик и генерация имеет место у самой поверхности ФП. Это приводит к рекомбинации в переднем слое и на поверхности ФП.

Обычные ФП имеют толщину около 400 мкм. Тонкие ФП с толщиной менее 250 мкм имеют генерацию на небольшом расстоянии от p-n-перехода, то есть близко к поверхности ФП. К недостаткам следует отнести неполное поглощение света при прохождении через тонкий ФП.

В настоящей работе приведены результаты испытаний тонких (толщина 0.2 +0.03 -0.02 мм) фотопреобразователей (ФП) в зависимости от удельного сопротивления базы ФП.

Целью проведенных испытаний являлось, получение зависимостей основных параметров тонких ФП от удельного сопротивления кремния.

Испытаниям подвергались ФП с базой толщиной 0.2 ± 0.03 мм, изготовленные из кремния ЭКДБ-15 с ориентацией (100). Дополнительно испытывались ФП из кремния КДБ-7.5, КДБ-10, КДБ-20, ориентации (100), изготовленные по тому же ТП и той

же толщины. Кроме того испытывались ФП из кремния КДБ-40.

В качестве контрольных использовались ФП из кремния ЭКДБ-15 ориентации (III), толщиной 0.36 ± 0.01 мм, изготовленные по техпроцессу серийной продукции.

Были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) ФП под имитатором солнечного излучения С-1, при температуре 45С и освещенности 1360 Вт/м², и определены основные величины, характеризующие работу ФП - напряжение холостого хода, ток короткого замыкания, коэффициент заполнения ВАХ (FF), К.П.Д. мощности, максимальной напряжение в точке В точке Указанные максимальной мощности. данные приведены В таблице I.

Анализировались параметры ФП слабо зависящие от величины тока короткого замыкания, который мог быть в значительной степени обусловлен точностью настройки уровня освещенности при измерениях ВАХ ФП, а именно напряжение холостого хода и коэффициент заполнения ВАХ.

установлено, Было что статистически достоверно прирост наблюдается напряжения холостого хода при увеличении проводимости кремния, который существенно выше, прирост, обусловленный током короткого чем замыкания. достоверного Статистически увеличения коэффициента заполнения ВАХ ФП не наблюдается, но можно говорить о обусловленному увеличению, некоторой тенденции К его приростом напряжения холостого хода.

Из-за малого объема выборки дать точную количественную оценку прироста диффузионной длины н.н.з. не представляется возможным. Увеличение диффузионной длины н.н.з. приводит и к росту тока короткого замыкания, поэтому можно считать достоверным прирост тока к.з., полученный в измерениях.

Следует отметить, что в ФП с тонкой базой тыльный изотопный переход работает с большей эффективностью, чем в ФП с толстой базой и, кроме того, потери мощности на сопротивлении базы последовательном снижаются С толщины, особенно уменьшением ee ЧТО существенно при использовании кремния удельным сказывается С сопротивлением 15 Ом см. Так для данных ФП потери уменьшаются с 3.5-4% до 1.8-2%. Это позволяет рассчитывать, что начальная эффективность ФП с тонкой базой в среднем будет, по крайней мере, на 0.25% выше, чем ФП с толстой базой.

Заключение. Определено влияние удельного сопротивления кремния для фотопреобразователей на основе марок. Рассматривается монокремния разных изменение характеристики. параметров вольт-амперной Полученные результаты позволяют судить об изменении КПД ФП при использовании исследуемого материала.

Литература

- 1. M. A. Green, Prog. Photovoltaics 17, 183 (2009).
- 2. Z. Shi, S. Wenham, J. Ji, Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1090 (2009).
- 3. M. Taguchi et al., Proc. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1690 (2009).
- 4. R. M. Swanson, 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, keynote session (2008).
- 5. S. Kluska, F. Granek, M. Hermle, S. W. Glunz, Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1590 (2008).
- K. A. Münzer, M. G. Winstel, A. Krause, R. E. Schlosser, Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1875 (2008).
- 7. K. Nakamura et al., Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1006 (2008).
- 8. B. Lim, S. Hermann, K. Bothe, J. Schmidt, R. Brendel, Proc. 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 1018 (2008).

РАСЧЕТЫ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ КВАЗИДВУМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ В SI/SIO₂ КВАНТОВЫХ ЯМАХ

А.А. Васильченко¹, Г.Ф. Копытов², Д.М. Толкачев¹

¹ Кубанский государственный технологический университет Россия, 350072, Краснодар, ул. Московская, 2, e-mail: a_vas@mail.ru ²Кубанский государственный университет Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: g137@mail.ru

Исследование свойств электронно-дырочных систем является одной из активно развивающихся областей современной физики конденсированных сред. Низкоразмерные системы, в частности двумерные слои в полупроводниках, проявляют новые свойства по сравнению с трехмерными образцами тех же соединений, что объясняется пространственными ограничениями, усиливающими межчастичных взаимодействий. Теоретические эффекты И экспериментальные работы в этом направлении посвящены в основном системам с конечным числом частиц [1]. Менее изучена квазидвумерная электронно-дырочная жидкость (ЭДЖ), интенсивные исследования которой проводятся в последние годы. Недавно ЭДЖ обнаружена в квантовых ямах SiO₂/Si/ SiO₂ [2,3] и в гетероструктурах Si/Si_{1-x}Ge_x/Si [4,5].

Целью настоящей работы является нахождение энергии и равновесной плотности квазидвумерной ЭДЖ в квантовых ямах SiO₂/Si/SiO₂. Для вычисления энергии используется теория функционала плотности. Для учета обменно-корреляционной используется стандартное приближение энергии локальной функционала плотности плотности. Ранее теория успешно изучения применялась свойств трехмерной ЭДЖ для полупроводниках.

Постановка задачи приведена в работе [6]. Далее будет использоваться экситонная система единиц: энергия измеряется в единицах равной энергии экситона в кремнии $Ry_{ex}=13 \text{ мЭ}6$, а длина в единицах $a_{ex}=5\mu M$. Два нелинейных уравнения

364

Шредингера для электронов и дырок решались численно. Результаты вычислений для поверхности кремния (100) приведены на рис. 1. В структуре SiO₂/Si/SiO₂ глубины ям составляют 3.2 эВ и 5 эВ соответственно для электронов и дырок.



Рис. 1. Профили эффективных потенциалов и волновых функций в квантовых ямах шириной *d* =1

Глубина ям для носителей заряда на много больше нижних уровней энергии, поэтому волновые функции электронов и дырок совпадают и на рис. 1 они не различимы. Отметим, что дно квантовых ям за счет обменно-корреляционного взаимодействия уменьшается на величину порядка Ry_{ex} .



Рис. 2. Зависимость энергии электронно-дырочной пары от двумерной плотности электронно-дырочных пар

На рис. 2 приведена зависимость энергии электроннодырочной пары *E*_{*eh*} от двумерной плотности пар *N* для различных значений ширин ям d. Видно, что с увеличением d равновесная Образование уменьшаются. ЭДЖ плотность энергия И оказывается возможным, если она стабильна по отношению к распаду на свободные экситоны, т. е. когда энергия электроннодырочной пары, равная -*E*_{eh}, больше энергии связи экситона. При d > 1 энергия связи экситона близка к энергии связи трехмерного экситона. Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что энергия связи ЭДЖ больше или порядка Ry_{ex}, что значительно превышает энергию связи трехмерной ЭДЖ. Отметим, что трехмерные плотности носителей заряда *n* ≈ *N*/*d* близки к значению плотности в трехмерной жидкости.



Рис. 3. Зависимость параметра r_s от ширины ямы

На рис. З приведена расчетная (сплошная линия) и экспериментальная [5] (треугольники) зависимость равновесной плотности (в единицах $r_s = 1/(\pi N)^{1/2}$) от ширины ямы. Видно, что теория дает достаточно хорошее согласие с экспериментальными результатами.

Хорошо известно, вырожденности ЧТО наличие зоны проводимости приводит к увеличению равновесной плотности и трехмерной ЭДЖ. Аналогичное явление СВЯЗИ В энергии наблюдается и в квазидвумерной ЭДЖ. Результаты расчетов для кремния (111) показали, энергия поверхности ЧТО СВЯЗИ увеличивается примерно в 1,2 раза, а равновесная плотность увеличивается более чем в два раза по сравнению с плотностью для поверхности кремния (100) (см. рис. 2).Отметим также, что

трехмерные плотности носителей заряда значительно больше плотностей в трехмерной жидкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края (проект № 16-42-230280).

Литература

- 1. Vasilchenko A.A. and Tolkachev D.M., Mod. Phys. Lett. B 30,. 1650013 (2016).
- 2. V. V. Zaitsev, V. S., Bagaev, T. M. Burbaev, *et al.*, Physica E, 40, 1172 (2008).
- V. S., Bagaev, V. S. Krivobok, Nikolaev S. N., *et al.*, Phys. Rev. B, 82, 115313 (2010).
- 4. N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, *et al.*, Phys. Rev. Lett., 92, 236802 (2004).
- 5. N. Pauc, V. Calvo, J. Eymery, et al., Phys. Rev. B, 72, 205325 (2005).
- 6. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Кривобок В.С., Ермохин Д.А., Известия высших учебных заведений. Физика, 59, 151 (2016).

Abstract. The ground states of quasi-two-dimensional EHL are studied by the density functional theory. The nonlinear Schrödinger equations for electrons and holes are numerically solved. The wave functions and energy levels of electrons and holes field are found. The binding energy of the electron and hole for different surfaces of silicon is calculated. The calculated values of the equilibrium density are in good agreement with the experimental values.

МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНАЯ ЖИДКОСТЬ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ Si/SiGe

А.А. Васильченко¹, Г.Ф. Копытов²

¹ Кубанский государственный технологический университет Россия, 350072, Краснодар, Московская, 2, a_vas@mail.ru ²Кубанский государственный университет Россия, 350040, Краснодар, Ставропольская, 149, g137@mail.ru

В работе [1] экспериментально была обнаружена тонкая структура в спектре излучения квазидвумерной электроннодырочная жидкости (ЭДЖ) в квантовых ямах SiGe с небольшим содержанием германия (несколько процентов) как в видимой, так и в ИК-области. Объяснить форму линии конденсированной фазы удалось в рамках представлений о многокомпонентной фермижидкости, содержащей как тяжёлые, так и лёгкие дырки.

В настоящей работе используется теория функционала плотности для нахождения энергии и равновесной плотности квазидвумерной ЭДЖ с электронами, легкими и тяжелыми дырками.

Метод решения задачи аналогичен методу, предложенному в работе [2] двухкомпонентной ЭДЖ. Вычисления для проводились для структуры Si/SiGe/Si с ненапряженным слоем SiGe. Далее будет использоваться экситонная система единиц: энергия измеряется в единицах равной энергии экситона в кремнии $Ry_{ex} = 13$ мЭв, а длина в единицах $a_{ex} = 5 \mu M$. Численно одномерных три нелинейных решаются уравнений Шредингера для электронов, легких и тяжелых дырок.

На рис. 1 приведена зависимость энергии электроннодырочной пары от двумерной плотности пар для различных значений х при ширине квантовой ямы d =1. При x = 0.03равновесная плотность электронно-дырочных пар равна 0.42 (1.7 10^{12} см⁻²), что очень близко к экспериментальному значению [1]. С увеличением *x* равновесная плотность уменьшается и при *x*

368

=0.09 достигает значения 10¹² см⁻². В рассматриваемом диапазоне ЭДЖ содержит как тяжелые дырки, так и легкие.

Образование ЭДЖ оказывается возможным, если она стабильна по отношению к распаду на свободные экситоны, т. е. когда энергия электронно-дырочной пары, равная - E_{eb}, больше энергии связи экситона. При *d* > 1 энергия связи экситона близка энергии СВЯЗИ трехмерного экситона. Из К результатов, представленных на рис. 1, видно, что энергия связи ЭДЖ всегда больше 5 мэВ. Рассчитанная энергия связи хорошо согласуется с [1]. экспериментальными результатами Отметим. ЧТО проведенные вычисления для ЭДЖ с одним типом дырок дают значительно меньшую равновесную плотность и энергию связи.

При x > 0,1 в ЭДЖ существуют только тяжелые дырки. Это связано с тем, что с увеличением глубины ямы растет разница между уровнями энергии легких и тяжелых дырок, а также увеличивается потенциальная энергия легких дырок вне квантовой ямы. ЭДЖ с тяжелыми дырками имеет значительно меньшую равновесную плотность, чем ЭДЖ с двумя типами дырок. Уменьшение равновесной плотности с ростом x в основном связано с влиянием продольной кинетической энергии, которая в слое SiGe у легких дырок меньше.



Рис. 1. Зависимость энергии электронно-дырочной пары от двумерной плотности электронно-дырочных пар

Были проведены также вычисления для структуры с напряженным слоем SiGe, в котором существует расщепление между уровнями энергии легких и тяжелых дырок. В этом случае

переход от трехкомпонентной к двухкомпонентной ЭДЖ происходит при x = 0,04.

Таким образом, в настоящей работе вычислена энергия ЭДЖ в квантовых ямах Si/Si_{1-x}Ge_x/Si. Показано, что при малых концентрациях германия ЭДЖ содержит два типа дырок и минимум энергии соответствует равновесной плотности электронно-дырочных пар, например при x = 0,03 равновесная плотность $N = 1.7 \ 10^{12} \ cm^{-2}$. С увеличением x происходит переход в состояние с одним типом дырок, причем при этом переходе плотность электронно-дырочных пар уменьшается более чем в три раза. При x > 0,1 ЭДЖ содержит только тяжелые дырки. Отметим, что подобный переход наблюдался и в эксперименте.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края (проект № 16-42-230280).

Литература

- 1. Николаев С. Н., Кривобок В. С., Багаев В. С., Онищенко Е. Е., Новиков А. В., Шалеев М. В., Письма в ЖЭТФ, 104, 161 (2016).
- 2. A.A. Vasilchenko, G.F. Kopytov, V.S. Krivobok, D.A. Ermokhin, Russian Physics Journal, 59, 1693 (2017).

Abstract. The density functional theory was used to calculate the energy of a quasi-two-dimensional electron-hole liquid (EHL) in Si/Si_{1-x}Ge_x/Si quantum wells. It is shown that EHL contains heavy and light holes for small x. With an increase in x, a transition to a state with one type of hole occurs, and the density of electron-hole pairs decreases by more than three times.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ЖИДКОСТИ В КВАНТОВЫХ ЯМАХ Si/SiGe

А.А. Васильченко¹, Г.Ф. Копытов², В.С. Кривобок³, С.Н. Николаев³

¹ Кубанский государственный технологический университет Россия, 350072, Краснодар, ул. Московская, 2, e-mail: a_vas@mail.ru ²Кубанский государственный университет Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: g137@mail.ru ³Физический институт им. П.Н. Лебедева, Россия, Москва krivobok@sci.lebedev.ru

Изучение свойств многочастичных состояний в системах пониженной размерности позволяет получить новую информацию об электронных свойствах И оптических наноструктур, необходимую как для создания и апробации теоретических моделей, так и для разработки светоизлучающих и устройств. светодетектирующих В полупроводниковых основе материалах И гетероструктурах на ИХ наиболее распространенным коллективным состоянием является вырожденная электронно-дырочная жидкость (ЭДЖ) [1, 2, 3].

Основная настоящей работы состоит цель В экспериментальном И теоретическом изучении свойств квазидвумерной ЭДЖ в мелких Si/Si_{1-x}Ge_x/Si квантовых ямах, для которых дырочная энергия Ферми в ЭДЖ близка к величине расщепления между состояниями легких и тяжелых дырок. Детальный анализ спектров излучения ЭДЖ показал, что в этом конденсированной фазы случае свойства определяются конкуренцией двух локальных минимумом энергии ЭДЖ как концентрации носителей. Расчеты свойств функции ЭДЖ выполненные в рамках приближения функционала плотности в измеренными экспериментально спектрами сочетании С излучения ЭДЖ позволили получить новые данные о фазовой диаграмме квазидвумерной ЭДЖ в Si/SiGe/Si квантовых ямах.

371

На основе расчетов в рамках теории функционала плотности [4, 5] показано существование двух локальных минимумов на зависимости полной энергии квазидвумерной электроннодырочной плазмы от концентрации носителей в мелких Si/SiGe/Si квантовых ямах. Появление второго локального минимума связано со скачком плотности состояний валентной зоны за счет вклада подзоны легких дырок. Положение главного минимума определяет основные свойства квазидвумерной ЭДЖ при низких температурах.

Большая ширина линии излучения ЭДЖ, и наличие тонкой структуру находят естественное объяснение в рамках модели многокомпонентной ЭДЖ содержащей помимо тяжелых дырок и $\Delta 4$ электронов, легкие дырки и/или $\Delta 2$ электроны. В этом случае большая полуширина линии соответствует большой энергии Ферми для дырочных состояний, которая захватывает дырочные состояния двух типов. Тонкая структура объясняется двумя скачками плотности состояний, которые соответствуют двум дырочным подзонам. Отметим, что для образца с содержанием германия 5.6% признаков наличия тонкой структуры у линии излучения ЭДЖ не наблюдается.

низкотемпературной Исследования фотолюминесценции серии образцов Si/SiGe/Si с квантовыми ямами толщиной 5нм, позволило проследить изменение свойств электронно-дырочной жидкости в зависимости от содержания германия в слое SiGe. электронно-дырочной свойств Обнаруженное изменение жидкости интерпретировано как смена «главного» минимума в результате увеличения расщепления между подзонами легких и тяжелых дырок. В мелких квантовых ямах (x<5%) более стабильной оказывается ЭДЖ содержащая, как легкие, так и тяжелые дырки. При этом наличие двух типов дырок в ЭДЖ виде характерных особенностей, типа проявляется В сингулярностей Ван-Хоффа, наблюдаемых в ИК и 2Еg спектрах концентрации германия ~5.5% признаков излучения. При ЭДЖ легких дырок не регистрируется, но наличия в на коротковолновом краю лини ЭДЖ наблюдается особенность, которая может быть объяснена в рамках представлений о экситонных корреляциях с участием легких дырок.

Переход трехкомпонентной (два OT типа дырок) К двухкомпонентной ЭДЖ (один тип дырок) сопровождается резким уменьшением ее энергии связи и плотности. Это приводит возрастанию биэкситонов, роли которые оказываются К основным многочастичным состоянием электронно-дырочной системы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Краснодарского края (проект № 16-42-230280).

Литература

- 1. V. V. Zaitsev, V. S., Bagaev, T. M. Burbaev, *et al.*, Physica E, 40, 1172 (2008).
- V. S., Bagaev, V. S. Krivobok, Nikolaev S. N., *et al.*, Phys. Rev. B, 82, 115313 (2010).
- Николаев С. Н., Кривобок В. С., Багаев В. С., Онищенко Е. Е., Новиков А. В., Шалеев М. В., Письма в ЖЭТФ, 104, 161 (2016).
- 4. Vasilchenko A.A. and Tolkachev D.M., Mod. Phys. Lett. B 30,. 1650013 (2016).
- 5. Васильченко А.А., Копытов Г.Ф., Кривобок В.С., Ермохин Д.А., Известия высших учебных заведений. Физика, 59, 151 (2016).

Abstract. Based on the calculations in the framework of the density functional theory and analysis of low-temperature photoluminescence spectra, the structure of the electron-hole liquid (EHL) in small Si / Si_{1-x}Ge_x / Si (100) quantum wells is studied. It is shown that for a certain range of quantum well compositions, the energy of the quasi-two-dimensional EHL localized in them, as a function of carrier concentration, reveals two local minima. For a series of Si / SiGe/ Si quantum wells, a modification of the EHL properties was experimentally demonstrated, which can be interpreted as a change in the principal minimum as a result of an increase in the concentration of germanium in the SiGe layer.

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГИБРИДНЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ

Ф.Н. Игнатьев

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

Разработка приборов оптической наноэлектроники на базе сверхрешеток полупроводниковых гибридных предполагает знание спектров их электронных состояний. Изучаемые в работе формируются гетероструктуры периодическим повторением согласованных постоянной решетки ПО слоев, InP, $Al_{x}In_{l-x}As(x=0.48), \quad Ga_{x}In_{l-x}As_{y'}P_{l-y'} \quad (x=0.47, y'=0.25), \quad Al_{x}In_{l-x}As(x=0.48)$ $Ga_x In_{l-x} As_y P_{l-y}(x=0,47) / Al_x In_{l-x} As(x=0,48) / Ga_x In_{l-x} As_{y'} P_{l-y'}$ или слоями $(x = 0,47), Al_x In_{l-x} As (x = 0,48), (y, y' = 0,15...0.20), y' \neq y,$ составляющих сверхрешеток. ячейки» В «элементарные исследуемых $Al_{0.48}In_{0.52}As$, InP, $Al_{0.48}In_{0.52}As$, H $Al_{0.48}In_{0.52}As$, гетероструктурах слои $Ga_{0.47}In_{0.53}As_{y'}P_{I-y'}$ (y'=0.85...0.88), $Al_{0.48}In_{0.52}As$ формируют квантовые ямы для электронов зоны проводимости. При этом слои InP. $Al_{0.48}In_{0.52}As$, $Ga_{0.47}In_{0.53}As_{y'}P_{1-y'}$, (y'=0.85...0.88) $Al_{0.48}In_{0.52}As$, InP формируют квантовую яму для дырок.

Характерный вид энергетического профиля «элементарной ячейки» гетероструктуры, рассчитанный в соответствие с методикой, предложенной в [1,2] и спектров электронных и дырочных состояний приведен на рис. 1. Как показывает рисунок исследуемые гетероструктуры содержит признаки структур I-го и II-го типов, в соответствие с общепринятой классификацией, поэтому может быть названа гибридной гетероструктурой.

Спектры электронных состояний в квантовых ямах определялись решением уравнения Шредингера вида:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{A(C)}}\frac{d^2\phi_{A(C)}(z)}{dz^2} + V_{eff}^{A(C)}\phi_{A(C)}(z) = E_n^{A(C)}\phi_{A(C)}(z) \,. \tag{1}$$

Здесь: \hbar - постоянная Планка, $m_{A(C)}$ - эффективная масса электрона в материале ямы A (например, слой InP) и C (слой GaInAsP), $V_{eff}^{A(C)} = V_s^{A(C)} + V_{eh}^{A(C)}$ - эффективный потенциал, включающий структурный потенциал $V_s^{A(C)}$ и потенциал электронно-дырочного взаимодействия $V_{eh}^{A(C)} = e\phi_{C(A)}(z)$. Электростатический потенциал $\phi(z)$ определяется решением уравнения Пуассона

$$\frac{d^2\varphi_{\mathcal{C}(\mathcal{A})}(z)}{dz^2} = \frac{4\pi e}{\varepsilon_0\varepsilon_{\mathcal{C}(\mathcal{A})}} \Big[n_{\mathcal{A}}^e(z) - n_{\mathcal{C}}^h(z) - n_{\mathcal{B}}^h(z) \Big].$$

Здесь: ε_0 – диэлектрическая постоянная, $\varepsilon_{C(A)}$ – диэлектрическая проницаемость слоя C(A), $n_A^e(z)$ – концентрация электронов в слое A, $n_C^h(z)$ – концентрация дырок в слое C, $n_B^h(z)$ – концентрация дырок в барьерном слое $Al_{0.48}In_{0.52}As$ (B).



Рис. 1. Типичный вид энергетического профиля элементарной ячейки

дырочных определялся Спектр состояний решением Латтинжера, Шредингера уравнения С гамильтонианом структурным При дополненным потенциалом. ЭТОМ предположение прямоугольном использовалось 0 виде т.е. внутреннее устройство структурного потенциала ямы, дырочной квантовой ямы не детализировалась, хотя, в общем срединной области, случае, она может иметь В как

потенциальный барьер, так и потенциальную яму. Гамильтониан Латтинжера для движения вдоль оси Z имеет вид [3]

$$H = \frac{\hbar^2}{2m_0} \left[\left(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2 \right) - 2\gamma_2 J_z^2 \right] \frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_h(z),$$

где m_0 - масса электрона, γ_1 и γ_2 - параметры Латтинжера, $J_z = 3/2$ для «тяжелых» дырок и $J_z = 1/2$ для «легких» дырок.

В общем случае спектры электронных состояний в ямах А и С различны. Для приборных приложений интерес представляют структуры, в которых реализуется эффективный перенос заряда направления роста сверхрешетки. Численное вдоль моделирование показало, что туннельно-резонансный перенос электронов (с возможностью формирования минизон) может быть реализован варьированием химического состава материалов и/или квантовых ЯМ ИХ геометрией. Однако, более представляется перспективным управление спектрами электронных состояний оптическим управляющим сигналом. Предварительные теоретические оценки показывают, ЧТО туннельно-резонансные структуры могут быть сформированы управляющими сигналами с энергией 10...100 фДж в течение 1...10 пс.

Эти особенности спектров электронных и дырочных состояний указывают на перспективы использования структур для разработки квантовых оптических конверторов, квантовых оптических маршрутизаторов, мультиспектральных полупроводниковых лазеров с оптической накачкой.

Литература

- 1. Mei T. J. Appl. Phys. 101, 013520 _2007.
- 2. Vurgaftman I., J. R. Meyer J. R., and Ram-Mohan L. R., J. Appl. Phys. 89, 5815, 2001.
- 3. Ю П., Кардона М. Основы физики полупроводников. М.: Физматлит, 2002.

Abstract. The subject of the report is the investigation of the spectra of electron (hole) states in semiconductor hybrid superlattices.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абаньшин Н.П.	3	Воронов В.В.	230, 234
Аванесов С.А.	111, 207	Гилинский А.М.	345
Авдеев А.В.	185	Гончарова Л.М.	135
Аветисов И.Х.	66	Гревцева И.Г.	52, 57
Аветисян Ю.А.	3, 7, 11	Григорьян Л.Р.	121
Агафонов Ю.А.	121	Гудим И.А.	15,94
Аккузина А.А.	66	Данилина Э.М.	271
Акчурин Г.Г.	3	Дерябин М.И.	185
Акчурин Г.Г. (мл.)	3	Дурнов А.С.	236
Алиев А.Р.	145, 150, 155	Евстигнеев В.Л.	276
Алиев З.А.	145, 150, 155	Еримеев Г.А.	135
Алимов О.К.	262	Ермаков Р.П.	234
Антонова О.В.	242, 282	Ермакова Ю.А.	234
Анурова М.О.	66	Ерофеев Д.А.	15
Ануфрик С.С.	349	Жариков Е.В.	97, 262, 267
Аракелян Э.В.	169	Жданова Н.В.	185
Артёмов М.Ю.	105	Жукова Е.В.	61
Арустамян Д.А.	115	Журавлёв К.С.	345
Арутинов Н.Э.	45	Заиченко А.Н.	85
Асатрян Г.Р.	101, 211	Зарьков С.В.	11
Ахмедов И.Р.	145, 150, 155	Звягин А.И.	253
Бадиков В.В.	111, 341, 357	Зиненко В.И.	121
Бадиков Д.В.	111, 341, 357	Иванова А.Д.	174
Байбеков Э.И.	355	Игнатьев Б.В.	49
Балашов В.В.	25	Игнатьев Ф.Н.	374
Безматерных Л.Н.	323	Ирха В.А.	140
Берёзин А.С.	174, 177, 242, 282	Исаев В.А.	111, 189, 207
Богатов Н.М.	121	Казакова А.Е.	180
Болдырев К.Н.	318, 320, 323, 325	Какагасанов М.Г.	145, 150, 155
Большухин В.А.	225	Карпенко Н.И.	89
Борик М.А.	258, 285	Клименко В.А.	189
Будкин И.В.	339, 341	Климин С.А	331, 336, 339, 341,
Бусыгин А.В.	169		435
Бушуев М.Б.	177	Коваленко А.И.	121
Важенин В.А.	105, 207, 211	Коваленко М.С.	121
Василенко А.Н	313	Козловский В.И.	105
Васильченко. А.А.	364, 368, 371	Колоколов Ф.А.	121
Векшин М.М.	196, 201	Комаровских А.Ю.	193
Виноградова К.А.	177	Кондратенко Т.С.	52, 57, 253
Волкова Т.В.	258	Копылов Ю.Л.	25
Волынцев А.Б.	299	Копытов Г.Ф.	364, 368, 371

Кравченко В.Б.	25	Осико В.В.	285
Кривобок В.С.	371	Осипова Ю.Н.	262
Кривопалов В.П.	177	Павлов И.Н.	244
Крымский М.И.	276	Пальянов Ю.Н.	193
Кузнецов В.В.	85	Пасечник Т.О	361
Кузьмин Н.Н.	325	Пащенко А.С.	271
Кулебякин А.В.	285	Перепелица А.С.	52, 57, 253
Кулиш О.А.	201	Петрова О.Б.	61, 66, 230
Курстак В.Ю.	349	Петросян А.Г.	211
Лавренова Л.Г.	174	Петрухин Г.Д.	236
Лавриков А.С.	327	Поминова Д.В.	234
Латышев А.Н.	71	Пономарев Р.С.	299
Лебедев А.В.	207	Попова Е.В.	71
Ли Л.Е.	327	Попова М.Н.	320
Лидер Е.В.	242, 282	Потапов А.П.	105, 207, 211
Лис Д.А.	262, 267	Примак И.У.	313
Личманова В.Н.	225	Пухов К.К.	75
Лозовский В.Н.	140	Работягов К.В.	89
Ломонова Е.Е.	258, 285	Расковская И.Л.	244
Лопухин К.В.	25	Рахманова М.И.	193, 289
Лукьяненко В.А.	45	Ринкевичюс Б.С.	244
Лунин Л.С.	115	Рогалин В.Е.	276
Лунина М.Л.	180	Рогожин М.В.	276
Любимов Д.М.	262	Рубцов Э.Р.	85
Маврин Б.Н.	320, 336, 341	Рудоман Н.Р.	357
Мазинов А.С.	45, 89	Рунина К.И.	66
Малин Т.В.	345	Рябочкина П.А.	258, 285
Малышев В.А.	7	Рядун А.А.	174, 248
Мальцев А.С.	160, 217	Сазонко Г.Г.	349
Маякова М.Н.	230, 234	Санина В.В.	267
Мигачев С.А.	207	Севостьянова Т.С.	61, 230
Милович Ф.О.	285	Сенина В.А.	327
Молчанова А.Д.	323	Середин Б.М.	85
Мохамед А.А.А.	135	Середина М.Б.	85
Мызина В.А.	258, 285	Скачедуб А.В.	189
Надолинный В.А.	174, 177, 193, 248	Смирнов В.А.	262
Никитин В.А.	169, 196, 201	Смирнов М.С.	52, 57, 253
Никитин С.В.	327	Соловаров Н.К.	97
Николаев С.Н.	371	Сосунов А.В.	299
Николаенкова Е.В.	177	Сощин Н.П.	225
Ованесян К.Л.	211	Субботин К.А.	97, 262, 267
Овчинников О.В.	52, 57, 71, 253	Сухачев М.В.	357
Онищук С.А.	361	Табачкова Н.Ю.	258, 285

Тайдаков И.В.	66
Тарасов В.Ф.	97
Тарковский В.В.	349
Титов А.И.	262
Толкачев А.В.	244
Толкачев Д.М.	364
Трифонов Е.Д.	7
Тумаев Е.Н.	357
Тучин В.В.	11
Филиппов В.А.	169
Фокин А.В.	105, 211
Хомченко А.В.	304, 309, 313
Хомяков А.В.	61, 66, 230
Чабушкин А.Н.	258
Чеботарев С.Н.	135
Чукалина Е.П.	19
Шакуров Г.С.	101, 105, 207
Шевченко А.И.	45, 89
Шевырдяева Г.С.	111
Шемет В.В.	25
Шилова И.В.	309
Шорсткий И.А.	293
Шульга А.В.	309
Щербаков И.А.	262
Яблуновский А.	94
Яковенко Н.А.	196, 201
Яковлев В.А.	345
Якунин А.Н.	11
Яценко А.Н.	140
Fedorenko S.G.	32
Hizhnyakov V.	44
Orlovskii Yu.V.	32, 44
Peet V.	44
Sildos I.	32
Vanetsev A.S.	32
Zhou H.D.	336

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XXIII Международной конференции

Публикуются в авторской редакции

Подписано в печать 07.09.2017. Формат 60×84/16. Бумага тип. № 1. Печать цифровая. Науч.-изд. Л. 23. Тираж 500 экз. Заказ № 2021.

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