

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

XVIII ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**ОПТИКА
И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД**

Материалы конференции

Краснодар 2012

УДК 535.32

Организационный комитет:

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

Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XVIII
Всероссийской конференции. Краснодар, 2012. 267 с. 100 экз.

Настоящее издание содержит материалы XVIII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», посвященные современным исследованиям в области физики конденсированного состояния. Рассматриваются вопросы, связанные с теоретическими и экспериментальными аспектами синтеза оптических материалов, их люминесцентных, генерационных, парамагнитных и нелинейных свойств. Материалы предназначены для специалистов в области физики конденсированного состояния, преподавателей, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений.

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

УДК 535.32

© ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный
университет», 2012

КРОСС-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЭПР Gd^{3+} В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$

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

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

В работе [1] при исследовании кристаллов твердых растворов $Pb_5(Ge_{1-x}Si_x)_3O_{11}$ с примесью гадолиния было обнаружено расщепление тригонального ЭПР спектра одиночных ионов Gd^{3+} , наблюдаемого в $Pb_5Ge_3O_{11}$, на четыре спектра с сильно уширенными линиями. Было показано, что эти спектры обусловлены триклинными димерными комплексами Gd^{3+} -Si, ион Gd^{3+} этих комплексов замещает Pb^{2+} , а ионы Si^{4+} локализованы в позициях ближайших германиевых сфер.

Авторами [1] не обращалось внимания на то, что ЭПР сигнал в районе переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ центров Gd^{3+} -Si вблизи $B||C_3$ (B – индукция магнитного поля) демонстрирует аномально асимметричную форму (рис. 1), а в значительной окрестности совпадения переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ наблюдается дополнительный сигнал X (рис. 2).

Подобный сигнал в спектре тригонального центра Gd^{3+} в $Pb_5Ge_3O_{11}$, легированном только гадолинием, был обнаружен и исследован в работах [2-5]. Его возникновение объяснялось селективным усреднением спиновых пакетов двух сигналов ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$) Gd^{3+} в результате спин-решеточных переходов между состояниями, участвующими в формировании этих резонансов.

Большой угловой диапазон наблюдения дополнительного сигнала X в $Pb_5(Ge_{0.85}Si_{0.15})_3O_{11}$ не удивителен. Он обусловлен большой неоднородной шириной взаимодействующих сигналов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, а также существованием последовательности совпадений этих переходов трех центров Gd_{Si1} , Gd_{Si2} , Gd_{Si3} .

При $B||C_3$ переходы $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ всех центров Gd_{Si1} , Gd_{Si2} , Gd_{Si3} , Gd_{Si4} собираются в узком диапазоне полей, а сигналы от

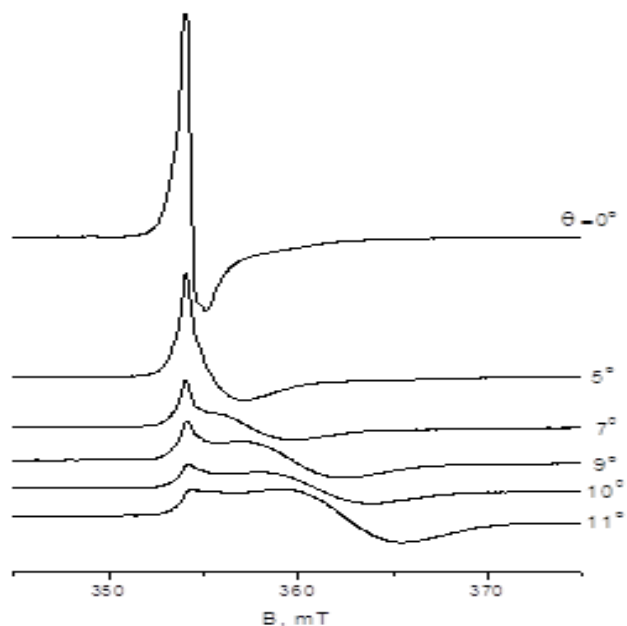


Рис. 1. Зависимость вида спектра (первая производная сигнала поглощения) в области переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ от полярного угла θ поляризующего магнитного поля в плоскости zy при 300K и $z \parallel C_3$

эквивалентных, но различно ориентированных центров вырождаются. В связи с этим возникает предположение, что аномальный вид спектра в этой области обусловлен взаимодействием имеющихся резонансов. Поскольку обсуждаемые резонансы принадлежат различным центрам, то этим взаимодействием может быть кросс-релаксационная передача возбуждения, а не спин-решеточная релаксация, как в случае совпадения переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$.

Рис. 2. Зависимость от полярного угла θ вида ЭПР спектра в районе пересечения переходов $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ при 300K. Сигналы переходов $-1/2 \leftrightarrow -3/2$ не наблюдаемы из-за доминирующих по интенсивности сигналов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$

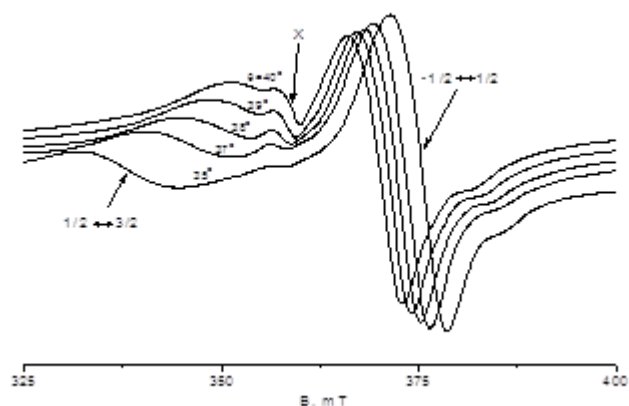
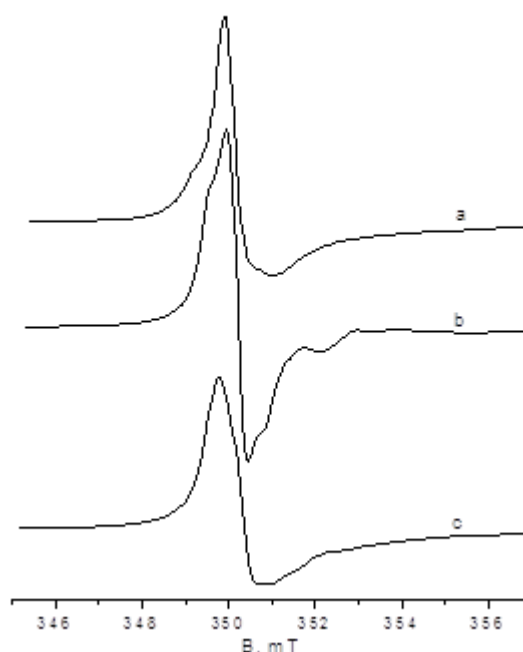


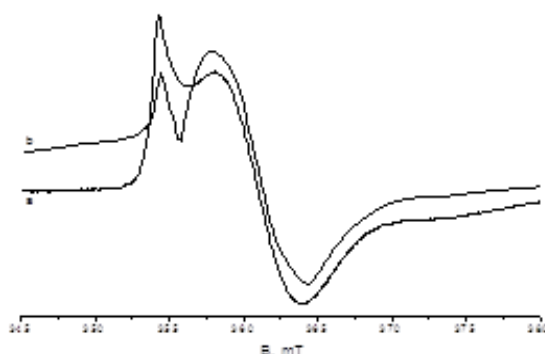
Рис. 3. ЭПР спектр в районе переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ при 300К и $\theta = 1^\circ$. а – эксперимент, b – расчет без учета кросс-релаксации, c – симуляция с учетом кросс-релаксации. Каждый ЭПР сигнал формируется 13 спиновыми пакетами с интенсивностями, определяемыми функцией Гаусса. Форма спинового пакета – лоренциан



Нами предпринята попытка описания наблюдаемого спектра в предположении существования между переходами $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ четырех центров Gd-Si кросс-релаксации. Расчёт производился при помощи программного обеспечения LabView 8.6. В процедуре компьютерной симуляции спектра использовался подход [6, 7] для описания спектра спиновой системы, имеющей несколько близких резонансов и совершающей переходы между ними.

Результаты симуляции спектра с учетом парного кросс-релаксационного взаимодействия между спиновыми пакетами 12 переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$, принадлежащих четырем триклинным центрам $\text{Gd}^{3+}\text{-Si}$, приведены на рис 3-4.

Рис. 4. Форма ЭПР спектра в районе переходов $-1/2 \leftrightarrow +1/2$ (300К, $\theta = 10^\circ$). а – эксперимент, b – компьютерная симуляция с условиями рис. 3



Симуляция спектра затруднена отсутствием надежной информации об исходных положениях ЭПР сигналов и слишком большим временем работы программы в случае введения при формировании ЭПР сигналов большего количества спиновых пакетов. Тем не менее, полученные результаты, на наш взгляд, являются весомым аргументом в пользу наблюдения в $\text{Pb}_5(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_3\text{O}_{11}$ кросс-релаксационных эффектов.

Работа поддержана грантом конкурса молодых ученых Уральского федерального университета.

Литература

1. В.А. Важенин, А.П. Потапов, М.Ю. Артёмов, В.Б. Гусева, А.В. Фокин. ФТТ **53**, 2190 (2011).
2. В.А. Важенин, К.М. Стариченко. Письма в ЖЭТФ **51**, 406 (1990).
3. В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ **34**, 172 (1992).
4. В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.Д. Горлов. ФТТ **35**, 2450 (1993).
5. В.А. Важенин, В.Б. Гусева, М.Ю. Артемов. ФТТ **44**, 1096 (2002).
6. А. Абрагам. Ядерный магнетизм. ИЛ, М. 1963, С. 415.
7. Э.П. Зеер, В.Е. Зобов, О.В. Фалалеев. Новые эффекты в ЯМР поликристаллов. Наука, Новосибирск. 1991, С. 28.

НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ ПРИМЕСНЫЕ ЦЕНТРЫ В $\text{PbWO}_4\text{:Mn}$

Важенин В.А., Потапов А.П., Асатрян Г.Р.*

*НИИ физики и прикладной математики Уральского федерального
университета, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19*

**ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194221, Санкт-Петербург,
ул. Политехническая, 26, e-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru*

Монокристаллы вольфрамата свинца известны как быстродействующие сцинтилляционные материалы, успешно применяемые в экспериментах современной физики высоких энергий [1-4]. В исследуемых образцах PbWO_4 наряду с интенсивным тетрагональным центром Mn^{2+} [5, 6] нами обнаружены очень слабые спектры трех центров (α , β , χ), показанные на фрагменте ЭПР спектра (рис. 1), полученном на спектрометре EMX Plus (Bruker) при $B\parallel S_4$ (B – индукция магнитного поля) и 100K на частоте 9423MHz.

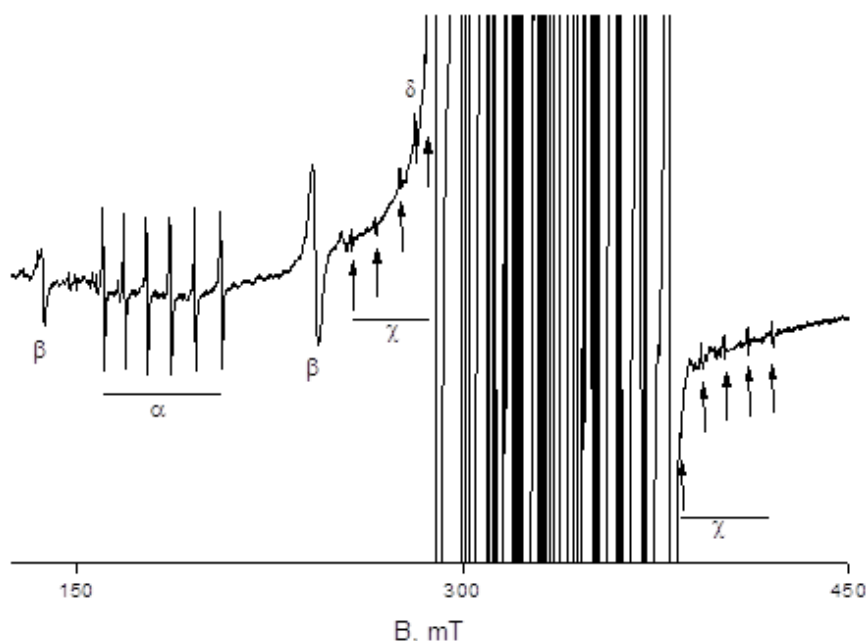


Рис. 1. Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) $\text{PbWO}_4\text{:Mn}$ при $B\parallel S_4$ и 100K.

Интенсивные сигналы в диапазоне магнитных полей (284÷386)mT принадлежат переходам ($|\Delta M|=1$) тетрагонального центра Mn^{2+} , локализованного в позиции Pb^{2+}

Секстет α (рис. 1) наблюдается и при комнатной температуре, его характерной особенностью является расщепление всех сигналов при уходе от $B||S_4$ на четыре компоненты (рис. 2). Факт слияния в тетрагональном кристалле $I4_1/a$ (C_{4h}^6) при $B||S_4$ четырех ЭПР спектров однозначно говорит о том, что симметрия этих центров C_1 . Такого типа центры в данном кристалле могут возникать в результате компенсации избыточного заряда парамагнитного иона заряженным дефектом, локализованным в близкой позиции.

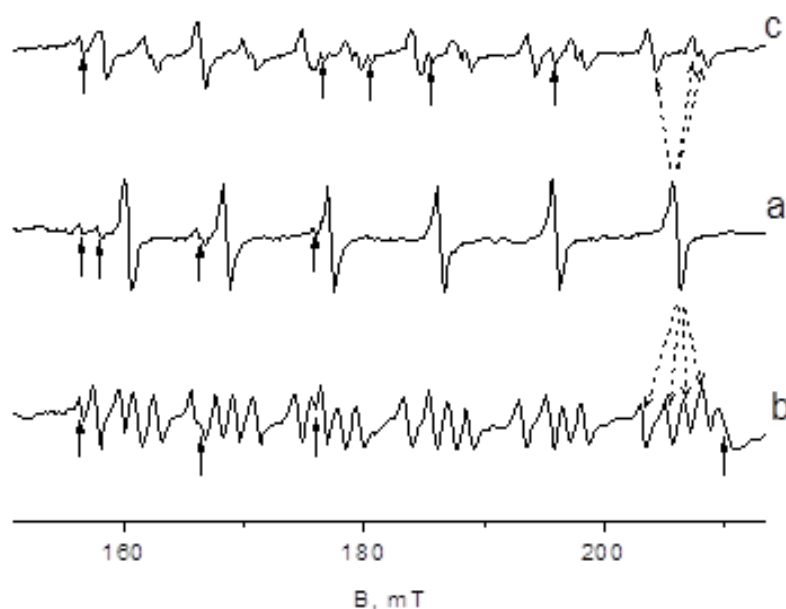


Рис. 2. Расщепление спектра α при уходе от ориентации $B||S_4$ в различных плоскостях при $T=100K$. а – спектр при $B||S_4$, б – спектр при $\theta = 6^\circ$, $\phi = 40^\circ$, с – спектр при $\theta = 5.5^\circ$, $\phi = 0^\circ$. Оси сферической системы координат совпадают с кристаллографическими осями. Стрелками показаны сигналы, не относящиеся к α -центру

Основываясь на величине сверхтонкого расщепления, а также на характере расщепления секстета при уходе от $B||S_4$ в различных направлениях (рис. 2) сделан вывод о том, что центр α обусловлен ионами Mn^{4+} ($S=3/2$, $I=5/2$), заместившими ионы W^{6+} и имеющими в ближайшем окружении вакансию кислорода.

Спектр центра χ в $PbWO_4$ представлен двумя неполными секстетами (помечены на рис.1 стрелками), компоненты которых демонстрируют экстремумы резонансных положений при $B||S_4$, и,

следовательно, принадлежит тетрагональному центру. Компьютерная оптимизация параметров спинового гамильтониана центра χ (в предположении $S=3/2$) с учетом ориентационного поведения компонент секстетов, отнесенных к электронным переходам $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, привела к величинам: $g = 1.983(2)$, $b_{20} = -815(5)\text{MHz}$, $A = -253(3)\text{MHz}$ ($z\parallel S_4$, $T = 100\text{K}$, среднеквадратичное отклонение 10 MHz).

Параметр начального расщепления b_{20} χ -центра в 5.7 раза больше, чем у основного тетрагонального центра Mn^{2+} [5, 6]. Близость этой величины к отношению параметров $b_{20}(\text{Mn}^{4+})/b_{20}(\text{Mn}^{2+}) \approx 9$ в Al_2O_3 [7] и $b_{20}(\text{Mn}^{4+})/b_{20}(\text{Mn}^{2+}) \approx 5.3$ в LaGaO_3 [8, 9] для ионов марганца, находящихся в одной и той же позиции кристалла, является весомым аргументом в пользу локализации χ -центра – иона Mn^{4+} в позиции Pb^{2+} с нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда.

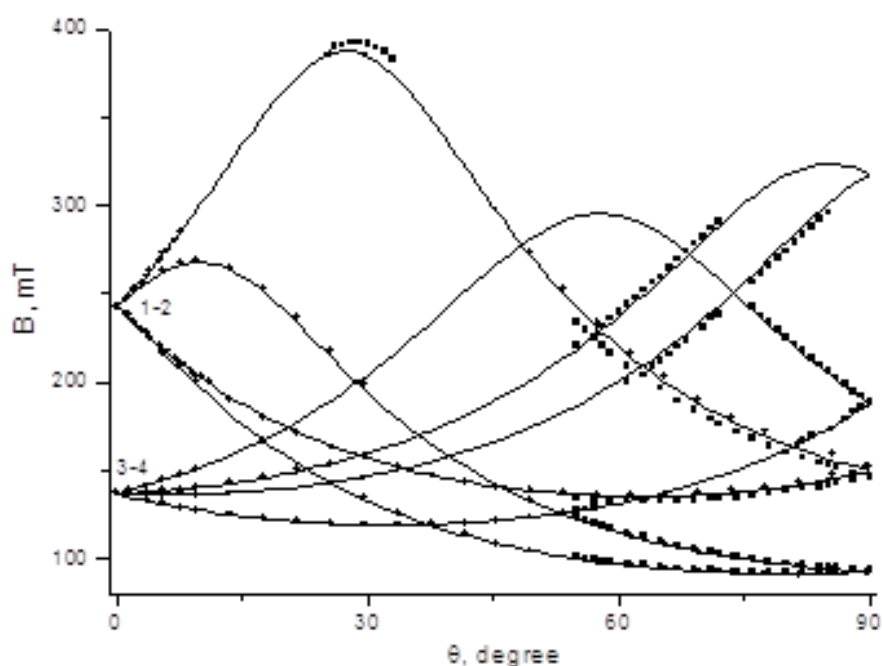


Рис. 3. Ориентационное поведение положений сигналов спектра β в плоскости sa , точки и квадраты – экспериментальные результаты в разных циклах измерений, кривые – расчет

Сигналы ЭПР типа β , демонстрирующие при гелиевых температурах близкую суперсверхтонкую структуру, следует

относительно переходов одного парамагнитного центра. Характерной особенностью этого спектра являются его исчезновение при $T > 130\text{K}$ и расщепление его сигналов при уходе от $B \parallel S_4$ на четыре компоненты.

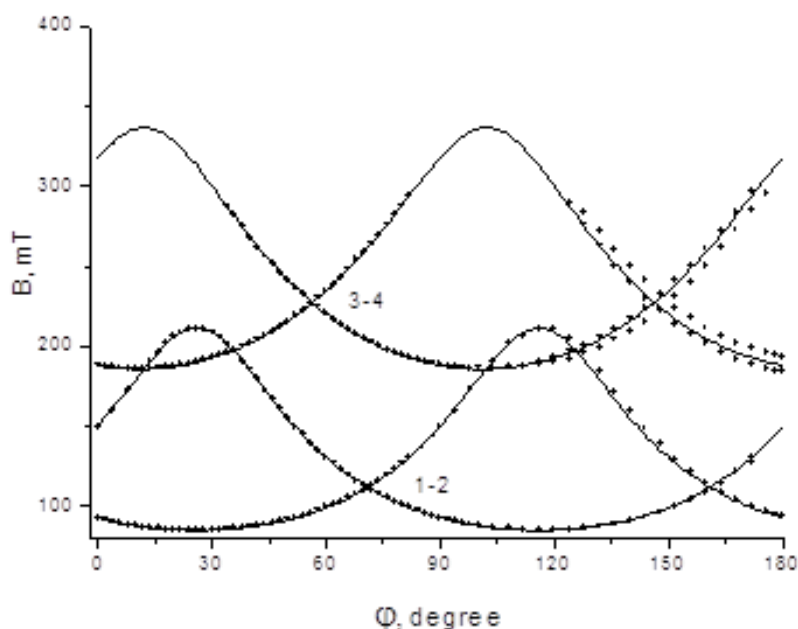


Рис. 4. Угловая зависимость резонансных положений переходов центра β в плоскости ab , точки – эксперимент, кривые – расчет

Следовательно, β -центр, имеющий симметрию C_1 , как и центр α , обусловлен локальной компенсацией избыточного заряда примеси. Угловые зависимости резонансных положений переходов центра β в двух кристаллографических плоскостях приведены на рис. 3 и 4.

Учитывая результаты исследований авторами [10, 13] центров Fe^{3+} в шеелите CaWO_4 нами сделан вывод, что β -центр в вольфрамите свинца обусловлен ионами Fe^{3+} ($S = 5/2$), локализованными в позиции с симметрией C_1 . Кривые на рис. 4 и 5 представляют расчетные зависимости, полученные с оптимизированными параметрами спинового гамильтониана:

$$g = 2, b_{20} = 21950, b_{21} = 93560, b_{22} = 20400, \\ c_{21} = -7180, c_{22} = -13510$$

(параметры b_{nm} и c_{nm} в определении [7] приведены в МГц, $z \parallel S_4$, $x \parallel a$). Добавление в гамильтониан членов четвертого ранга

незначительно уменьшает среднеквадратичное отклонение.

Возможны два варианта модели β -центра. 1) Fe^{3+} замещает ион Pb^{2+} , а компенсация заряда происходит за счет образования вакансии иона свинца V_{Pb} ($R = 4.055\text{\AA}$, $\theta = 42^\circ$, $\varphi = 0^\circ$ – координаты иона Pb^{2+} из ближайшего свинцового тетраэдра). 2) Fe^{3+} , локализованный в позиции W^{6+} , ассоциирован с вакансией иона кислорода V_{O} ($R = 1.775\text{\AA}$, $\theta = 56.15^\circ$, $\varphi = 31^\circ$ – координаты иона O^{2-} , входящего в ближайший кислородный тетраэдр).

Поворот оси z системы координат β -центра в направлении с координатами $\theta = 32.8^\circ$, $\varphi = -9.2^\circ$ делает тензор начального расщепления второго ранга практически диагональным, а величина параметра b_{20} демонстрирует при этом максимум. Указанное направление, являясь магнитной осью β -центра, скорее всего, обусловлено локализацией зарядо-компенсирующего дефекта. Как видно, это направление заметно лучше согласуется с ориентацией оси димера в первом варианте модели β -центра, то есть с направлением позиция Pb^{2+} - вакансия иона Pb^{2+} .

Работа поддержана Министерством образования и науки России по контрактам № 14.740.11.0048 и № 16.513.12.3007; программами РАН "Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника", "Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов".

Литература

1. V.G. Baryshevski, M. Korzhik, V.I. Moroz, V.B. Pavlenko, A.F. Lobko, A.A. Fedorov, V.A. Kachanov, V.L. Solovjanov, B.I. Zadneprovsky, V.A. Nefyodov, P.V. Nefyodov, B.A. Dorogovin, L.L. Nagornaja. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 322, 231 (1992).
2. M. Kobayashi, M. Ishii, Y. Usuki, H. Yahagi. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A 333, 429 (1993).
3. M. Nikl. Phys. Stat. Sol. (a) 178, 595 (2000).
4. A.A. Annenkov, M.V. Korzhik, P. Lecoq. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A490, 30 (2002).
5. S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek.

Radiation Measurements 38, 655 (2004).

6. M. Stefan, S.V. Nistor, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. J. Phys.: Condens. Matter 17, 719 (2005).

7. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, М., Наука, 1972, С. 121.

8. В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б.Гусева, М.Ю.Артёмов. ФТТ 51, 869 (2009).

9. В.А. Важенин, А.П. Потапов, В.Б.Гусева, М.Ю.Артёмов. ФТТ 52, 480 (2010).

10. R.W. Kedzie, D.H. Lyons, M. Kestigian. Phys. Rev. 138, A918 (1965).

11. R.M. Golding, M. Kestigian, C.W. Tennant. J. Phys. C: Solid State Phys. 11, 5041 (1978).

12. D.G. MacGavin, C.W. Tennant. J. Magn. Reson. 61, 321 (1985).

13. R.F.C. Claridge, C.W. Tennant, D.G. MacGavin. J. Phys. Chem. Solids 58, 813 (1997).

СВЕРХТОНКАЯ И СУПЕРСВЕРХТОНКАЯ СТРУКТУРЫ ИОНОВ ВИСМУТА В ВОЛЬФРАМАТЕ СВИНЦА

Потапов А.П., Асатрян Г.Р.*, Важенин В.А.

НИИ физики и прикладной математики Уральского федерального университета, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

**ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 194221, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26, e-mail: alexander.potapov@usu.ru*

Для использования вольфрамата свинца (PbWO_4) в практических приложениях необходимо знание природы и структуры дефектов, а также неконтролируемых примесей. Настоящая работа посвящена исследованию ЭПР парамагнитных центров ионов Bi^{2+} , обнаруженных в PbWO_4 впервые.

Измерения проводились на спектрометре электронного парамагнитного резонанса X-диапазона EMX Plus (Bruker) в интервале температур (100÷170)К. Для исследований использовались кристаллы вольфрамата свинца с марганцем (при выращивании кроме марганца вводились небольшие добавки олова и висмута), демонстрирующие в диапазоне температур (4÷300)К интенсивный ЭПР спектр тетрагонального центра иона Mn^{2+} [1-2].

Облучение образцов светом ксеноновой или ртутной ламп приводит к появлению нового ЭПР спектра, показанного на рис.1. Как видно, на рисунке доминирует спектр тетрагонального центра Mn^{2+} , пиковая интенсивность которого более чем на три порядка превышает интенсивность нового спектра. Наблюдаемый десяти компонентный спектр, очевидно, обусловлен сверхтонким взаимодействием парамагнитного центра с собственным ядерным спином равным 9/2. Рост интенсивности нового спектра при облучении происходит в течение 10 минут. Заметное уменьшение интенсивности спектра наблюдается при нагревании образца до 170К. Других изменений в спектре при облучении и повышении температуры не замечено.

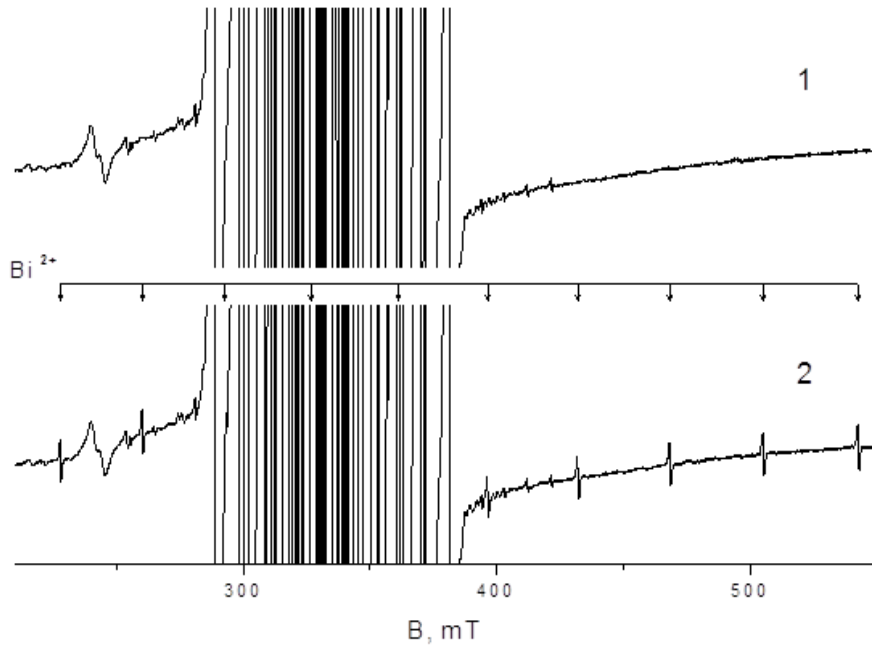


Рис. 1. Фрагмент ЭПР спектра $\text{PbWO}_4\text{:Mn}$ при 110К. В центре наблюдаются интенсивные сигналы тетрагонального центра Mn^{2+} . Отличие ориентации от $B\parallel S_4$ (B – индукция магнитного поля) меньше 0.5° . 1 – до облучения, 2 - после облучения. Стрелками показаны положения десяти сверхтонких компонент ионов Bi^{2+}

Ориентационное поведение положений компонент сверхтонкой структуры (СТС) приведено на рис. 2. Там же приведены расчетные угловые зависимости, полученные на основе аксиального спинового гамильтониана (электронный спин $S = 1/2$, ядерный спин $I = 9/2$, $z\parallel S_4$)

$$H_{sp} = g_{\parallel} \beta B_z S_z + g_{\perp} \beta (B_x S_x + B_y S_y) + A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y),$$

где g – электронный g-фактор, β – магнетон Бора, B_x , B_y , B_z – компоненты индукции магнитного поля, S_x , S_y , S_z , I_x , I_y , I_z – операторы проекций электронного и ядерного спинов. Параметры спинового гамильтониана определены в процедуре минимизации среднеквадратичного отклонения расчетных и экспериментальных частот. Величины параметров следующие:

$$g_{\parallel} = 1.740(2), \quad |A_{\parallel}| = 857(6)\text{MHz} = 35.2\text{mT},$$

$$g_{\perp} = 1.923(2), \quad |A_{\perp}| = 382(4)\text{MHz} = 14.2\text{mT}.$$

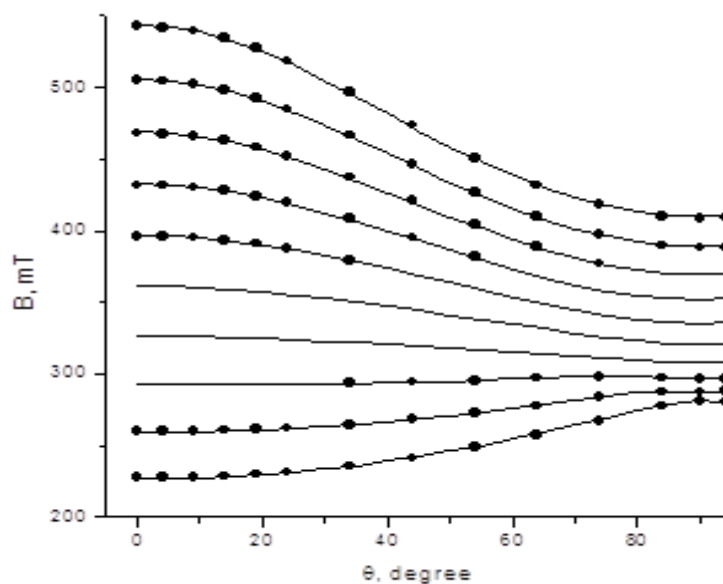


Рис. 2. Ориентационное поведение положений переходов спектра Bi^{2+} в кристаллографической плоскости са при 110K на частоте 9423MHz

Среднеквадратичное отклонение 85 использованных экспериментальных резонансных частот составляет 15 MHz. Влияния ядерного зеемановского и квадрупольного взаимодействий на ориентационное поведение спектра не замечено.

Вводимые в кристалл ионы висмута Bi^{3+} (состояние $6s^2$) имеют в восьмикратном окружении ионный радиус $R_i = 1.17\text{\AA}$ и, скорее всего, замещают ионы Pb^{2+} ($R_i = 1.29\text{\AA}$, локальная симметрия $-S_4$). В случае захвата ионами висмута электронов, генерируемых облучением, в кристалле могут появляться ионы Bi^{2+} . Наличие в PbWO_4 парамагнитных ионов ниобия и индия, также имеющих $I = 9/2$ и высокую распространенность, совершенно невероятно. Учитывая эти факты, нами был сделан вывод о принадлежности спектра, возникающего при облучении, иону Bi^{2+} в позиции Pb^{2+} . Замещение позиции иона W^{6+} с $R_i = 0.42\text{\AA}$, тоже имеющей симметрию S_4 , крайне маловероятно.

Все компоненты СТС спектра Bi^{2+} демонстрируют суперсверхтонкую структуру (ССТС) (рис. 3), меняющую свой вид в зависимости от ориентации магнитного поля. Формирование этой структуры возможно за счет взаимодействия либо с ядрами ^{207}Pb ($I = 1/2$, естественная распространенность –

22.1%) из ближайшего свинцового тетраэдра ($R = 4.055\text{\AA}$, полярный угол магнитного поля в кристаллографической системе координат $\theta = 42.2^\circ$), либо с ядрами ^{183}W ($I = 1/2$, естественная распространенность – 14.3%), входящими в окружающий вольфрамовый квадрат с $\theta = 90^\circ$ и $R = 3.852\text{\AA}$. Как видно (рис. 3) симуляция ССТС при $B\|S_4$, учитывающая естественную распространенность изотопов, показала существенно лучшее согласие с экспериментом модели суперсверхтонкого взаимодействия с ядрами ^{207}Pb (эффективный параметр взаимодействия $\approx 0.68\text{mT}$).

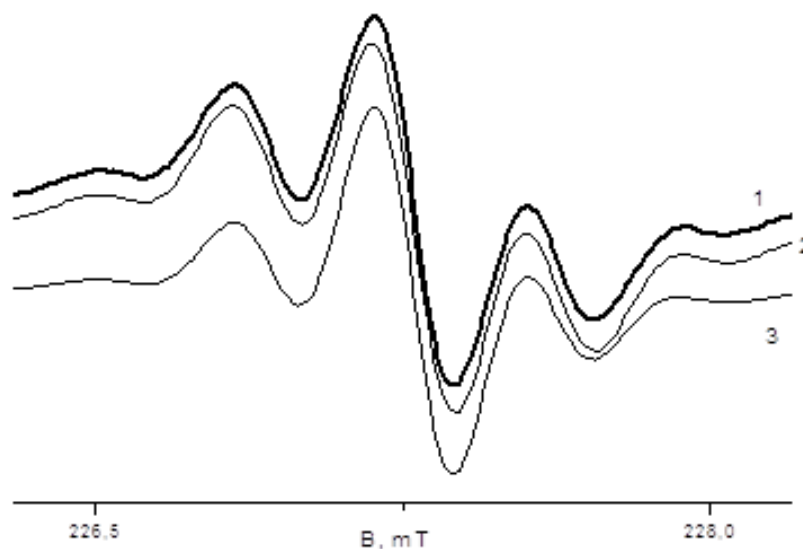


Рис. 3. Суперсверхтонкая структура низкополевой компоненты ЭПР спектра иона Bi^{2+} при $B\|S_4$ и 110K. 1 - эксперимент, 2 – симуляция структуры за счет взаимодействия с четырьмя эквивалентными ядрами свинца, 3 - симуляция структуры за счет взаимодействия с четырьмя эквивалентными ядрами вольфрама

Считая, что ось связи $\text{Bi}^{2+} - ^{207}\text{Pb}$ составляет с S_4 угол $\approx 42^\circ$ и электронно-ядерное взаимодействие в локальной системе координат ($z_{\text{loc}}\|$ оси связи $\text{Bi}^{2+} - ^{207}\text{Pb}$) является аксиальным, а также пренебрегая анизотропией g – фактора, получены следующие параметры ССТВ:

$$|a_{\parallel}| = 0.93(7)\text{mT}, \quad |a_{\perp}| = 0.35(5)\text{mT}. \quad (3)$$

При симуляции видов ССТС естественно считалось, что при $B\|S_4$ четыре ядра свинца эквивалентны ($\theta_{\text{loc}} \approx 42^\circ$), при $\theta = 90^\circ$ имеется две пары эквивалентных ядер ($\theta_{\text{loc}} \approx 48^\circ$ и $\theta_{\text{loc}} \approx 90^\circ$), при

$\theta = 42^\circ$ для одного ядра $\theta_{\text{loc}} \approx 0^\circ$, для второго $\theta_{\text{loc}} \approx 84^\circ$, для двух оставшихся $\theta_{\text{loc}} \approx 123^\circ$. При этом использовалась форма линии, промежуточная между гауссианом и лоренцианом, с шириной $0.2 \div 0.25 \text{mT}$.

Литература

1. S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. Radiat. Meas. 38, 655 (2004).
2. M. Stefan, S.V. Nistor, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. J. Phys.: Cond. Mat. 17, 719 (2005).

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

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

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

Тригональный центр Fe^{3+} ($S=5/2$) в одноосном сегнетоэлектрике $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ был исследован авторами [1], которые пришли к выводу, что он обусловлен отдельным ионом Fe^{3+} , локализованным в позиции Pb7[2], а компенсация избыточного заряда иона железа осуществляется нелокально.

Измеренные нами полярные угловые зависимости резонансных положений двух разрешенных и пяти запрещенных при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ ($\mathbf{B}$ – индукция магнитного поля) переходов тригонального центра Fe^{3+} (уровни энергии при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$ изображены на рис.1), позволили определить параметры спинового гамильтониана (см. таблицу), описывающие спектр при 170К.

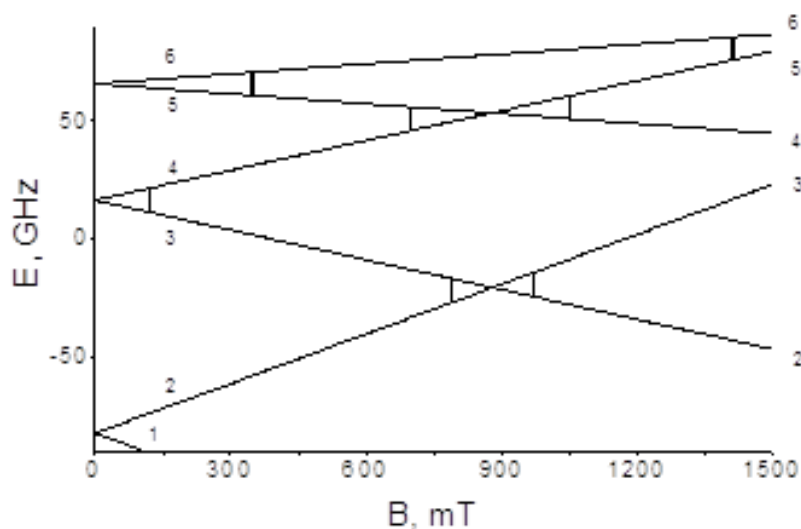


Рис.1. Уровни энергии 1-6 тригонального центра Fe^{3+} при $\mathbf{B} \parallel \mathbf{C}_3$. Вертикальные линии показывают положение переходов, использованных для определения параметров спинового гамильтониана (жирные – разрешенные, слабые – запрещенные, частота 9400 MHz)

При исследовании ориентационной зависимости тригонального

центра было обнаружено, что высокополевым переходом 5-6 отдельного иона Fe^{3+} сопровождается слабыми сигналами-сателлитами (рис. 2.а), расщепляющимися при уходе от $V\|C_3$ в монокристалле на три компоненты. В произвольной ориентации подобные сателлиты имеют место и в окрестности запрещенных при $V\|C_3$ переходов.

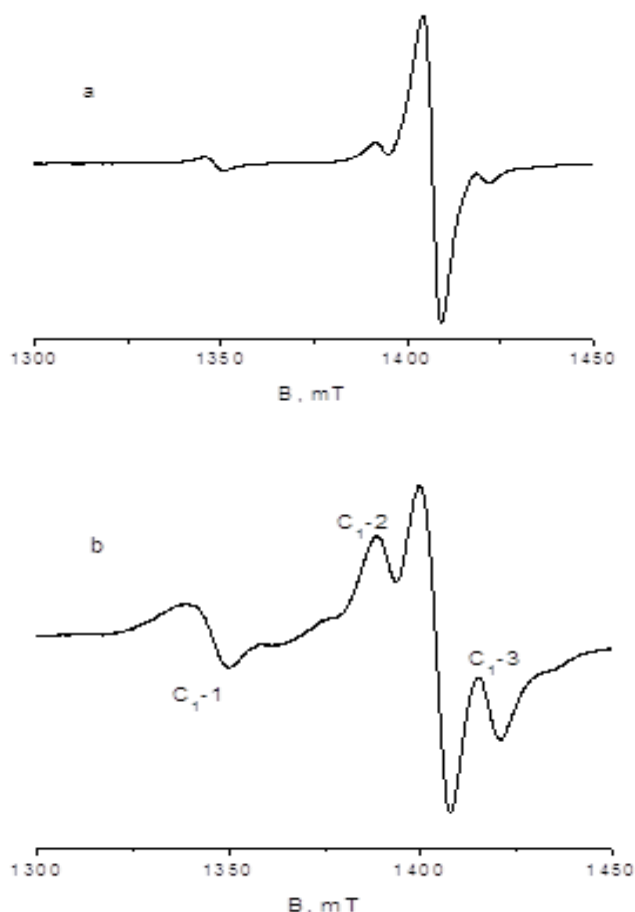


Рис. 2. ЭПР спектр области перехода 5-6 (см. рис. 1) отдельного иона Fe^{3+} при $V\|C_3$ и комнатной температуре: а – до отжига, частота 9829 MHz, б – после отжига, частота 9864 MHz

Несомненно, указанные сателлиты представляют переходы локально компенсированных центров Fe^{3+} , имеющих симметрию C_1 . Тригональный кристалл всегда содержит три структурно эквивалентных центра с симметрией C_1 , переходящих друг в друга при повороте вокруг C_3 на угол 120° .

Отжиг образцов в присутствии ZnCl_2 , увеличивающий концентрацию в кристалле ионов хлора, приводит к

существенному росту интенсивности сателлитов (рис. 2.b); самые интенсивные обозначены C_{1-1} , C_{1-2} , C_{1-3} . Эти сигналы, скорее всего, обусловлены переходами триклинных димеров $Fe^{3+}-Cl^-$, аналогичных дипольным кластерам $Gd^{3+}-Cl^-$, обнаруженным и исследованным в [3-4], где было показано, что ионы хлора располагаются в ближайших к гадолинию каналах структуры германата свинца[2], проходящих вдоль оси C_3 и формируемых треугольниками ионов свинца. Существование центров $Gd^{3+}-Cl^-$ и $Fe^{3+}-Cl^-$ в неотожженных кристаллах объясняется наличием в используемой для выращивания кристаллов шихте неконтролируемой примеси хлоридов.

Ориентационное поведение сателлитов переходов тригонального центра Fe^{3+} было исследовано в плоскостях ZX, ZY и XY на отоженных в хлорной атмосфере образцах. Система координат та же, что и для тригонального центра: $Z||C_3$, X ортогональна грани элементарной ячейки или боковой грани кристалла, имеющего форму шестигранной призмы. Для оценки параметров спиновых гамильтонианов триклинных центров необходимо отнесение наблюдаемых сигналов к переходам девяти обнаруженных центров, поскольку каждый из C_{1-1} , C_{1-2} , C_{1-3} димеров представлен тремя различно ориентированными парамагнитными кластерами. Проблему соотнесения, в первую очередь, помогли решить результаты измерений азимутальной угловой зависимости переходов 3-4 при $B \perp C_3$ (рис. 3).

Как хорошо видно на рис. 3 имеют место три центра, каждый из которых представлен тремя сдвинутыми на 120° синусоидальными зависимостями. Положение сигнала тригонального спектра не зависит от угла φ , его присутствие (из-за большой интенсивности и ширины) не позволяет измерить положения сигналов триклинных центров в полях 620÷670mT. Амплитуда и фаза азимутальных зависимостей в первую очередь определяется величиной параметров b_{22} , c_{22} .

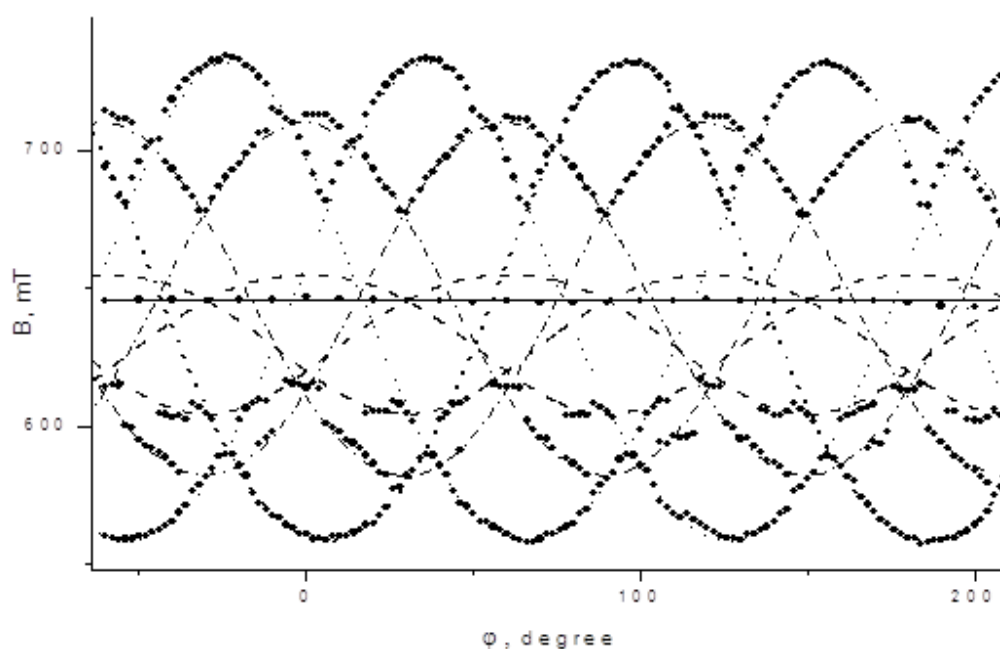


Рис. 3. Азимутальная угловая зависимость переходов 3-4 при $B \perp C_3$ и 170K. Точки – эксперимент, сплошная кривая – расчет для тригонального центра, штриховые – расчет для C_1 -1, пунктир - для C_1 -2, штрих-пунктир - для C_1 -3

Именно эти зависимости позволили связать полярные зависимости, принадлежащие каждому центру, и оценить другие параметры спинового гамильтониана. Окончательные значения параметров трех триклинных центров при $g_{\parallel} = g_{\perp} = 2$, полученные минимизацией среднеквадратичного отклонения экспериментальных и расчетных частот, приведены в таблице. Оказалось, что для описания спектров триклинных центров достаточно параметров только второго ранга.

Таблица. Параметры спинового гамильтониана и среднеквадратичное отклонение S (в МГц) тригонального (C_3) и триклинных центров Fe^{3+} при $T=170K$

	C_3	C_1 -1	C_1 -2	C_1 -3
b_{20}	-	-	-	-
b_{21}		-	210(100)	-
b_{22}		416(18)	1025(12)	1072(13)
c_{21}		-	-	26(100)
c_{22}		15(18)	-	-21(13)
b_{40}	-80(5)			
b_{43}	200(100)			
S	63	68	69	75

Скорее всего, как и в случае димерных комплексов $Gd^{3+}-Cl^-$ [3-4], компенсирующие избыточный заряд Fe^{3+} ионы Cl^- для центров C_1-1 , C_1-2 , C_1-3 локализованы в ближайших междоузлиях канала. Более далекие компенсаторы приводят лишь к уширению наблюдаемых сигналов.

Работа поддержана грантом конкурса молодых ученых УрФУ.

Литература

1. Г.Р. Асатрян, В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.А. Мирзаханян, А.П. Потапов. ФТТ 23, 2463 (1981).
2. Y.J. Iwata. J. Phys. Soc. Jap. 43, 961 (1977).
3. В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ 28, 1916 (1986).
4. В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев. ФТТ 30, 1443 (1988).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭПР И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В АЛМАЗАХ С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

Рахманова М.И., Надолинный В.А., Юрьева О.П.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090
rakhmanova_m@mail.ru*

Введение

В данной работе приведены результаты исследования природных алмазов с низким содержанием примесного азота, причиной которого является наличие в ростовой среде геттеров азота. Особенностью данных кристаллов является вхождение самих атомов геттеров азота в алмазную решетку. Это приводит к образованию ростовых дефектов в виде тесных пар Ti-N в соседних углеродных положениях и в виде расщепленной межузельной конфигурации по $\langle 100 \rangle$, а также дефекта со структурой двойной полувакансии, имеющего в своей структуре атом титана и один атом азота. Предполагается, что дефект со структурой двойной полувакансии образуется при агрегировании примесного азота с титаном в процессе длительного пребывания при высоком давлении и температуре.

Методика эксперимента

Спектры ЭПР снимались на ЭПР спектрометре E-109 фирмы Varian в X и Q диапазонах частот при температурах 77 и 300 К. Спектры ФЛ регистрировались на спектрометре ДФС 24 при температуре 80К и длине возбуждающего света 313 нм. ИК измерения выполнены на FTIR BRUKER AIFS-166 спектрометре в диапазоне длин волн $700\text{-}4000\text{ см}^{-1}$, при комнатной температуре с разрешением 2 см^{-1} и диаметре пучка 30 мкм. В качестве объектов исследования были взяты округлые алмазы и алмазы кубического габитуса из россыпей северо-востока Якутской алмазоносной провинции (154 шт), алмазы из алмазоносного

эклогита (UD-107) трубки «Удачная» [1], а также кристаллы из трубки Юбилейная, предварительно отобранные по наличию желтой люминесценции.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для исследования были отобраны образцы, извлеченные из пироксенового эклогита UD-107, являющегося средой для образования и роста алмазов. При исследовании минеральных включений этих образцов помимо включений минералов близких по составу минералам эклогита в алмазах присутствуют включения высококремниевых слюд [1]. Одной из особенностей их состава является высокое содержание окиси титана (до 10 весовых %). Данные по химическому составу включений в алмазах приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Анализ включений кристаллов алмаза, извлеченных из эклогита

Sample	SiO ₂ %	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Cr ₂ O ₃ %	MnO %	FeO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Total %
107Z1	45.95	8.92	8.90	0.06	0.00	3.37	16.64	0.01	0.04	10.24	94.14
107Z11	44.19	7.84	9.92	0.05	0.01	4.18	18.53	0.03	0.23	9.37	94.35
107Z14	45.52	9.18	9.65	0.01	0.01	3.55	15.09	0.02	0.04	9.51	92.58
107Z9	42.52	6.74	9.69	0.10	0.02	1.81	21.33	0.02	0.42	8.91	91.55
107Z29	46.11	9.16	8.81	0.03	0.03	3.83	16.48	0.03	0.02	9.24	93.73
1151	42.22	7.00	9.86	0.03	0.02	4.43	21.89	0.12	0.44	9.10	95.11
133	47.7.9	9.64	9.89	0.03	0.00	3.76	15.07	0.06	0.02	10.11	96.38
133B	46.40	9.58	9.69	0.06	0.00	3.76	15.92	0.05	0.04	10.07	95.58

Исследование ИК спектров данной серии кристаллов показало, что в случае алмазов с преимущественным желтым свечением, в спектре ФЛ которых наблюдаются интенсивные системы S1 и особенно 440.3 нм. ИК спектр имеет вид, отличный от большинства спектров природного алмаза. Для него характерно появление полос в области 1050, 1140, 1240, 1274,

1358, 1434 cm^{-1} (Рис.1а). Аналогичную форму ИК спектра имеют остальные кристаллы алмаза из этого ксенолита после вычитания ИК спектров А, В1, N^+ азотных центров (Рис.1б).

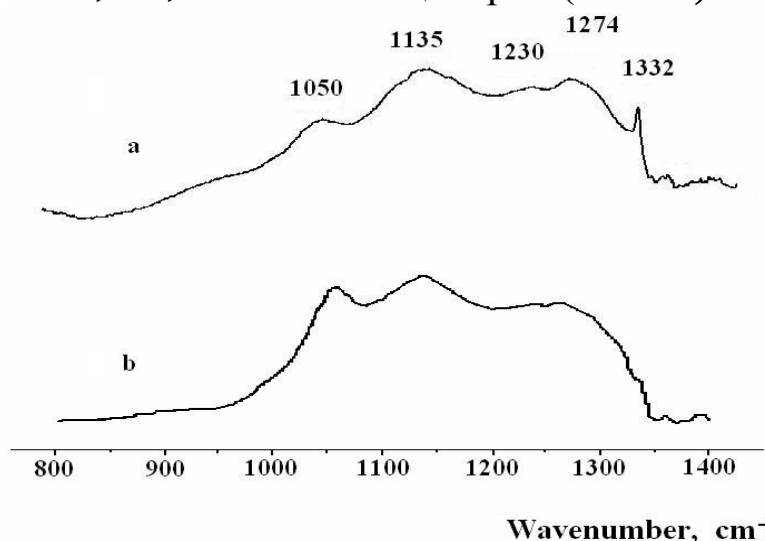


Рис.1. ИК спектры алмазов с желтым свечением: а) с индивидуальными системами ОК1/S1, N3/440.3 нм в ФЛ; б) кристалла алмаза с низким содержанием азота после вычитания А, В1, N^+ форм азота

В спектрах отдельных образцов была замечена линия 1344 cm^{-1} , связанная с проявлением дисперсного азота в алмазах типа Ib. Полоса 1050 cm^{-1} была зарегистрирована ранее в спектрах синтетических алмазов, выращенных в присутствии Ti в качестве геттера азота [2].

Данные ИК поглощения по концентрации примесного азота в В1, А и N^+ форме совместно с данными ЭПР спектроскопии по содержанию азота в дисперсной форме (центр Р1) и центров ОК1 и N3 (ЭПР аналоги центров S1 и 440.3 нм) позволили исследовать зависимость последних от общего содержания примеси азота в натуральных алмазах.

Из представленной на рис.2. зависимости следует, что максимальная концентрация центров ОК1 и N3 наблюдается при содержании концентрации азота до 10 ppm. Дальнейшее увеличение концентрации азота до 50 ppm и больше приводит к снижению содержания центров вплоть до их полного исчезновения.

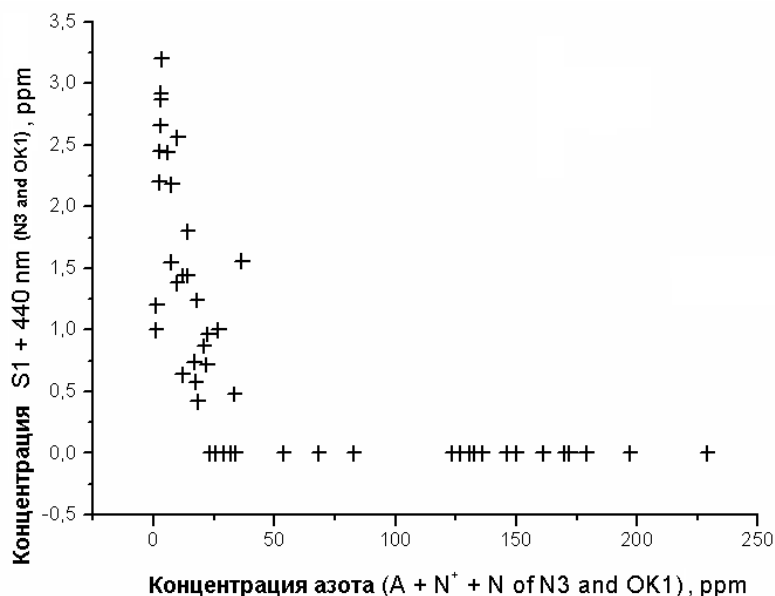


Рис.2. Зависимость интенсивности ИК центров ОК1/S1 + N3/440 от их содержания, определенных из ЭПР измерений

Такая зависимость характерна для природных кристаллов, выросших при вариации концентрации геттера азота в ростовой среде. В работе [3] показано, что центры ОК1 и N3 имеют оптические аналоги в люминесценции (S1 и 440.3 нм). БФЛ 440.3 нм имеет фононную структуру (Рис.3) с энергией фонона 53 meV.

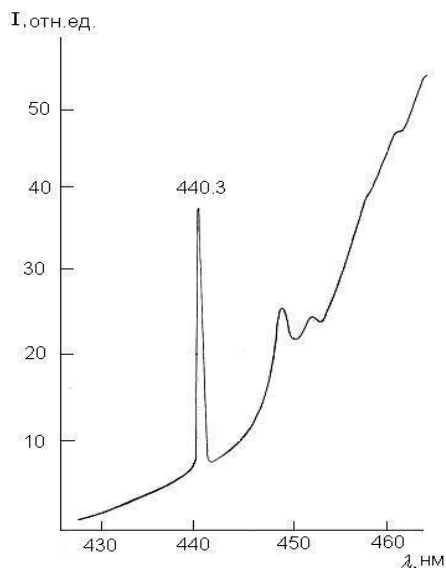


Рис.3. Спектр ФЛ системы 440.3 нм

Используя выражение для расчета квазилокальных колебаний примесного атома в решетке алмаза [4]:

$$\hbar\omega_{QL} = \hbar\omega_D [MC/3(M - MC)]^{1/2}, \quad (1)$$

где $\hbar\omega_D = 150 \text{ meV}$ является Дебаевской энергией алмазной решетки, проводился расчет массы тяжелого атома в структуре дефекта. Подставив значение энергии фонона для БФЛ 440.3 нм находим значение массы тяжелого атома в структуре центра N3 $M_i = 46$, которое близко к массе атома титана $M_{Ti} = 48$. Этот экспериментальный факт является дополнительным подтверждением участия атома титана в структуре центра 440.3 нм /N3.

Среди исследуемых кристаллов трубки «Юбилейная» удалось выбрать алмаз, для которого при отжиге 600°C в темновых условиях полностью исчезает спектр ЭПР от центра ОК1/S1. Спектр ЭПР ОК1/S1 полностью восстанавливается после облучения УФ светом. Это позволило проанализировать сверхтонкую структуру от магнитных изотопов титана (^{47}Ti и ^{49}Ti) центра N3/440.3 нм, которая маскировалась спектром ОК1/S1. На Рис.4 приведена СТС от титана для ориентации $H \parallel [100]$.

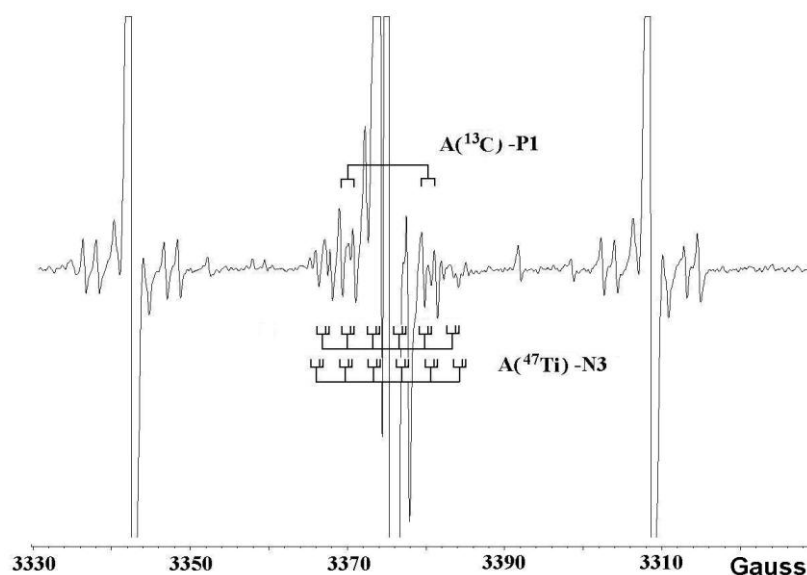


Рис.4. Сверхтонкая структура от изотопов титана ^{47}Ti , ^{49}Ti для центра N3 при $H \parallel [100]$

Анализ спектров ЭПР для трех ориентаций ($[100]$, $[011]$ и $[111]$) от титана показал, что спутники вокруг основных линий СТВ от атома азота обусловлены СТВ от изотопов титана ^{47}Ti и ^{49}Ti $\{I(^{47}\text{Ti})=5/2, I(^{49}\text{Ti})=7/2\}$ с константами СТС: $A_{\parallel} = 3.4 \text{ Гс}$, $A_{\perp} = 2.6 \text{ Гс}$. Причем, анализ соотношения интенсивностей спутников к

основным линиям спектра N3/440.3 нм соответствует соотношению магнитных и немагнитных изотопов титана.

При исследовании серии кристаллов из ксенолита и ряда кристаллов из разных трубок Якутии для кристаллов, содержащих одновременно азотно-титановые центры ОК1/S1 и N3/440.3 нм в спектрах ЭПР обнаружен новый центр со сверхтонкой структурой от одного атома азота (NU1). Анализ угловой зависимости спектра показал, что центр имеет симметрию C_2V и описывается спин-гамильтонианом:

$$H = \hat{g}\beta H\hat{S} + A\hat{S}I, \quad (2)$$

где $S=1/2$, $I=1$, $A_{xx}(N) = 22.5$ G, $A_{yy}(N) = 19.5$ G, $A_{zz}(N) = 20.55$ G, $g_{xx} = 2.0043$, $g_{yy} = 2.0032$, $g_{zz} = 2.0020$. Причем, главные значения g - фактора и тензора СТВ совпадают и направлены по осям $\langle 100 \rangle$, $\langle 011 \rangle$ и $\langle 01\bar{1} \rangle$ соответственно. Такая симметрия центра с выделенными осями четвертого и второго порядка соответствуют структуре расщепленной по $\langle 100 \rangle$ межузельной конфигурации. Причем, одним из атомов в структуре такого расщепленного межузлия является атом азота. В этом случае для объяснения спинового состояния с $S=1/2$ необходимо, чтобы второй атом в структуре расщепленного межузлия имел на внешней электронной оболочке четыре электрона и не имел магнитного ядерного момента. Одним из кандидатов на это мог бы быть углерод. Но такой центр уже известен для алмаза и имеет совершенно другие g - фактора и константы СТС на азоте [5]. Учитывая, что этот центр наблюдается только в титан-содержащих алмазах, можно предположить, что вторым атомом в структуре расщепленного межузлия является атом титана. Исследования оптических спектров показали, что в люминесценции этот центр проявляется БФЛ 485 нм (Рис.5). Причем, энергия фонона для этого спектра составляет 42 meV. В случае расщепленного межузлия атом углерода замещается на два атома. В нашем случае это атом азота и неизвестный второй атом $M = (M_i + M_x)$. Используя выражение (1) найдена масса второго атома в структуре расщепленного межузлия $M_i = 49$, которая близка к массе атома титана $MTi = 48$.

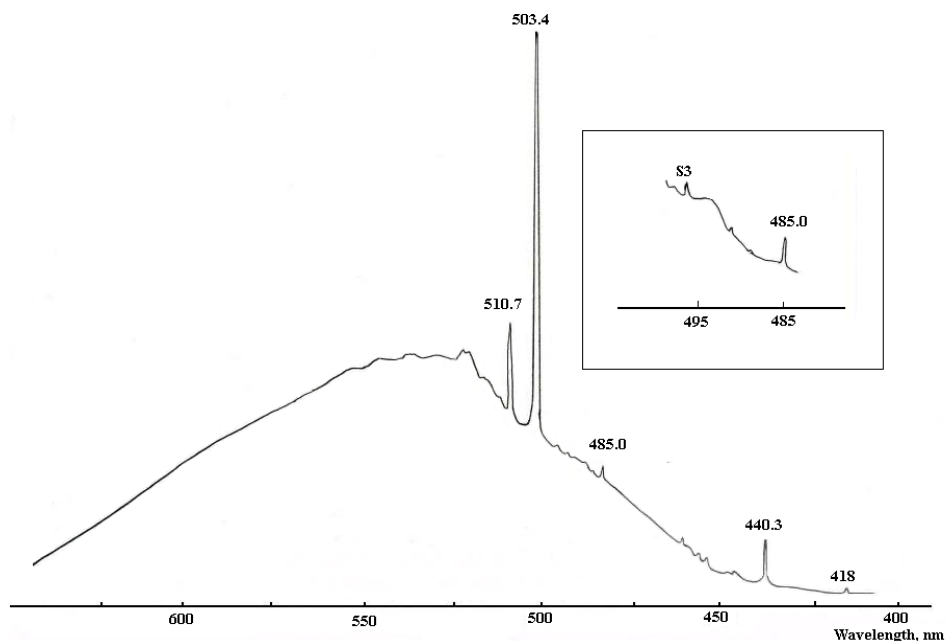


Рис.5. Спектр ФЛ кристалла с системой 485 нм

Исследуемые кристаллы из ксенолита имели сложную морфологию. Характерными азотными центрами для этой серии кристаллов являлись центры ОК1/S1, N3/440.3 нм, донорный азот и в ряде кристаллов центр NU1/485 нм. Ранее проведенные нами эксперименты по отжигу таких кристаллов при высоком давлении и температуре показали, что азотно – титановые центры стабильны и не преобразуются один в другой. Поэтому были проведены исследования кубоидов из россыпей и кимберлитовых трубок Якутии. Оказалось, что для кристаллов из этой серии из азотно-титановых центров наблюдаются спектры ЭПР и люминесценции только для центра ОК1/S1.

В случаях когда центр ОК1/S1 наблюдается в кристаллах алмаза, имеющих форму кубооктаэдров, то всегда он сопровождается другим титан-содержащим центром N3/440.3 нм. И только в ряде случаев среди этих кристаллов встречаются кристаллы, содержащие все три титан-содержащих центра. С другой стороны, при отсутствии центра N3/440.3 нм в спектрах ЭПР и люминесценции никогда не наблюдался центр NU1/485 нм в виде тесной азот-титановой пары с структуре расщепленного по $\langle 100 \rangle$ межузлия. Эти кристаллы, как правило, имели форму кубов.

Выводы

Комплексные исследования нескольких серий кристаллов алмаза с низким содержанием примесного азота из россыпей и киберлитовых трубок Якутии позволили обнаружить три типа азотно-титановых центра, которые проявляются в спектрах ЭПР и люминесценции. Установлено, что азотно-титановые центры в виде тесной пары атомов в соседних замещающих позициях (N3/440.3 нм) и в структуре расщепленного по [100] межузлия (NU1/485 нм) не наблюдаются в кубических кристаллах и для них характерен только центр OK1/S1 со структурой двойной полувакансии. Для кубооктаэдров наблюдаются все три типа азотно-титановых центров. Предполагается, что такие особенности дефектообразования связаны с особенностями вхождения примесей азота и титана в разные сектора роста кристаллов и с особенностями их агрегирования при высоких давлениях и температурах.

Литература

1. Shatsky V.S., Ragozin A.L., Zedgenizov D.A., Mityukhin S.I. Evidence for multistage evolution in a xenolith of diamond-bearing eclogite from the Udachnaya kimberlite pipe // *Lithos*, 2008, v. 105, p. 289-300.
2. Малоголовец В.Г. и др. ДАН УССР, сер. А, 1979, №5, С. 366-370.
3. V.A. Nadolinny, O.P. Yuryeva, A.I. Chepurov, V.S. Shatsky// *Appl. Magn. Reson.* – 2009 – v. **36**, - P.109 -113.
4. A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond*. Springer Verlag, 2001, PP. 461.
5. S. Felton, B.L. Cann, A.M. Edmonds et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009 – v. 21. N36 - P. 364212 (8 pp).

ЭПР ОСНОВНОГО И ТЕРМИЧЕСКИ ЗАСЕЛЕННОГО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ ИОНОВ Er^{3+} В ГРАНАТАХ $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$

Асатрян Г.Р., Храмцов В.А., Крамущенко Д.Д.,
Рябочкина П.А.¹, Ушаков С.Н.²

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

¹ *Мордовский гос. Университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия*

² *ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

В настоящей работе исследованы спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) ионов Er^{3+} в монокристалле кальций-ниобий-галлиевого граната $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$ (КНГГ). Измерения спектров проводились на стандартном радиоспектрометре фирмы JEOL 3-см диапазона в температурном интервале 4 – 40К. Исследованный нами образец, активированный эрбием с концентрацией 0.1 at.%, был предварительно ориентирован рентгеновскими методами и вырезан по кристаллографическим плоскостям (110) и (001).

Впервые ионы Er^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ методом ЭПР обнаружены в работе [1], а авторами [2] были зарегистрированы спектры ЭПР ионов эрбия в YAG, как от основного (Er_0^{3+}), так и термически заселенного первого возбужденного состояния (Er_1^{3+}).

Измерения проводились нами при вращении внешнего магнитного поля в кристаллографической плоскости (110) решетки граната КНГГ. Спектр ЭПР монокристалла $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$, активированного ионами эрбия состоит из ряда линий поглощения. Линии ЭПР проявляют резкую зависимость их интегральных интенсивностей от температуры, наблюдается также наложение отдельных компонент, что затрудняет их подробное исследование. На рис. 1 показаны спектры ЭПР, зарегистрированные при различных температурах и ориентации внешнего магнитного поля $\mathbf{B} \parallel [001]$.

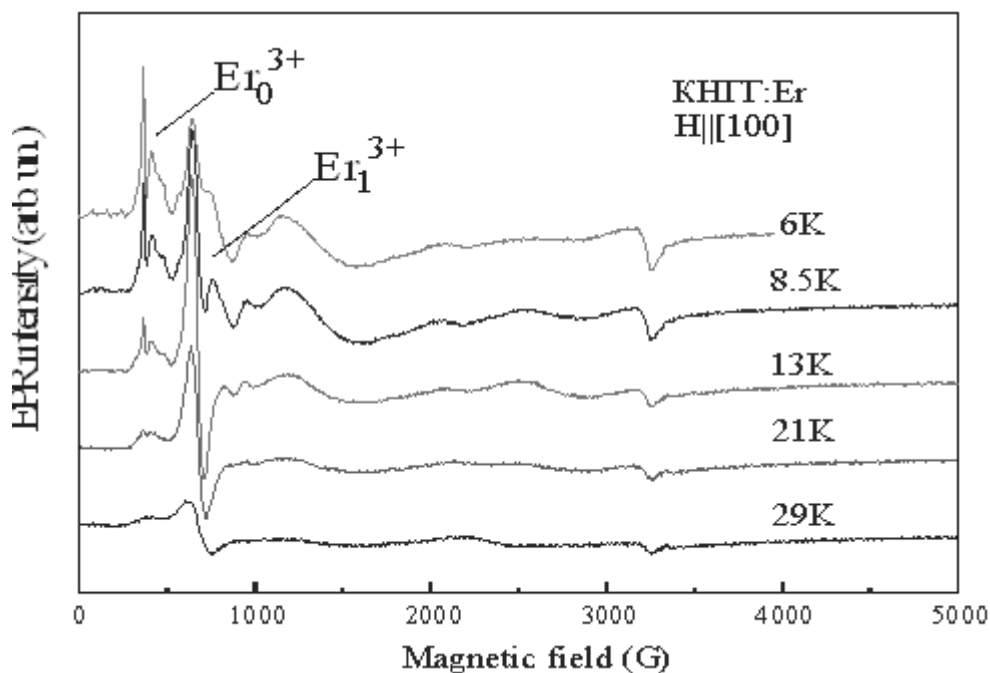


Рис. 1. Температурные зависимости спектров ЭПР ионов Er^{3+} (Er_0^{3+} и Er_1^{3+}) в КНГГ в кристаллографической плоскости (110) при ориентации $\mathbf{B} \parallel [001]$

Из ряда наблюдаемых линий, при различных температурах и ориентациях, можно выделить два сигнала, которые можно однозначно приписать к ионам Er^{3+} на основании четко наблюдаемой магнитной сверхтонкой структуры (СТС). Зарегистрированные две линии ЭПР проявляют обратную температурную зависимость. Если линия Er_1^{3+} растет при повышении температуры по интегральной интенсивности, то линия Er_0^{3+} при этом убывает. Эта зависимость носит экспоненциальный характер. Таким образом можно утверждать, что в кальций-ниобий-галлиевом гранате наряду со спектром ЭПР ионов Er^{3+} в основном состоянии Er_0^{3+} , наблюдается линия ЭПР от термически возбужденного следующего штарковского уровня Er_1^{3+} . По оценкам из отношения интегральных интенсивностей линий Er_0^{3+} и Er_1^{3+} , энергия первого возбужденного состояния эрбия в КНГГ отстоит примерно на $20 \div 30 \text{ см}^{-1}$. Следует отметить, что основное состояние для Er^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ является возбужденным для $\text{Ca}_3(\text{NbGa})_5\text{O}_{12}$, так же как для $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. Таким образом, данные ЭПР показывают, что два нижних дублета иона Er^{3+} при переходе от кристалла YAG к КНГГ меняются местами. Весьма примечательным фактом в настоящей

работе является четкое наблюдение сверхтонкой структуры спектра ЭПР как от основного, так и возбужденного состояния эрбия.

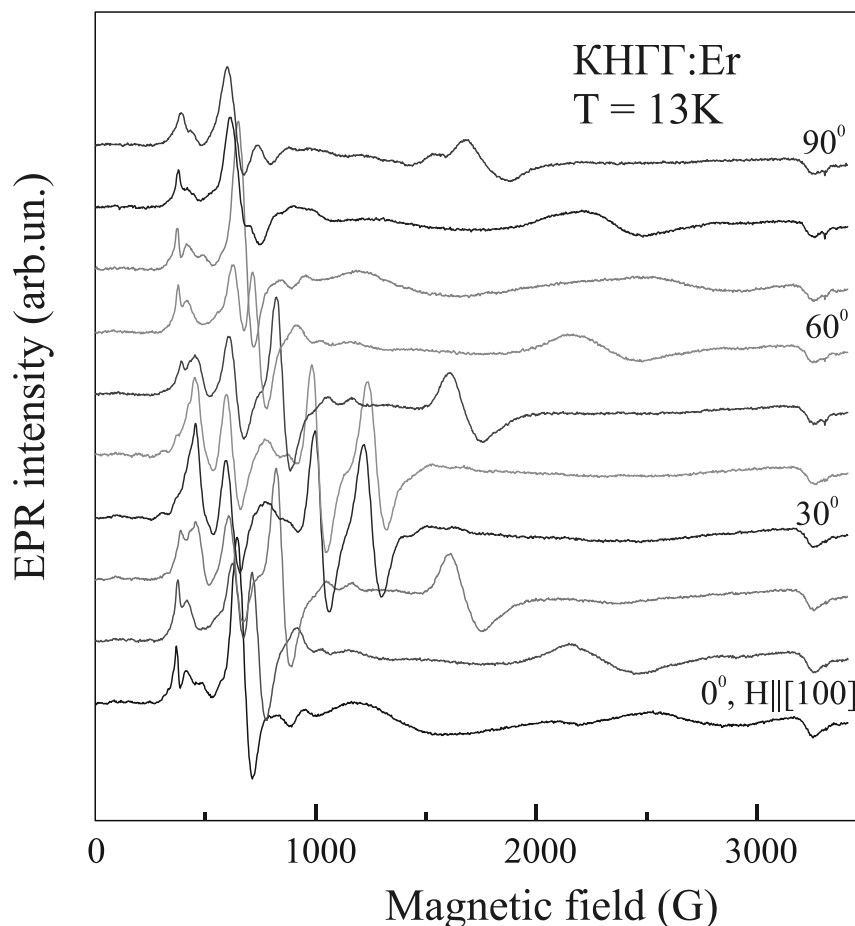


Рис. 2 Ориентационные зависимости спектров ЭПР ионов Er^{3+} в кальций-ниобий-галлиевом гранате при $T = 13\text{K}$

В спектрах обоих состояний ионов Er^{3+} (Er_0^{3+} и Er_1^{3+}), наблюдаются интенсивная линия ЭПР от четных изотопов эрбия (ядерный спин $I = 0$, распространенность 77%) и наложенная на нее группа линий малой интенсивности, каждая из которых состоит из восьми линий от изотопа ^{167}Er ($I = 7/2$, 23%). Соотношение интенсивностей компонент СТС и интенсивной линии соответствует естественной распространенности изотопов эрбия.

Известно [3], что ионы Er^{3+} , как и большинство редкоземельных элементов в КНГГ, замещают ионы Ca^{2+} в додекаэдрических положениях (c – узлы). Ионы Nb^{5+}

расположены в основном в октаэдрических a – узлах, а ионы Ga^{3+} в тетраэдрических d – узлах решетки. При этом компенсация заряда осуществляется катионными вакансиями, располагающимися с одинаковой вероятностью как в a – узлах, так и в d – узлах. Это приводит к разупорядочению структуры КНГГ из-за различных вариантов расположения структурных элементов во всех типах узлов кристаллической решетки. Согласно экспериментальным ориентационным зависимостям резонансных магнитных полей, а также характерным для эрбия в YAG и YGG значениям g – факторов наблюдаемые линии ЭПР Er_0^{3+} и Er_1^{3+} приписаны нами таким ионам эрбия, находящимся в неискаженных додекаэдрических узлах (симметрия D_2) решетки КНГГ, рядом с которыми не локализован какой-либо дефект, компенсирующий заряд.

Подробное изучение различных типов центров Er^{3+} , возникающих при разупорядочении ближайшего окружения c – узла из-за зарядовой компенсации и нарушения, вследствие этого, симметрии ближайшего окружения требует дальнейших более детальных исследований.

Авторы выражают благодарность Н.А. Еськову за предоставленные монокристаллы для исследований.

Работа была поддержана Министерством образования и науки России по ГК 14.740.11.0048, ГК 16.513.12.3007, Программой Российской академии наук: «Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника», а также грантом РФФИ № 09-02-01409.

Литература

1. M. Ball, G. Garton, M. J. M. Leask, D. Ryan and W.P. Wolf. Journal of Applied Physics, 1961, Suppl. to v. 32, No. 3, p. 267S.
2. Г.Р. Асатрян, П.Г. Баранов, В.И. Жеков, Т.М. Мурина, А.М. Прохоров, В.А. Храмцов. ФТТ, 1991, т.33, в.3, с.976.
3. Ю.К. Воронько, Н.А. Еськов, С.В. Королев, А.А. Соболев, С.Н. Ушаков. Неорганические материалы, 1994, т. 30, №1, с. 104.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Y_3Al_5O_{12}$, АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ЦЕРИЯ, МЕТОДОМ ЭПР

Асатрян Г.Р., Крамущенко Д.Д., Гомзин Ю.В.¹, Дронов В.М.¹

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

¹ Кафедра “Прикладная физика”, СПбГУСЭ, г. Санкт-Петербург

В монокристаллах $Y_3Al_5O_{12}$ ионы Ce^{3+} , как и большинство редкоземельных ионов замещают ионы Y^{3+} . В этой позиции иттрий координирован восемью ионами O^{2-} с локальной симметрией D_2 (додекаэдрические c -узлы). Парамагнитный ион, локализованный в c -узлах, имеет 6 магнитно-неэквивалентных положений, с локальными магнитными осями x вдоль одного из направлений $[001]$, а оси y и z совпадают с кристаллографическими направлениями типа $[110]$. При вращении внешнего магнитного поля $\mathbf{B}$ в плоскости (110) картина упрощается тем, что в спектре ЭПР иона в c -узлах, из-за попарной эквивалентности, вместо 6 наблюдаются только 4 линии. Эти линии затем сливаются в 2 сигнала при $\mathbf{B} \parallel [001]$ и $\mathbf{B} \parallel [111]$ и в 3 сигнала при ориентации $\mathbf{B} \parallel [110]$. ЭПР ионов Ce^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате впервые зарегистрированы в работах [1, 2]. На рис. 1 а) и б) приведены ориентационные зависимости резонансных магнитных полей иона Ce^{3+} , соответствующие положениям линий при вращении кристалла в плоскостях (110) и (100) . Эти ориентационные зависимости хорошо описываются спиновым гамильтонианом ромбической симметрии. Из экспериментальных ориентационных зависимостей спектров ЭПР нами получены следующие значения параметров g -тензора: $g_x = 2.74 \pm 0.05$, $g_y = 1.87 \pm 0.05$ и $g_z = 0.91 \pm 0.05$, совпадающие с данными работы [1].

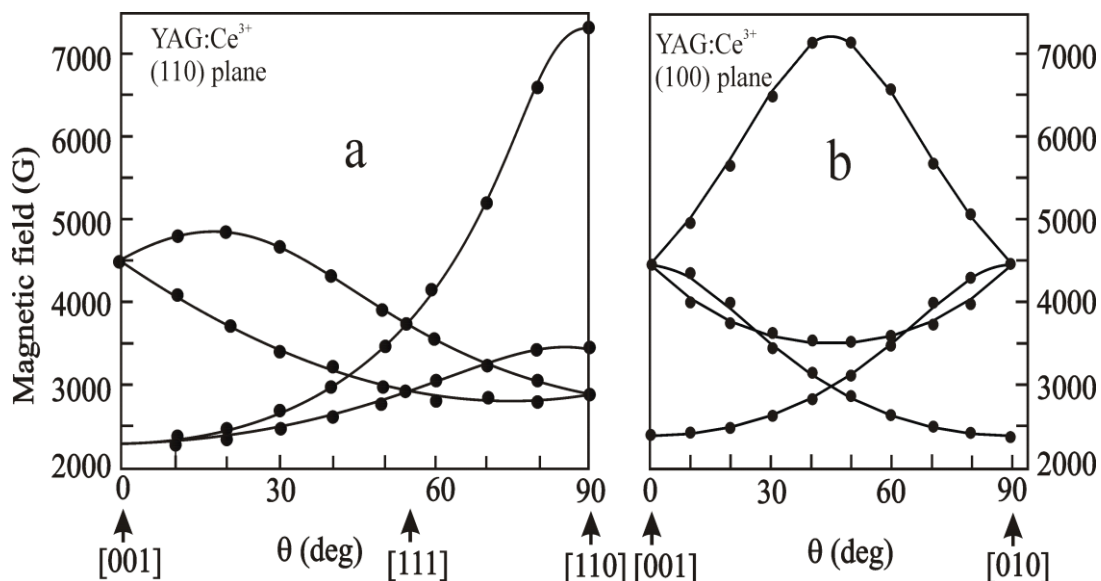


Рис. 1. Угловые зависимости резонансных магнитных полей спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в иттрий-алюминиевом гранате: а) в плоскости (110) и б) - (100) при $T = 4.2\text{K}$

В монокристаллах $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ в X-диапазоне и при низких температурах наряду с обычными спектрами нами обнаружен ряд новых линий меньшей интенсивности, примерно на 2 – 3 порядка. Линии малой интенсивности сгруппированы вокруг интенсивных линий и также приписаны нами к ионам Ce^{3+} на основании подобных ориентационных, температурных зависимостей и средних значений g -факторов. На рис. 2 приведен фрагмент спектра ЭПР, наблюдавшийся в низких магнитных полях в кристалле $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ в ориентации $\mathbf{B} \parallel [001]$ и при $T=4.2\text{K}$. Видна интенсивная и линии малой интенсивности, которые по интенсивностям можно разделить, по крайней мере, на две группы А и В (рис. 2). Природный церий, имеет только два четных изотопа ^{140}Ce и ^{142}Ce с ядерным спиновым моментом $I = 0$. Интенсивная линия на рис. 2 обусловлена именно этими изотопами церия. Из-за отсутствия нечетных изотопов с $I \neq 0$ в спектрах ЭПР иона Ce^{3+} не наблюдается сверхтонкая структура. Поэтому зарегистрированные линии малой интенсивности могут быть обусловлены такими ионами церия, локализованными в тех же s -узлах, в ближайшем окружении которых есть нарушения регулярности кристаллической решетки. На рис. 3 показаны угловые зависимости всех линий ЭПР иона Ce^{3+} в увеличенном масштабе магнитных полей.

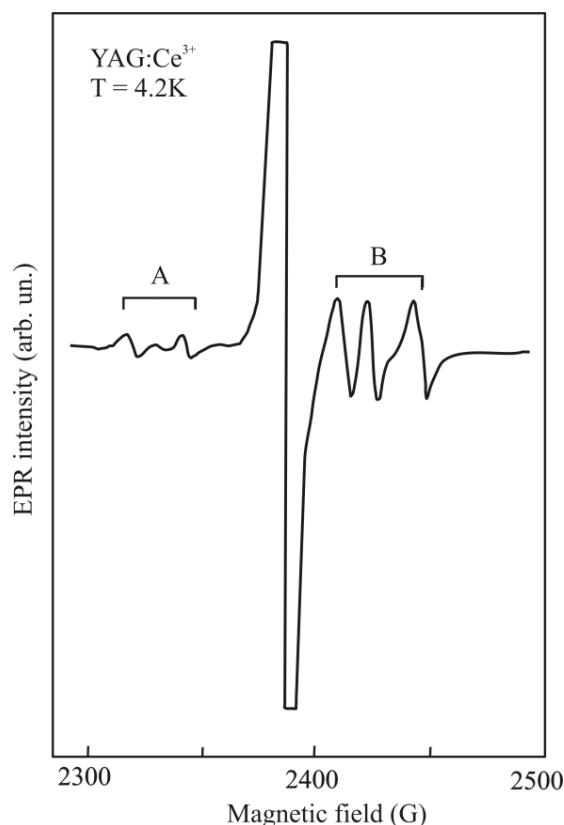


Рис. 2. Спектр ЭПР ионов Ce^{3+} в монокристаллах иттрий-алюминиевого граната при $\mathbf{B} \parallel [001]$ и $\nu = 9.23 \text{ ГГц}$

В $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ стехиометрического состава такими нарушениями могут быть несвойственные замещения ионами Y^{3+} ионов Al^{3+} в октаэдрических узлах, так называемые “антисайт” дефекты. О возможности таких замещений в пределах 1 – 1.5% в процессе высокотемпературного выращивания кристаллов сообщалось в работе [3]. О замещении ионов Y^{3+} ионами Al^{3+} в додекаэдрических узлах решетки не имеется данных, тем не менее, по нашему мнению возможны также такие замещения. Из-за отличия ионных радиусов ($R_{\text{Al}^{3+}} = 0.53 \text{ \AA}$, $R_{\text{Y}^{3+}} = 1.02 \text{ \AA}$), это приведет к изменению межатомных расстояний. В результате будут смещаться ионы кислорода, одновременно входящие в состав окружения Ce^{3+} и искаженного узла (Y^{3+} или Al^{3+}). Это приведет к образованию неодинаковых кристаллических полей для тех ионов церия, в катионном окружении которых образовался такой дефектный узел.

В ближайшем катионном окружении ионов Y^{3+} , замещаемых ионами Ce^{3+} , в кристаллической решетке $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

находится четыре октаэдрических иона Al^{3+} на расстояниях $3.36\text{\AA}$, образующих тетраэдр.

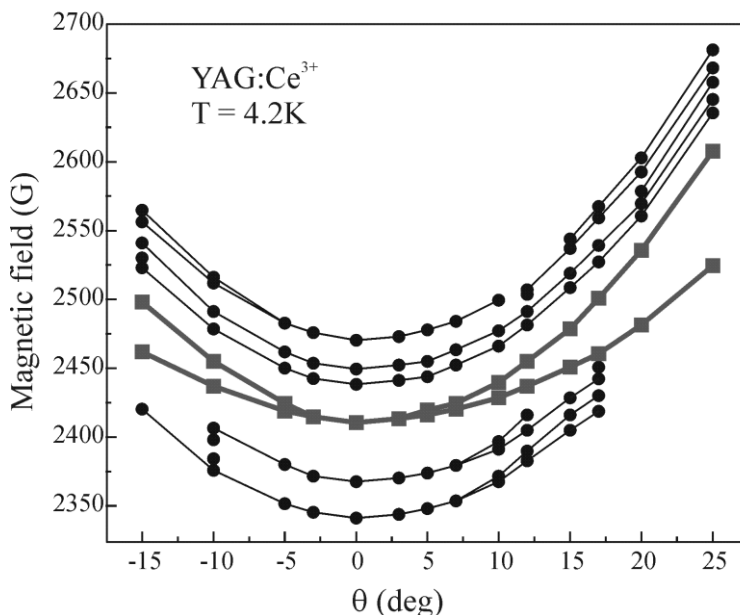


Рис.3 Подробные угловые зависимости резонансных магнитных полей центров церия в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ вблизи $\theta = 0^\circ$, $[001]$. Жирные линии принадлежат обычным центрам Ce^{3+} в YAG

Имеется также два тетраэдрически координированных иона Al^{3+} на расстояниях $3.00\text{\AA}$, расположенных на направлениях $[001]$ кристалла. Ближайшее иттриевое окружение иттрия также образует тетраэдр из ионов Y^{3+} с вершинами, удаленными от центра (Y^{3+} или Ce^{3+}) на расстояния $3.68\text{\AA}$. Таким образом, число и тип образованных дополнительных центров церия будут зависеть от того, какой из ближайших узлов Ce^{3+} замещен. Очевидно, что при замещениях $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ или $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$ искажения ближайшего окружения Ce^{3+} будут отличаться, сжатием и разжатием соответственно. При этом будут отличаться также параметры спектров ЭПР в том или другом случае. По видимому, спектры А и В обусловлены именно таким изменением окружения парамагнитного центра Ce^{3+} . Как показывает предварительный анализ, спектр А соответствует замещениям $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Y}^{3+}$, а замещениям $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ соответствует спектр В. Концентрация центров $\text{Ce}^{3+}_{\text{Al} \rightarrow \text{Y}}$ значительно меньше центров $\text{Ce}^{3+}_{\text{Y} \rightarrow \text{Al}}$. Возможно по этой причине авторами [3] сообщалось только о замещении $\text{Y}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ в октаэдрических

узлах граната. Отметим, что при искажении ближайшего окружения парамагнитного центра Ce^{3+} , изменении значений g-факторов, тем не менее, направление оси z остается неизменным. Это видно из рис. 3, где приведены подробные угловые зависимости спектров ЭПР как основных, так и дополнительных парамагнитных центров ионов Ce^{3+} в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

Работа была поддержана Министерством образования и науки России по контрактам № 14.740.111.0048 и № 16.513.12.3007; программами Российской академии наук "Спиновые явления в твердотельных наноструктурах и спинтроника", "Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов" и грантами РФФИ.

Литература

1. H.R. Lewis. J. Appl. Phys., 1966, v.37, N 2, p.739-741.
2. R.L. White, T.G. Philips and R.A. Lefever. J. Appl. Phys. 1967, v. 38, N 1, p. 408-409.
3. S. Geller, G.P. Espinoza, L.D. Fullmer, P.B. Grandall. Mater. Res. Bull. V. 7, 1219 (1972).

ШИРОКОПОЛОСНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ ПАРНЫХ ЦЕНТРОВ ЖЕЛЕЗА В КРИСТАЛЛЕ КОРУНДА

Шакуров Г.С., Мигачев С.А.

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

Парные центры Fe^{3+} в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ исследовались ранее методом ЭПР в X- и Q-диапазонах в широком температурном интервале [1,2]. При этом в работе [1] был идентифицирован димер расположенный вдоль оси третьего порядка. Полученные спектры ЭПР совпали с расчетными при условии антиферромагнитного обмена с константой изотропного обменного взаимодействия $J=250$ (50) см^{-1} . В работе [2] авторы рассмотрели кроме «осевой» пары ближайших соседей пару следующих ионов, а также димеры расположенные под углом к оси третьего порядка. Были получены спектральные параметры и построены системы энергетических уровней в нулевом магнитном поле для всех типов пар. Хотя характер обмена для ближайших ионов вдоль оси третьего порядка был установлен также антиферромагнитным, константа изотропного обмена, полученная в ходе расчетов, оказалась равной $J=1.4$ (0.3) см^{-1} . Принципиальным моментом проведенных ранее исследований являлось частичное наложение спектров ЭПР парных центров и спектров одиночного иона Fe^{3+} , причем линии пар имели существенно меньшую интенсивность, что ограничило возможность их изучения. Таким образом, имеющиеся данные пока неполны и противоречивы. Нами предприняты исследования парных центров методом широкополосной ЭПР-спектроскопии в диапазоне частот 36-850 ГГц (1.2-28.3 см^{-1}), в магнитных полях до 1 Т при температуре 4.2 К. Это позволило наблюдать спектры ЭПР пар независимо от спектров одиночного иона. Кроме того, в кристалле зарегистрированы спектры ЭПР одиночных ионов Fe^{3+} и ионов Fe^{2+} . Наблюдался также ион V^{3+} вошедший в качестве неконтролируемой примеси. Кристалл, использовавшийся ранее в оптических

измерениях, представлял собой цилиндр диаметром 5 мм и высотой 30 мм. Тригональная ось располагалась перпендикулярно образующей цилиндра. Полированные торцы цилиндра были близки к плоскости (100) с отклонением 8 град. Вращение кристалла проводилось в плоскости торцов. В диапазоне 36-850 ГГц в нулевом магнитном поле наблюдалось около 20 электронных переходов предположительно связанных с парными центрами железа. Пример спектра ЭПР измеренный на частоте 240 ГГц приведен на рис.1.

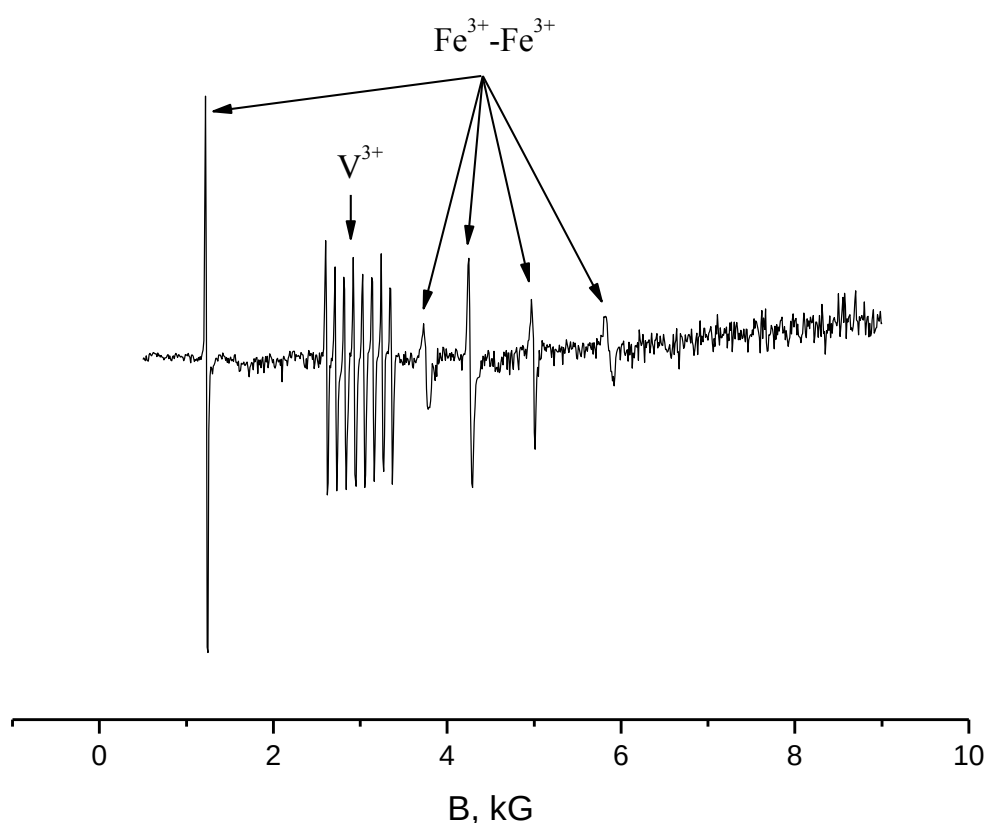


Рис.1 Спектр ЭПР $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Fe}$ в произвольной ориентации. Частота 240 ГГц

Наблюдаемые линии ЭПР можно разбить на три группы в зависимости от числа наблюдаемых магнитно-неэквивалентных позиций при вращении кристалла в магнитном поле. В первую группу входят линии имеющую магнитную кратность равную

$K_M=1$. Из свойств симметрии (точечная группа C_3) следует, что данные линии принадлежат парам, расположенным вдоль оси третьего порядка. Во вторую группу мы относим линии имеющую магнитную кратность $K_M=3$. Такой магнитной кратностью могут обладать пары с симметрией C_1 и C_2 , составляющие с осью C_3 углы 80.1 и 58.3 град. соответственно. К третьей группе относятся спектры ЭПР имеющие магнитную кратность $K_M=6$, симметрию C_1 и парную ось, наклоненную на угол 51.7 град. к оси третьего порядка [2]. Следуя ранним публикациям [1,2], при анализе полученных спектров мы также предполагали, что константа изотропного обмена существенно превышает все другие члены в гамильтониане. В первой группе наблюдалось три электронных возбужденных состояния, каждое из которых в магнитном поле расщепляется на дублет с g-фактором близким к двойке. Величины расщеплений в нулевом поле и значения g-факторов дают возможность сделать вывод, что наблюдаемые линии принадлежат паре, связанной антиферромагнитным обменом с константой изотропного обмена около $J=4 \text{ см}^{-1}$. Вторая группа линий наиболее многочисленная и пока нет полной картины ее идентификации. Однако большие величины наблюдаемых g-факторов однозначно указывают на величину суммарного спина $S=5$. Из этого обстоятельства следует, что обмен имеет ферромагнитный характер, а множественные наблюдаемые переходы происходят между подуровнями состояния с максимальным спином. При этом необходимо отметить, что наблюдаются переходы типа дублет-дублет и синглет-синглет. Величина ромбической составляющей (E) в переходах синглет-синглет не позволяет совместить эти переходы и переходы дублет-дублет в одну систему уровней. То есть мы предполагаем, что реализуются два типа пар и оба с ферромагнитным обменом. Третья группа линий представлена всего двумя переходами. Один из переходов синглет-синглет, второй синглет-дублет с $g_c=3.8$. Если предположить, что в данном случае реализуется антиферромагнитный обмен, а синглет-синглетный переход связывает состояния с $S=0$ и $S=1$, то величина J составляет около 10 см^{-1} . В то же время для линий ЭПР, имеющих g-фактор

равный 3.8 необходимо привлекать переходы уже на систему уровней с $S=2$. Поскольку резонансный переход имеет расщепление в нулевом поле около 13 см^{-1} , то оно не вписывается в приближение, когда величина J много больше параметров тонкой структуры, и в данном случае необходимо использовать другую модель. Для всех трех групп линий интенсивность сильно менялась от перехода к переходу, что, скорее всего, связано как с правилами отбора, так и с наличием переходов с возбужденных уровней. Поэтому для продолжения начатого исследования планируется изучение температурных зависимостей спектров ЭПР, а также расчет спектров на основе разных моделей.

Литература

1. Р.Л. Гарифуллина, М.М. Зарипов, В.Г. Степанов ФТТ **12** 55-58 (1970).
2. R. Bramley and M. B. McCool J.Phys.C: Solid State Phys. **9** 1793-1807 (1976).

ВЛИЯНИЕ ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ НА СПЕКТРЫ ЭПР КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, ОТОЖЕННЫХ В АТМОСФЕРЕ CO_2

Рядун А.А., Надолинный В.А., Павлюк А.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева
СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр-т ак. Лаврентьева, 3,
(383)3309489, dosca@yandex.ru*

Структура кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ исходно допускает нестехиометрию по литию и цинку. Так как ионы лития и цинка разнозарядные, это приводит к образованию катионных вакансий, обеспечивающих зарядовую компенсацию [1]. Отжиг кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$ проводился в атмосфере CO_2 при температуре 700°C , поскольку при этой температуре CO_2 частично диссоциирует с образованием CO , который и создает восстановительную атмосферу. После отжига кристаллы $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$, активированные как ионами Ce^{3+} так и ионами Cu^{2+} , приобретают серую окраску.

В спектрах ЭПР, отоженных кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$, при 77 К наблюдается спектр с электронным спином $S = 1/2$ и СТС от изотопа молибдена ^{97}Mo ($I = 5/2$, естественная распространенность 9.56 %). Такое электронное состояние реализуется для ионов молибдена в случае зарядового состояния Mo^{5+} . Причем, в спектрах ЭПР наблюдается одно магнитно-неэквивалентное положение. Структурное положение Mo^{5+} соответствует положению молибдена в позиции Mo1 и направления главных значений A и g – тензоров соответствуют направлению Mo - кислородная вакансия – Li, находящийся в позиции M3 (Рис.1).

Анализ угловых зависимостей спектров ЭПР ионов Mo^{5+} с использованием программы [2] позволил рассчитать параметры спин-гамильтониана для ионов Mo^{5+} . Моделированные угловые зависимости хорошо соответствуют экспериментальным и описываются спин-гамильтонианом:

$$\hat{H} = g_{xx}\beta H_x S_x + g_{yy}\beta H_y S_y + g_{zz}\beta H_z S_z + A_{xx}S_x I_x + A_{yy}S_y I_y + A_{zz}S_z I_z,$$

при следующих значениях параметров спин-гамильтониана:

$$g_{\parallel} = 1.862, g_{\perp} = 1.933, A_{\parallel} = 71.8 \text{ Gs}, A_{\perp} = 34.1 \text{ Gs}$$

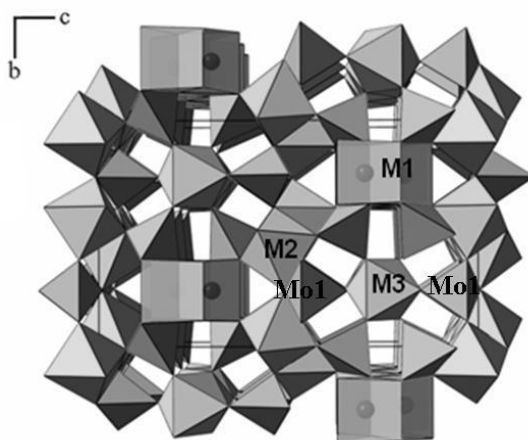


Рис.1. Структура кристалла $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3$. Наблюдаемый спектр ЭПР Mo^{5+} относится к позиции молибдена Mo1

Компоненты, наблюдаемого спектра ЭПР сверхтонкой структуры от изотопа ^{97}Mo имеет разные интенсивности (см. Рис. 2), что позволило предположить наличие кросс-релаксационных процессов. Для проверки наличия процессов кросс-релаксации в данной системе проведены эксперименты с фотовозбуждением образца $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Ce}^{3+}$ при 77К непосредственно в резонаторе ЭПР спектрометра. При фотовозбуждении интенсивность спектра ЭПР от Mo^{5+} уменьшается. Линия спектра ЭПР становится асимметричной из-за появления на низкополевым крыле линий двух узких линий с полушириной $\Delta H = 4 \text{ Gs}$ и расщеплением $A = 14 \text{ Gs}$. (Рис. 4b). После прекращения облучения светом в темновых условиях наблюдается постепенное восстановление интенсивности линий спектра ЭПР при одновременном уширении двух узких линий в низкополевым части линии основного перехода. После длительного времени нахождения образца в темновых условиях при 77К интенсивность и симметричная форма линии восстанавливаются. Нагрев облученного образца до комнатной температуры также восстанавливает спектр ЭПР иона молибдена Mo^{5+} .

Наблюдаемое уменьшение интенсивности спектра ЭПР ионов Mo^{5+} при фотовозбуждении может быть из-за изменения

зарядового состояния молибдена до Mo^{6+} при переходе электрона с уровня Mo^{5+} в зону проводимости и захватом его на ловушки.

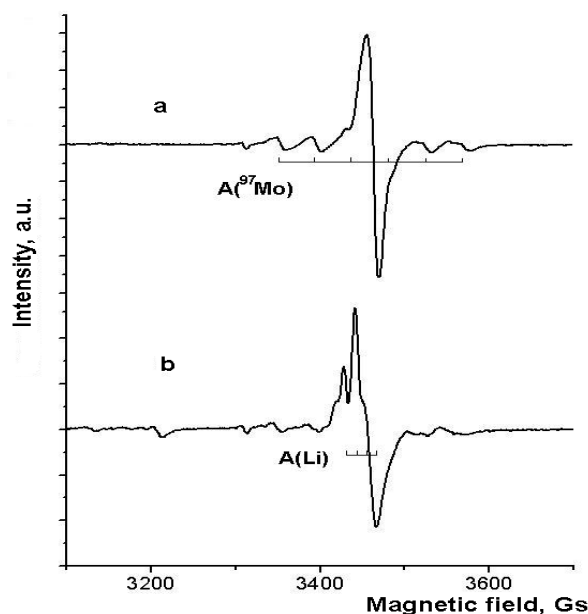


Рис. 2. Спектр ЭПР Mo^{5+} при 77К: а- до фотовозбуждения, б – после фотовозбуждения

Что касается появления на крыле низкополевой части линии спектра ЭПР двух разрешенных узких линий, то эти линии являются частью дополнительной СТС, а реально являются ее половиной, поскольку расстояние от близлежащей к центру основной линии является в два раза меньше, чем расстояние между двумя разрешенными линиями. До насыщения ЭПР переходов эти линии не разрешались, по-видимому, на фоне наложения других СТС с меньшими константами СТВ. Четыре линии СТС соответствуют наличию взаимодействия с атомом, имеющим ядерный момент $I = 3/2$ примерно со 100% естественной распространенностью. Таким атомом в данной системе является литий.

В отличие от кристаллов литий – цинкового молибдата, активированных ионами церия, после отжига кристаллов $\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{MoO}_4)_3:\text{Cu}^{2+}$ в CO_2 атмосфере в спектрах ЭПР не наблюдается спектра ЭПР от меди Cu^{2+} . Кроме того, спектр от ионов Mo^{5+} имеет очень слабую интенсивность (см. Рис. 6). Облучение кристаллов светом при 77 К приводит к появлению интенсивных спектров ЭПР от ионов Cu^{2+} и Mo^{5+} . При стоянии

облученного кристалла в темновых условиях происходит постепенное уменьшение интенсивности обоих спектров ЭПР. Подобную перезарядку ионов меди и молибдена можно объяснить тем, что в запрещенной зоне ионы меди Cu^{2+} имеют уровни энергии ниже, чем Mo^{5+} . Поэтому происходит туннелирование электронов с уровней Mo^{5+} на уровни Cu^{2+} , переводя их в состояние Mo^{6+} и Cu^+ соответственно. Фотовозбуждение при 77 К приводит к обратному процессу через возбуждение электронов из состояния Cu^+ в зону проводимости и к их захвату на уровни Mo^{6+} , переводя ионы обратно в состояние Cu^{2+} и Mo^{5+} (см. схему Рис. 5б).

Т.о., проведенные исследования отожженных в атмосфере CO_2 кристаллов литий-цинкового молибдата показали, что при таком отжиге образуются кислородные вакансии с одновременным переводом ионов молибдена в состояние Mo^{5+} . Определены параметры спин-гамильтониана парамагнитного состояния молибдена. При низкотемпературном фотовозбуждении кристаллов, активированных ионами церия, обнаружено насыщение линий спектра ЭПР ионов Mo^{5+} и разрешение слабого СТВ от одного иона лития. Отжиг кристаллов литий-цинкового молибдата, активированных ионами меди, наряду с образованием кислородной вакансии приводит к перезарядке ионов молибдена Mo^{5+} и Cu^{2+} до Mo^{6+} и Cu^+ . В результате для пары парамагнитных состояний Ce^{3+} и Mo^{5+} удалось обнаружить в спектрах ЭПР эффекты кросс-релаксации и при насыщении линий спектра ЭПР Mo^{5+} удалось разрешить слабую СТС от одного атома лития вблизи кислородной вакансии.

Литература

1. V.A. Nadolinny, A.A. Pavlyuk, A.A. Ryadun, A.A. Trifonov, C.F. Solodovnikov, Z.A. Solodovnikova, E.S. Zolotova, V.F. Plyusnin, M.I. Rakhmanova, E.G. Boguslavsky. Functional Materials 18, 1 (2011)
2. Черней Н.В. и др.// Заводская лаборатория – 2006. - т. 72, №2. - С. 20–25.

ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИТОВ ZnO ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ли Л.Е.

*Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, Москва
e-mail: lyili@ns.crys.ras.ru; тел : +7(495)330-81-56*

Оксид цинка – широкозонный полупроводник ($\Delta E \sim 3.37$ eV). Экстремально высокое значение энергии связи экситона (60 meV) обеспечивает существование УФ-люминесценции, обусловленной прямой рекомбинацией экситонов вплоть до температуры 550K. Согласно [1] оксид цинка считается материалом максимально адаптированным для создания на его основе поляритонного лазера. В литературе имеется лишь несколько работ, в которых проводились исследования спектров стимулированного излучения оксида цинка при высоких температурах [2,3]. Все эти работы были проведены на поликристаллических пленках, в которых генерация стимулированного излучения реализуется по типу I – классические стохастические лазеры. В наших экспериментах были использованы объекты ZnO, генерирующие по типу II – микролазеры [4]. Проведены высокотемпературные исследования основных полос, обуславливающих УФ-излучение микрокристаллических объектов на основе оксида цинка – спонтанной люминесценции, модовой структуры линий стимулированного излучения, а также полосы рекомбинации электронно-дырочной плазмы (ЭДП).

Исследования лазерной генерации при повышенных температурах имеет глубокий научный и практический интерес. Температурное поведение полос в спектре излучения, связанных с разными механизмами рекомбинации экситонов в возбужденной среде, позволит уточнить и выявить основные процессы, участвующие в возникновении лазерной генерации микрокристаллических объектов ZnO. Практическое значение планируемых исследований связано с уточнением температурного диапазона работы лазера на основе оксида цинка,

который является единственным на настоящее время полупроводниковым лазерным материалом, работающим при температуре выше комнатной (до 500K). Исследование спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик при высоких температурах откроет новые возможности микро-наноразмерного лазерного материала на основе оксида цинка.

В качестве объектов исследований использовались микрокристаллиты ZnO (рис.1. а) с морфологией тетраподов, генерирующие по типу II (микролазеры) [4]. Это позволило проследить температурное поведение ряда параметров, связанных с особенностями генерации микролазеров, исследовать изменения параметров модовой структуры спектров стимулированного излучения и полосы рекомбинации ЭДП, а также выявить взаимозависимость температурного изменения интенсивностей этих линий.

Возбуждение осуществлялось третьей гармоникой импульсного YAG:Nd³⁺ лазера ($\lambda=355$ нм, $\tau\sim 5$ нс). Спектры излучения регистрировались на спектрометре-полихроматоре типа MC-300 (решетка 1800 штр/мм, разрешение 0,15 нм).

На рис.1 представлены спектры, демонстрирующие

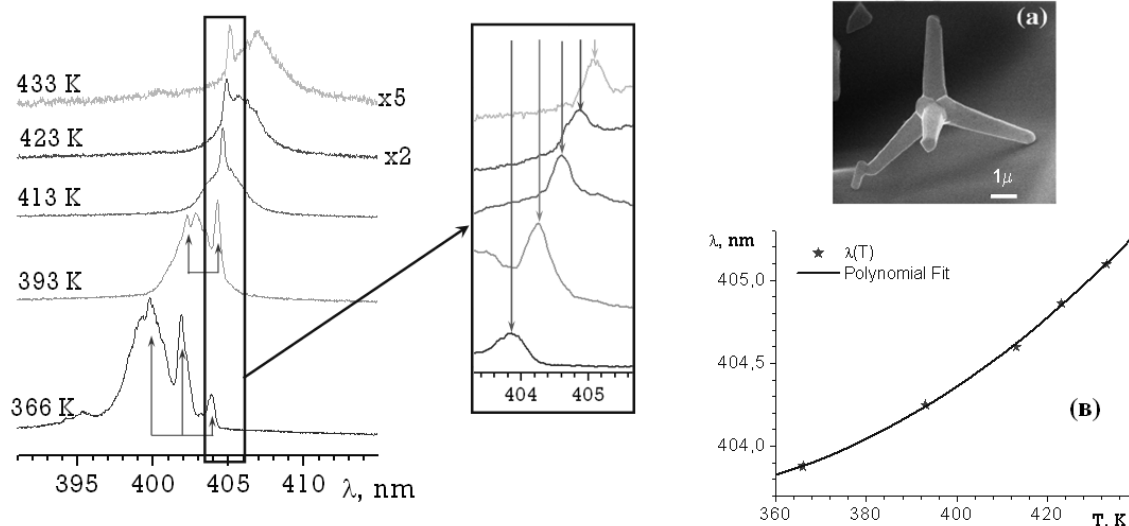


Рис.1 (а) - СЭМ изображение тетрапода ZnO [4]; (б) - температурное изменение модовой структуры в спектре генерации и (в) - кривая температурного смещения отдельной моды. Стрелками указаны эквидистантные линии модовой структуры. На врезке показано смещение отдельной модовой линии резонатора

температурные изменения в модовой структуре спектра генерации микрокристаллита ZnO (б). Повышение температуры приводило к красному смещению максимума контура усиления, которое проявлялось в перераспределении интенсивностей компонент модовой структуры (рис.1б). С ростом температуры частота отдельной лазерной моды монотонно смещалась в длинноволновую область ($\sim 0.018 \text{ nmK}^{-1}$), что обусловлено, главным образом, температурным ростом индекса рефракции на этой частоте (рис.1б,в).

На рис.2 представлены высокотемпературные спектры

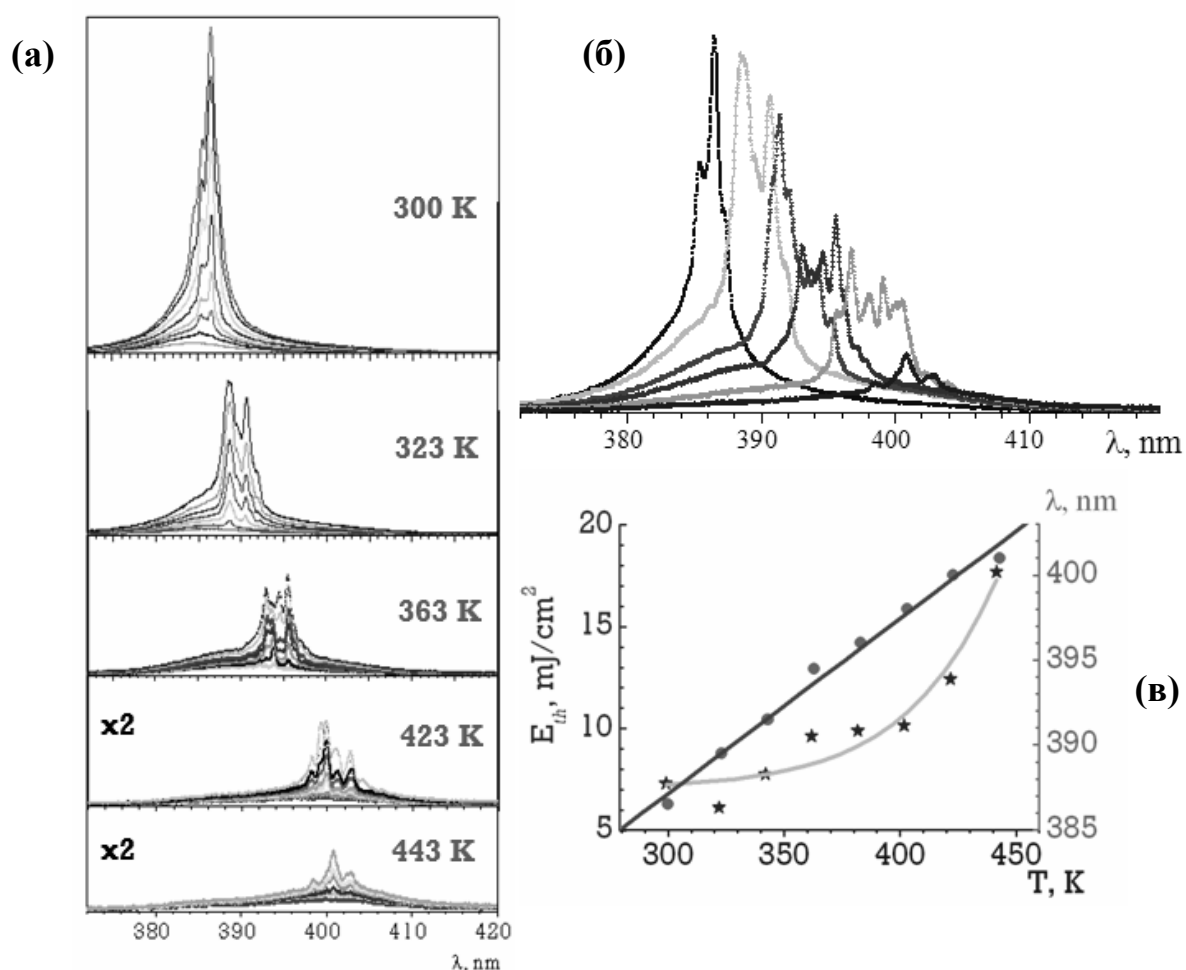


Рис.2. Высокотемпературные спектры генерации микрокристаллитов оксида цинка. Спектры стимулированного излучения в нескольких фиксированных температурных точках, полученные при разных уровнях накачки (а). Спектры стимулированного излучения, полученные при максимальном возбуждении в разных температурных точках (б). Температурные зависимости (★) пороговой энергии возбуждения стимулированного излучения и (●) положения максимума полосы усиления (в)

стимулированного излучения микрокристаллического оксида цинка. В наших экспериментах УФ-люминесценция была вплоть до 510K, генерация стимулированного излучения с четкой модовой структурой наблюдалась вплоть до 443K (рис.2 а). Рост температуры вызывал смещение в красную область полосы спонтанной люминесценции, максимума контура усиления стимулированного излучения и линии рекомбинации электронно-дырочной плазмы. Средняя скорость смещения была $\sim 0,1 \text{ нмК}^{-1}$. Такое смещение связано температурным сужением ширины запрещенной зоны, обусловленной электрон-фононным взаимодействием.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке государственного контракта №16.523.11.3005.

Литература

1. M. Zamfirescu, A. Kavokin et. al. ZnO as a material mostly adapted for the realization of room-temperature polariton lasers // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. 161205.
2. H.D. Li, S.F. Yu, S.P. Lau et. al. High-Temperature Lasing Characteristics of ZnO Epilayers. // Adv. Mater. 2006, 18, 771–774
3. H.Y. Yang, S.P. Lau, S.F. Yu et. al. High-temperature random lasing in ZnO nanoneedles //Appl. Phys. Lett. **89**, 011103, 2006.
4. L.E. Li, L.N. Demianets. Room-temperature excitonic lasing in ZnO tetrapod-like crystallites. // Opt. Materials, 2008, 30 (7), 1074–1078.

ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Колеров А.Н.

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

Идея получения вынужденного излучения с участием углеродных наноматериалов (УНМ) была высказана в [1]. Поиск условий для осуществления такого эксперимента, наконец, дал позитивные результаты. Недавно получена генерация когерентных поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) [2] с участием УНМ. Ниже приведены данные, которые учитывались при получении лазерного излучения с участием углеродных нанотрубок (УНТ), синтезируемых в гетерогенной плазме. Анализировалась возможность применения модели шероховатой поверхности (ШП) [3-4] (аналог расположения УНТ вблизи поверхности), учитывающая изменение оптических явлений в ближнем поле, связанных с излучением света возникающего при неупругих туннельных переходах электронов между металлическими частицами, локализованных в стенках УНТ за счет термического синтеза в гетерогенной плазме углерода. При этом учитывалось влияние гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) при облучении лазерным светом изучаемого объекта. Имеются доказательства, которые могут приводить к усилению излучения обусловленного ШП с областью занимаемой наночастицами с размерами $\leq (1-20)$ нм. Эффект ГКР меняет оптические свойства молекул у поверхности УНТ и может иметь электродинамическое происхождение изменяющие различные оптические явления в ближнем поле.

Если поверхность УНТ гладкая, ее электронному возбуждению отвечают поверхностные плазмоны (ПП) с частотами ω_{pp} энергия которых локализована на поверхности, а их значения образуют сплошной спектр. Изолированный сфероид (аналог УНТ) обладает дискретными плазменными

частотами за счет локального возбуждения лазерным излучением, вызывающего дипольные осцилляции плотности заряда в металлических наночастицах УНТ, которые могут взаимодействовать с оптическими полями. Если частота дипольных осцилляций перекрывается с континуумом дипольных состояний ПП подложки – возникают резонансы в районах локализации УНТ и поля в этой области могут значительно усиливаться. Резонансы доминируют в области расположения УНТ с формой вытянутого сфероида и влияющего на частоту излучения $\epsilon(\omega)$. С торцами УНТ взаимодействует однородное в пространстве и меняющееся во времени электрическое поле, которое создается потоком лазерного излучения, в ближнем оптическом поле. Динамическая поляризуемость УНТ оказывающая сильное влияние (усиление поля излучения) будет значительна, если частоты лазерного излучения совпадают с частотами аксиальных колебаний зарядов в УНТ. На этих частотах возникает сильная поляризация зарядов даже при слабых полях падающего на УНТ лазерного излучения, поэтому поляризованный сфероид (УНТ) служит дополнительным источником электрического и светового полей. Поэтому существуют два основных вклада в локальное поле вблизи УНТ - за счет падающего лазерного излучения и поля, созданного самой УНТ. В условиях резонанса величина локального поля может значительно превосходить напряженность поля лазерного излучения падающего на УНТ.

С ростом величины отношения размеров полуосей (вдоль и по экватору сфероида - УНТ) в ближнем поле УНТ сильно увеличиваются интенсивность потоков излучения. Это явление называют в литературе «громоотводным эффектом» [3-5] и, вместе с локализованными плазмонами (ЛП), усиливают потоки излучения около УНТ зависящего от формы сфероида, особенно в области ближнего поля. Данные приведенные в [3-5] показывают, что величина усиления около УНТ может достигать больших порядков (до 10^8 - 10^{12}) в зависимости от частоты плазменных колебаний зарядов сфероида. Для получения лазерной генерации на УНТ могут учитываться и использоваться два основных фактора: усиление обусловленное резонансами ЛП

- «частотный эффект» [3] и усиление локального поля на остриях УНТ - «громоотводный эффект» [4].

Для металлических наночастиц (атомы церия) синтезируемых в стенке УНТ, характеризуемых $\varepsilon(\omega)$, возможны возникновения различных оптических явлений. Они обусловлены падающим на УНТ потока лазерного излучения, сопровождающегося возбуждением электронно-дырочных пар (ЭДП), вызывающих осцилляции электрического поля в структуре УНТ. Наибольший вклад в возбуждение ЭДП вносит **р**-поляризованная компонента лазерного излучения, приводящая к возникновению токов и осцилляциям зарядов в наночастице (на глубине $\leq 10\text{нм}$), вызывающих потоки электромагнитного поля излучения люминесцентного света от УНТ.

Возбуждение ЭДП играет значительную роль для оптических явлений, в которых особым преимуществом обладают поверхностные микроструктуры ШП, которые способствуют возникновению ЛП. К ним относятся микровыступы вблизи поверхности (торцы УНТ). ЭДП играют решающую роль в возникновении фотоэмиссии, т.к. количество фотоэлектронов изменяется пропорционально изменению интенсивности внешнего лазерного света, вызывающего возникновение ЭДП в металлических наночастицах и сопровождающихся последующей излучательной рекомбинацией. Другое явление, где ЭДП играют важную роль – это процесс возбуждения люминесценции адсорбированных на УНТ молекулах. Этот процесс дополнительно увеличивает общую интенсивность излучения при получении лазерной генерации на УНТ. Следовательно, лазерная генерация на УНТ может наблюдаться в результате возникновения двух основных факторов – фотоэмиссия и люминесценция с последующим аномальным усилением в ближнем поле. Основные физические процессы при осуществлении этих явлений поясняются в [3-4].

Образующиеся в результате термического синтеза УНТ в гетерогенной плазме электрической дуги (ток $\leq 100\text{А}$), стенки которых легированы наночастицами церия облучались перестраиваемым лазерным излучением, а полученная на УНТ генерация фиксировалась на фотопленку после

высокоразрешающего полихроматора. Для облучения зоны взаимодействия УНТ и поверхности углерода использовался лазер на кристалле ГСГГ:Cr⁺³ ($\lambda \sim 740-900\text{nm}$). Полученные данные позволяют предположить, что роль активной среды выполняли УНТ, синтезируемые в гетерогенной плазме с осуществлением процедуры легирования атомами металла, который внедрялся в стенки УНТ во время термического синтеза в углеродной плазме. Наночастицы металла церия с фиксированными расстояниями между ними (меньше длины волны ожидаемого излучения) служили стенками резонатора. При их облучении светом перестраиваемого лазера с однородно уширенным контуром усиления фиксировалась лазерная генерация от УНТ, спектры которого приведены на рис.1. Излучение УНТ соответствовало условиям, характеризующих потоки лазерного излучения. В настоящее время проводятся исследования с целью расширения возможностей получения когерентного излучения и исследование возможности создания нового класса лазерных источников.

Литература

1. Колеров А.Н. // Квантовая электроника, т.30, N3, с.268, 2000.
2. Колеров А.Н. // Онищенко Д.В., ПЖТФ, вып.38, №5, стр.97, 2012.
3. Стефан А. Майер // Плазмоника. Теория и приложения. //Москва-Ижевск, 2011, 277с.
4. Ченг Р., Фуртак Т.// Гигантское комбинационное рассеяние, Мир, М. 1984, 407с.
5. Kneipp et.al., //Phys.rev.lett., 1997, 78(9),1667.

УВЕЛИЧЕНИЕ УГЛА СКАНИРОВАНИЯ В АКУСТООПТИЧЕСКОМ ДЕФЛЕКТОРЕ ПУТЕМ УМЕНЬШЕНИЯ ДЛИНЫ АКУСТООПТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

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

ФГУП НПО Астрофизика

У большинства современных акустооптических дефлекторов, представленных на рынке, угол сканирования составляет 2-3 градуса при коэффициенте оптического пропускания 60-75% [1]. Для решения ряда прикладных задач, в частности лазерной локации, требуется по крайней мере двукратное увеличение угла сканирования и минимизация оптических потерь в акустооптическом дефлекторе.

В ходе работы проведены теоретические расчеты увеличения угла сканирования анизотропных дефлекторов путем уменьшения длины акустооптического взаимодействия для различных длин волн.

Таблица 1

L , мм	2		1,8		1,5		1,2	
η , %	95	90	95	90	95	90	95	90
$\Delta\theta$, гр	$2^{\circ}34'$	$2^{\circ}48'$	$2^{\circ}42'$	$2^{\circ}58'$	$2^{\circ}57'$	$3^{\circ}15'$	$3^{\circ}18'$	$3^{\circ}38'$

Таблица 2

L , мм	1		0,8		0,6	
η , %	95	90	95	90	95	90
$\Delta\theta$	$3^{\circ}37'$	$3^{\circ}58'$	$4^{\circ}03'$	$4^{\circ}27'$	$4^{\circ}40'$	$5^{\circ}08'$

Дальнейшее уменьшение L ограничивается 3-мя факторами:

- увеличением управляющей ультразвуковой мощности;
- технологическими сложностями изготовления акустооптических ячеек;
- ограничение, связанное с выполнением условия брэгговского режима дифракции. Последнее обстоятельство

является наиболее существенным, поскольку выход из строгого брэгговского режима приводит к снижению максимального значения эффективности дифракции. Теоретические оценки допустимого снижения величины L основаны на определенных модельных предположениях [2] и требуют экспериментального подтверждения.

Проведены экспериментальные исследования для оценки зависимости между расширением угла сканирования и снижением уровня высокой эффективности дифракции дефлектора вследствие нарушения брэгговского режима дифракции. По результатам проведенных работ были созданы акустооптические дефлекторы на парателлурите со следующими показателями- для $\lambda = 0,532$ мкм при центральной частоте $f_{\text{центр}}=90$ МГц и $\lambda = 1,06$ мкм при центральной частоте 105 МГц.

Таблица 3

λ	532		1060	
L , мм	1,2	1,5	1,2	1,5
η , %	91	93	92	94
$\Delta\theta$	$3^{\circ}11'$	$2^{\circ}52'$	$4^{\circ}15'$	$3^{\circ}54'$

По нашему мнению, дальнейшие исследования в данной области позволят расширить угол сканирования до 4-6 градусов при коэффициенте оптической передаче 90-95%. В комбинации с другими устройствами управления лазерного пучка открывает новые возможности для лазерной локации [3].

Литература

1. Научно-технический отчет о НИР “Система-Л”, ФГУП “НПО Астрофизика”, 2007.
2. Л.Н. Магдич, В.Я. Молчанов, Акустооптические устройства и их применение, Советское радио, 1978.
3. “Дефлектор длинных лазерных импульсов повышенной энергетики”. К.В. Митин, М.И. Крымский, В.Л. Евстигнеев, А.С. Гук, Материалы XVII всероссийской конференции оптика и спектроскопия конденсированных сред, 2011.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ПАР ФРЕНКЕЛЯ, ОБРАЗОВАВШИХСЯ В КРЕМНИИ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПОТОКОМ ИОНИЗИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

Богатов Н.М., Коваленко М.С.

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

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

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

Цель работы – построение модели и анализ процесса разделения пар Френкеля (ПФ), образовавшихся в кремнии в результате облучения потоком ионизирующих частиц.

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 [2]. Пары Френкеля образуются как простой 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 пар Френкеля в кремнии.

Налетающая частица передаёт атому кремния кинетическую

энергию. Чтобы выйти из узельного положения, атом кремния должен преодолеть потенциальный барьер T_d (рис. 1).

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 [2]. Форма потенциального барьера разделённой пары Френкеля показана на рис. 2.

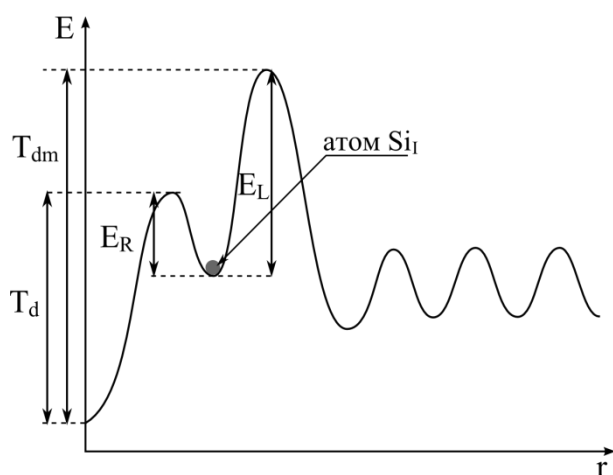


Рис. 1. Форма потенциального барьера нейтральной связанной пары Френкеля

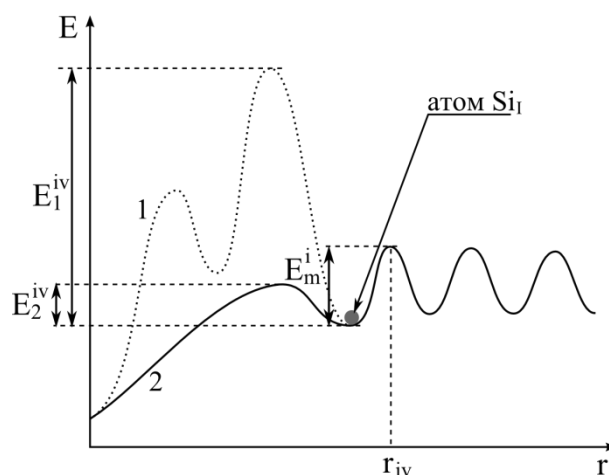


Рис. 2. Форма потенциального барьера разделённой пары Френкеля:

1 – потенциальная энергия для барьерно-контролируемых реакций,
2 – потенциальная энергия для диффузионно-контролируемых реакций

Связанная пара Френкеля образуется, если при столкновении с налетающей частицей атому Si_i , находящемуся в узле кристаллической решетки, передана энергия $T_d < T_k < T_{dm}$.

Объемная скорость генерации пар Френкеля [3]

$$G_{\Phi} = N_0 \Phi \int_{T_d}^{T_{dm}} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k \quad (1)$$

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. 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.

Различают нейтральные и заряженные связанные пары Френкеля. Вероятность заряженного состояния связанной пары Френкеля описывается формулой [3, 4]

$$\omega_1 = \left[1 + g_1 \exp \left\{ \frac{F - E_f}{kT} \right\} \right]^{-1}, \quad (2)$$

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 [4], 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

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

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

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

где ω_c – дополнительный параметр, характеризующий вероятность смещения атома кремния в пространственное положение, допускающее заряженное состояние, $\omega_c = 0.00887$ [5], $\omega_{fc} = \omega_1 \omega_c$ – вероятность того, что атом кремния, смещённый в междоузельное положение, заряжен (заряженная пара Френкеля разделяется), а $\omega_{fn} = (1 - \omega_1 \omega_c) \omega_2$ – вероятность разделения связанной пары Френкеля, находящейся в нейтральном зарядовом состоянии.

На рисунке 3 приводятся зависимости вероятностей разделения нейтральной ω_{fn} и заряженной ω_{fc} пар Френкеля от температуры в температурном диапазоне [250 К; 607 К]. Кривые 1, 2 и 3 характеризуют вероятность разделения заряженной пары Френкеля для различных положений уровня Ферми в

запрещенной зоне. Зависимость 4 отражает вероятность разделения нейтральных пар Френкеля ω_{fn} . Отметим, что ω_{fn} практически не зависит от положения уровня Ферми.

При не слишком высоких температурах основной вклад в разделение связанных пар Френкеля вносят заряженные пары (рис. 3, зависимости 1, 2, 3.)

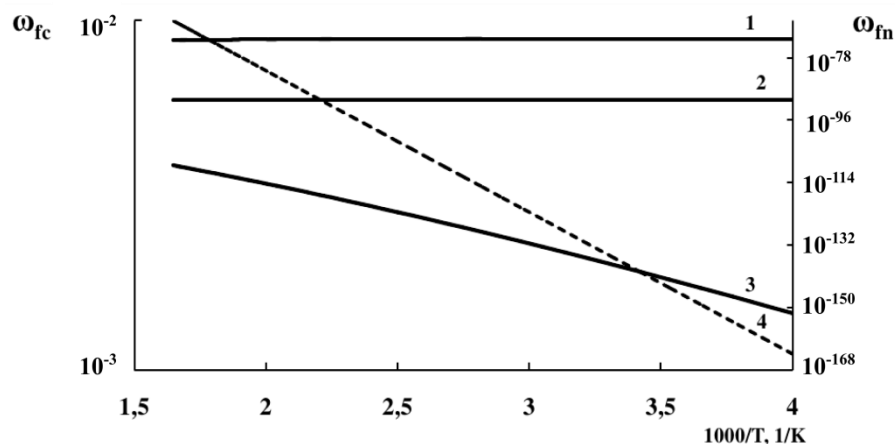


Рис. 3. Температурная зависимость вероятностей разделения связанных пар Френкеля: 1 – ω_{fc} , $F = E_c - 0,28$ эВ, 2 – ω_{fc} , $F = E_c - 0,07$ эВ, 3 – ω_{fc} , $F = E_c - 0,02$ эВ, 4 – ω_{fn}

Разделённая пара Френкеля формируется, если атом кремния, находящийся в узле кристаллической решётки, получает энергию $T_{dm} \leq T_k$. Форма потенциального барьера после образования разделённой пары Френкеля изменяется. В результате формирования разделённой пары Френкеля высота энергетического барьера обратного перехода уменьшается (рис. 2), 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_1^{iv} на рис. 2 называются барьерно-контролируемыми. Реакции, для которых E_m^i больше энергии

обратного перехода (E_2^{iv} на рис. 2), называются диффузионно-контролируемыми [3, 4].

С учётом формы потенциального барьера (рис. 2), вероятность избежать аннигиляции для нейтральной разделённой пары Френкеля описывается следующим равенством [6]:

$$\omega_3 = \left[1 + \exp \left\{ - \frac{E_2^{iv} - E_m^i}{kT} \right\} \right]^{-1}, \quad (5)$$

где E_2^{iv} – энергия барьера обратного перехода, E_m^i – энергия активации миграции междоузельного кремния ($E_2^{iv} = 0$, $E_m^i = 0,13$ эВ согласно [7]).

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. Тогда

$$\omega_d = 6\omega_1\omega_c + (1 - 6\omega_1\omega_c)\omega_3, \quad (6)$$

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.

На рисунках 4 и 5 приведены температурные зависимости вероятности избежать аннигиляции разделённых пар Френкеля ω_d с учётом нейтрального и зарядового состояния в диапазоне температур [250 К; 607 К] при различных положениях уровня Ферми.

При снижении положения уровня Ферми, а также увеличении температуры, наблюдается рост вероятности ω_d . Вклад в вероятность разделения рассматриваемых нейтральных и заряженных пар Френкеля изображён на рисунке 5. Для нейтральной пары Френкеля вероятность ω_{dn} не зависит от положения уровня Ферми, поэтому приводится единственная зависимость 4, соответствующая всем рассматриваемым случаям. Отметим на рисунке 5 наличие точек $T_1 = 533,7$ К, $T_2 = 462$ К, $T_3 = 364,1$ К, $T_4 = 296,1$ К, соответствующих пересечению

зависимостей 1, 2, 3, 4 с зависимостью 5, соответственно. Если температура $T > T_i$ ($i=1, 2, 3, 4$), преобладает распад нейтральных пар Френкеля для соответствующего положения уровня Ферми, а при $T < T_i$ – заряженных.

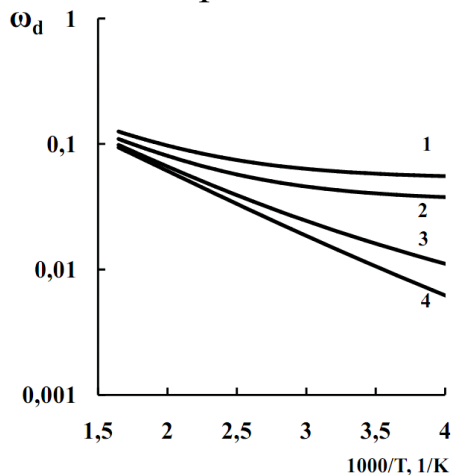


Рис. 4. Температурная зависимость вероятности ω_d :
 1 – $F = E_c - 0,28$ эВ,
 2 – $F = E_c - 0,07$ эВ,
 3 – $F = E_c - 0,02$ эВ,
 4 – $F = E_c$

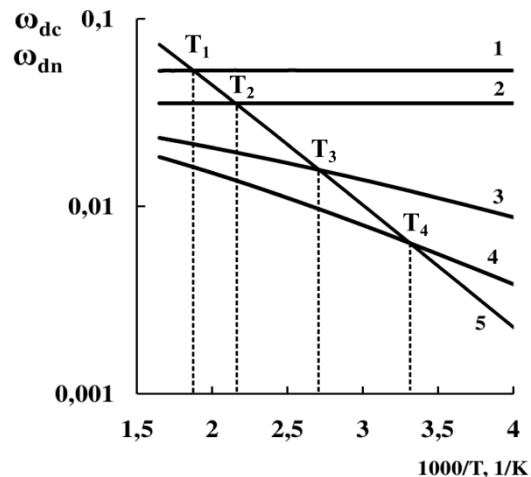


Рис. 5. Температурная зависимость вероятностей ω_{dc} и ω_{dn} :
 1 – ω_{dc} , $F = E_c - 0,28$ эВ,
 2 – ω_{dc} , $F = E_c - 0,07$ эВ,
 3 – ω_{dc} , $F = E_c - 0,02$ эВ,
 4 – ω_{dc} , $F = E_c$, 5 – ω_{dn}

Из рисунка 5 видно, что расположение точек T_i зависит от положения уровня Ферми. Данная зависимость, изображена на рисунке 6 и показывает, что чем ниже положение уровня Ферми относительно дна зоны проводимости, тем выше температура T_c , при которой распад нейтральных разделенных пар Френкеля преобладает над заряженными парами.

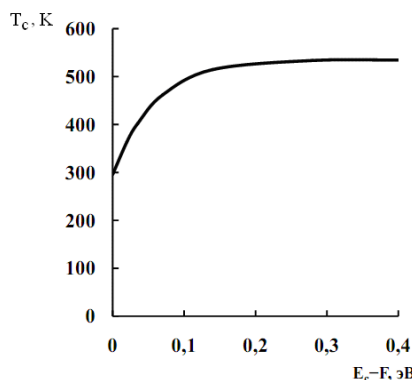


Рис. 6 Зависимость температуры T_c от положения уровня Ферми в запрещённой зоне

Заключение

Предложены формулы вероятности разделения пар Френкеля с учетом нейтрального и заряженного состояния пары. 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_c , при которой вероятности разделения пары Френкеля в нейтральном и заряженных состояниях равны, зависит от положения уровня Ферми F в запрещенной зоне. При $T > T_c$ преобладает вероятность разделения пар Френкеля в нейтральном состоянии, а при $T < T_c$ – в заряженном. Функция $T_c(E_c - F)$ возрастает от $T_c = 296,1$ К при $F = 0$ и выходит на постоянное значение $T_c = 533,7$ К при $F > 0,15$ эВ.

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. Вавилов, В.С. Дефекты в кремнии и на его поверхности/ В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. М: Наука, 1990. 216 с.
3. Кузнецов, Н.В. Радиационная стойкость кремния / Н.В. Кузнецов, Г.Г. Соловьев. М: Энергоатомиздат, 1989. 96 с.
4. Бургуэн, Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Теория. Пер. с англ. / Ж. Бургуэн, М. Ланно. М.: Мир, 1984. 264 с.
5. Богатов Н.М. Радиационные дефекты в кремнии, выращенном методом Чохральского. // Поверхность. 1999. №3. С. 72 - 78.
6. Бургуэн, Ж. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты / Ж. Бургуэн, М. Ланно. М.: Мир, 1985. 304 с.
7. Энергия миграции собственных точечных дефектов в различном зарядовом состоянии в кремнии и германии / С.Н. Ершов [и др.] // Физика твёрдого тела. Т. 19, № 1. 1979. С. 322-323.

GAUGE FIELD THEORY OF STRUCTURAL DEFECTS IN SOLID STATE

Bogatov N.M.

*Kuban State University,
Russia, 350040, Krasnodar, Stavropolskaya 149, bogatov@phys.kubsu.ru*

The interaction between the translation and rotation deformation compounds, occurring in the plastic flow region during crystal growth, can be explained by the means of gauge field theory using geometrical reasoning. There are different gauge field theory versions suggested by different authors. Gauge field theory of dislocations and disclinations using Yang-Mills's idea [1] deals with such problems as defect dynamics, thermodynamics of solids with defects, elasticity, plasticity and strength of materials. Solution of field equations for disclinations is introduced in [2]. This theory is criticized in [3], where according to the assumption that dislocations and disclinations are translation defects the authors calculate field stresses of defects. These results tend to coincide with classical results for large distances. In [4] the authors use complex Higgs fields to describe dislocations and disclinations and draw parallel with Quantum Electrodynamics. This approach is generalized in [5]. Quantum gauge theory of dislocations is suggested also in [6]. Gauge theory of plastic defects in media with more complicated structure, such as polycrystals, is described in [7-10]. The gauge group includes nine-parametrical group of linear transformations of local basis. Gauge theories using nonRiemannian geometry describe only dislocations and disclinations [11]. Gauge theory of dislocations and disclinations in crystals with many-atom gratings is formed in [12]. The gauge field theory of structural defects, based on the geometry of a layered space, and thermal stresses equations were found in [13, 14].

In this article we discuss the momentum-energy tensor of gauge theory deformed solid state.

Elastic continuum with defects maps on a four-dimensional layered space $L_{4,5}$ [13], a four-dimensional Euclidian space R_4 with coordinate system x^α forms the base in $L_{4,5}$ and the space layer $L_{4,5}$

is a real five-dimensional space of affine coherency L_5 with the field coherent coefficients $\tilde{\mathbf{A}}_{\mu}^{(\alpha)}{}_{(\beta)}$. Structural defects are treated as results of nonhomogenous Lee-Group influence of gauge transformations $G = GL(3, R) \triangleright T(3)$. This group is semidirect product of real nine-parametric group $GL(3, R)$ [7] of linear transformations of local basis in solid matter and three-parametric group $T(3)$ of translations of spatial variables that characterize point location. Representation by matrices of gauge group Lee is obtained if we inclose three-dimensional subspace into four-measurement subspace of space L_5 . Here it is assumed that Latin indices without and with parenthesis have values 1,2,3, Greek without parenthesis take values 0,1,2,3 and Greek with parenthesis 0,1,2,3,4. Time-like components have indices equal to zero. Space-like components have indices equal to 1,2,3. The index, equal (4), corresponds to the fifth dimension of space L_5 .

The gauge group Lee G maps into matrix space (5×5) that operate on local basis L_5 :

$$\bar{\Psi}_{(v')} = M^{-1(v)}{}_{(v')} \bar{\Psi}_{(v)}.$$

The matrix M has following structure: the coefficients

$$\begin{aligned} M^{(0)}{}_{(0)} &= M^{(4)}{}_{(4)} = 1, \quad M^{(i)}{}_{(4)} = b^{(i)}, \\ M^{(0)}{}_{(i)} &= M^{(i)}{}_{(0)} = M^{(0)}{}_{(4)} = M^{(4)}{}_{(0)} = 0 \end{aligned}$$

are defined as in [1], and $M^{(i')}{}_{(i)}$ accept arbitrary values. Under the group Lee elements in 4-dimensional subspace of space L_5 tensor components $\varphi^{(\alpha)}$ transform as follows:

$$\varphi^{(0')} = \varphi^{(0)} = x^0, \quad \varphi^{(i')} = M^{(i')}{}_{(i)} \varphi^{(i)} + b^{(i')}, \quad \varphi^{(4')} = \varphi^{(4)} = 1,$$

the field coherent coefficients $\tilde{\mathbf{A}}_{\mu}^{(\alpha)}{}_{(\beta)}$ have the following invariant zero components: $\tilde{\mathbf{A}}_{\beta(\alpha)}^{(4)} = \tilde{\mathbf{A}}_{\beta(\alpha)}^{(0)} = \tilde{\mathbf{A}}_{\beta(0)}^{(\alpha)} = 0$. Let's designate $\tilde{\mathbf{A}}_{\beta(4)}^{(i)} = \Theta_{\beta}^{(i)}$.

Spatial components of metric tensor could always be transformed using gauge transformation $M^{-1(i)}{}_{(i')}$ as

$$g_{(i)(j)} = g_{ij},$$

where g_{ij} - metric components of tensor R_4 . We consider only spatial structure defects so that's why

$$g_{(0)(0)} = g_{00} = -1, \quad g_{(0)(i)} = g_{0i} = 0.$$

These values $g_{(i)(j)}$, $g_{(0)(0)}$, $g_{(0)(i)}$ are true in selected local basis $\bar{\psi}_{(\alpha)}$ of space L_5 . We will call it a selected basis because it depends upon the choice of coordinate system in R_4 - space.

Field variables $\varphi^{(i)}$, $\tilde{A}_{\beta(j)}^{(i)}$, $\Theta_{\beta}^{(i)}$ describe the elastic continuum with defects. Distortion tensor components can be used to describe the field changes $\varphi^{(i)}$ under local basis

$$B_{\beta}^{(i)} = \hat{\nabla}_{\beta} \varphi^{(i)} = \frac{\partial}{\partial x^{\beta}} \varphi^{(i)} + \tilde{A}_{\beta(j)}^{(i)} \varphi^{(j)} + \Theta_{\beta}^{(i)}, \quad B_{\beta}^{(0)} = \delta_{\beta}^0, \quad B_{\beta}^{(4)} = 0,$$

where $\hat{\nabla}_{\beta}$ denotes the covariant derivative in L_5 . According to these definitions deformity tensor is:

$$u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (g_{(\mu)(\nu)} B_{\alpha}^{(\mu)} B_{\beta}^{(\nu)} - g_{\alpha\beta}).$$

The components of a tensor u_{ij} characterize elastic deformation concerning continuum with defects. The defects are described by values $\tilde{A}_{\beta(j)}^{(i)}$, $\Theta_{\beta}^{(i)}$.

The Lagrangian density in a plastically deformed area of a solid is:

$$L_p = (L_0 + s_1 L_1 - \Phi + s_2 L_2) \sqrt{|g|}. \quad (1)$$

$$L_0 = C^{\beta\gamma\mu\nu} (u_{\beta\gamma} - \alpha_{\beta\gamma} T) (u_{\mu\nu} - \alpha_{\mu\nu} T) / 2. \quad (2)$$

The value L_0 includes kinetic and elastic deformation energies, $u_{\alpha\beta}$ are deformations tensor, α_{ij} is crystal thermal expansion tensor, $\alpha_{0j} = 0$, T is temperature, $C^{0h0k} = \rho g^{hk}$, $C^{ijkh} = -c^{ijkh}$, c^{ijkh} are crystal elastic deformation coefficients; the other tensor components $C^{\beta\gamma\mu\nu}$ are zero, ρ is material density.

The Lagrangian density of the rotational component free gauge field coherent coefficients $\tilde{A}_{\mu}^{(i)}{}_{(j)}$ is:

$$L_1 = g^{\mu\nu} g^{\beta\gamma} (3\mathbf{R}_{\mu\beta, (j)}^{(i)} \mathbf{R}_{\mu\gamma, (i)}^{(j)} - \mathbf{R}_{\mu\beta, (i)}^{(i)} \mathbf{R}_{\mu\gamma, (j)}^{(j)}), \quad (3)$$

where

$$\mathbf{R}_{\mu\gamma, (j)}^{(\alpha)} = \frac{\partial}{\partial x^{\gamma}} \tilde{A}_{\mu(j)}^{(\alpha)} - \frac{\partial}{\partial x^{\mu}} \tilde{A}_{\gamma(j)}^{(\alpha)} + \tilde{A}_{\gamma(\xi)}^{(\alpha)} \tilde{A}_{\mu(j)}^{(\xi)} - \tilde{A}_{\mu(\xi)}^{(\alpha)} \tilde{A}_{\gamma(j)}^{(\xi)} \quad (4)$$

is the curvature tensor in affine coherent space L_5 , $g_{\alpha\beta}$ are the components of the metric tensor R_4 . Φ is the rotational deformation potential energy density.

In selected local base we shall define components of a tensor $\Pi_\gamma^{(i)}{}_{(j)}$:

$$\Pi_\gamma^{(i)}{}_{(j)} = \tilde{\mathbf{A}}_\gamma^{(i)}{}_{(j)} - \tilde{\tilde{\mathbf{A}}}_\gamma^{(i)}{}_{(j)} \quad (5)$$

in which one of a coherent coefficients $\tilde{\mathbf{A}}_\mu^{(i)}{}_{(j)}$ of space L_5 the effects, bound with selection of coordinate system are eliminated with help $\tilde{\tilde{\mathbf{A}}}_\gamma^{(i)} = \tilde{\tilde{\mathbf{A}}}_{\gamma_j}^i$, where $\tilde{\tilde{\mathbf{A}}}_{\gamma_j}^i = g^{ik}(\partial_\gamma g_{kj} + \partial_j g_{\gamma k} - \partial_k g_{\gamma j})/2$. The components like $\Pi_\gamma^{(i)}{}_{(j)} = \Pi_\gamma \delta^{(i)}{}_{(j)}$ are not in conformity with simple rotation of the local basis, that is why Φ has to be a function of

$$\mathbf{\Pi}_\gamma^{(i)}{}_{(j)} = \Pi_\gamma^{(i)}{}_{(j)} - \delta^{(i)}{}_{(j)} \Pi_\gamma^{(k)}{}_{(k)} / 3, \quad (6)$$

for example,

$$\Phi = \Phi^{\beta\gamma(f)(j)}{}_{(h)(i)} \mathbf{\Pi}_\beta^{(h)}{}_{(f)} \mathbf{\Pi}_\gamma^{(i)}{}_{(j)}. \quad (7)$$

Eqn. (1) includes Lagrangian

$$\begin{aligned} L_2 = & -g^{\mu\nu} g^{\gamma\delta} g_{(i)(j)} (\nabla_\gamma B_\mu^{(i)} - \nabla_\mu B_\gamma^{(i)}) (\nabla_\delta B_\nu^{(j)} - \nabla_\nu B_\delta^{(j)}) / 2 = \\ & -g_{\alpha\mu} g_{\beta\gamma} g_{(i)(j)} \text{sign}(g) (P^{\beta\alpha(i)} + \text{sign}(g) B_\nu^{(l)} \Pi_\kappa^{(i)}{}_{(l)} \varepsilon^{\nu\kappa\beta\alpha}) \cdot \\ & \cdot (P^{\gamma\mu(j)} + \text{sign}(g) B_\nu^{(t)} \Pi_\kappa^{(j)}{}_{(t)} \varepsilon^{\nu\kappa\gamma\mu}) / 2. \end{aligned} \quad (8)$$

where ∇_γ is an operator that denotes the covariant derivative with coherence coefficients $\tilde{\tilde{\mathbf{A}}}_{\gamma_j}^i$ for indices without parentheses and

$\tilde{\tilde{\mathbf{A}}}_{\gamma(j)}^{(i)} = \tilde{\tilde{\mathbf{A}}}_{\gamma_j}^i$ (in the selected local basis) for indices in parentheses,

$g_{(\alpha)(\beta)}$ are metric components of tensor L_5 , $B_\mu^{(i)}$ are distortion tensor components, $\varepsilon^{\mu\nu\beta\gamma}$ is Levi-Civita completely antisymmetric tensor.

Lagrangian density (2, 3, 8) includes values that have the following physical interpretation: $\sigma^{ij} = -C^{ijkh}(u_{kh} - \alpha_{kh} T)$ are stress tensor components, $\sigma^{0h} = 2C^{0h0k} u_{0k}$ is impulse density of a material medium, $P^{\mu\nu(\alpha)} = \text{sign}(g) \varepsilon^{\mu\nu\beta\gamma} \mathbf{R}_{\gamma\beta}^{(\alpha)}{}_{(\xi)} \varphi^{(\xi)} / 2$ is dislocation density tensor ($\varphi^{(\alpha)}$ is tensor in space L_5), $D^{\mu\nu(\alpha)}{}_{(\delta)} = \text{sign}(g) \varepsilon^{\mu\nu\beta\gamma} \mathbf{R}_{\mu\beta}^{(\alpha)}{}_{(\delta)} / 2$

is disclination density tensor,

$$\Delta^{\mu\nu(\alpha)}_{(\delta)} = \text{sign}(g)\varepsilon^{\mu\nu\beta\gamma}(\mathbf{R}_{\gamma\beta, (\delta)}^{(\alpha)} - \delta^{(\alpha)}_{(\delta)}\mathbf{R}_{\gamma\beta, (\chi)}^{(\chi)} / 3) / 2$$

is rotational defects density tensor.

Let $\Pi_{\gamma}^{(i)}(j) = 0$. Then L_2 will only depend upon the dislocation density tensor $P^{\mu\nu(\alpha)}$ components that have the following physical interpretation: $P^{0j(i)}$ is i - th component of total Burgers vector for all defects crossing the unit section with outer normal in j - direction, $P^{kj(i)}$ is three-dimensional dislocation density flow in k - direction. Let's consider homogeneous dislocation density N_d spaced along the unit vector l^i with elementary Burgers vector $b^{(k)}$. In this case

$$L_2 = -N_d^2 b^2 / 2.$$

As it is known, the work of tangent stresses (higher then critical value) done in displacing crystal lattice atoms in vector $|\vec{b}|$ direction for ideal crystals is zero [15]. Crystal lattice periodicity is influenced by dislocations. The formation of new dislocation under the influence of tangent stresses causes the movement of existing dislocations in some cylindrical region with radius R_0 . Work A_0 done per unit dislocation length while the latter is moving is proportional to a critical force f_c (acting upon a unit length) and displacement $|\vec{b}|$, where $f_c \sim \tau_c |\vec{b}|$, τ_c is critical value of tangent stress. Let's define work that creates dislocations dN_d with length l_d as dA : $dA = \pi R_0^2 N_d A_0 l_d S dN_d$, where S is surface area. Therefore, it can be seen that the potential energy density of dislocation creation under critical thermal stress influence is

$$W_{op} = -s_2 L_2 = s_2 N_d^2 b^2 / 2 = \pi R_0^2 \tau_c N_d^2 b^2 / 2. \quad (9)$$

Components $-g_{ln} g_{km} g_{(i)(j)} \text{sign}(g) P^{kl(i)} P^{mn(j)}$ in L_2 are proportional to the dislocations kinetic energy. Therefore, L_2 is the Lagrangian's translation defects density. In order to integrate the field equations we need to add the components that include $\Pi_{\kappa}^{(i)}(l)$ in (8). They compensate the contribution of rotational defects. Expressions (2), (3), (7), (8) consider second order influence relative to small

deformations and movements. Values s_1, s_2 are not universal constants and are determined by conditions of a problem.

The Lagrangian density in the solid body elasticity region L_e can be determined from L_p if we assume that $\Pi_\gamma^{(i)}{}_{(j)} = 0$ and $\tilde{\mathbf{A}}_\beta^{(i)}{}_{(4)} = \Theta_\beta^{(i)} = 0$. In this region tangent thermal stresses τ don't exceed the critical value τ_c .

For the field variables $\varphi^{(i)}, \Theta_\beta^{(i)}, \tilde{\mathbf{A}}_\gamma^{(i)}{}_{(j)}$ in the plasticity region the Euler - Lagrange equations are:

$$\begin{cases} \nabla_\beta X^\beta{}_{(h)} = 0, \nabla_\beta Z^{\alpha\beta}{}_{(h)} + X^\alpha{}_{(h)} = 0, \\ D_\beta U^{\alpha\beta(f)}{}_{(h)} + \partial\Phi / \partial \Pi_\alpha^{(h)}{}_{(f)} = 0, \end{cases} \quad (10)$$

where

$$X^\beta{}_{(h)} = \Sigma^{\alpha\beta} g_{(f)(h)} B_\alpha^{(f)}, \quad \Sigma^{\beta\gamma} = C^{\beta\gamma\mu\nu} (u_{\mu\nu} - \alpha_{\mu\nu} T),$$

$$Z^{\nu\delta}{}_{(j)} = 2s_2 g^{\nu\mu} g^{\delta\gamma} g_{(i)(j)} (\nabla_\gamma B_\mu^{(i)} - \nabla_\mu B_\gamma^{(i)}),$$

$$U^{\mu\beta}{}_{(i)} = 4s_1 g^{\mu\nu} g^{\beta\gamma} (3\mathbf{R}_{\nu\gamma, (i)}^{(j)} - \delta^{(j)}{}_{(i)} \mathbf{R}_{\nu\gamma, (h)}^{(h)}),$$

D_β is operator that denotes the covariant derivative with coherence coefficients $\tilde{\mathbf{A}}_{\gamma(v)}^{(\mu)}$ for indices in parentheses and $\tilde{\mathbf{A}}_{\gamma_v}^\mu$ for indices without parentheses. Continuity and equilibrium equations follow from the first equation in (10):

$$\nabla_\beta \Sigma^{\alpha\beta} = 0. \quad (11)$$

Integrability conditions for second equation in (10) are identically fulfilled and thus we have to give three additional gauge conditions for $\Theta_\beta^{(i)}$ components. From the integrability conditions of the last equation (10) we get additional conditions for $\tilde{\mathbf{A}}_\mu^{(i)}{}_{(j)}$ components:

$$D_\alpha \partial\Phi / \partial \Pi_\alpha^{(h)}{}_{(f)} = 0. \quad (12)$$

Using (1 – 8), (10, 12) we can derive canonical momentum - energy tensor [16] in a plastically deformed region of solid body as:

$$\begin{aligned} T^\mu{}_\alpha = & \Sigma^{\mu\nu} g_{(i)(j)} B_\gamma^{(i)} B_\alpha^{(j)} + U^{\mu\gamma(j)}{}_{(i)} \mathbf{R}_{\alpha\gamma, (i)}^{(j)} - \\ & - \Phi^{\beta\mu(f)(j)}{}_{(h)(i)} \Pi_\beta^{(h)}{}_{(f)} \Pi_\alpha^{(i)}{}_{(j)} + \end{aligned}$$

$$+ Z^{\mu\gamma}_{(i)}(\nabla_\alpha B_\gamma^{(i)} - \nabla_\gamma B_\alpha^{(i)}) - \delta^\mu_\alpha (L_0 + s_1 L_1 - \Phi + s_2 L_2). \quad (13)$$

Tensor T^μ_α satisfies the conservation law $\nabla_\mu T^\mu_\alpha = F_\alpha$, where F_α is the inner force tensor and is as follows:

$$\begin{aligned} F_\alpha = & -[(u_{\beta\gamma} - \alpha_{\beta\gamma} T)(u_{\mu\nu} - \alpha_{\mu\nu} T) \nabla_\alpha C^{\beta\gamma\mu\nu} - \\ & - 2C^{\beta\gamma\mu\nu} (u_{\beta\gamma} - \alpha_{\beta\gamma} T) \nabla_\alpha (\alpha_{\mu\nu} T) - \\ & - \Pi_\beta^{(h)}{}_{(f)} \Pi_\gamma^{(i)}{}_{(j)} \nabla_\alpha \Phi^{\beta\gamma(f)(j)}{}_{(h)(i)}] / 2. \end{aligned} \quad (14)$$

Using $P^{\mu\nu(\alpha)}$, $\Delta^{\mu\nu(\alpha)}_{(\delta)}$ definitions we get defect density continuity equations:

$$D_\nu P^{\mu\nu(\alpha)} \equiv \text{sign}(g) \varepsilon^{\mu\nu\beta\gamma} \mathbf{R}_{\beta\nu, (\delta)}^{(\alpha)} B_\gamma^{(\delta)} / 2 = D^{\mu\gamma(\alpha)}_{(\delta)} B_\gamma^{(\delta)}, \quad (15)$$

$$D_\nu \Delta^{\mu\nu(\alpha)}_{(\delta)} \equiv 0. \quad (16)$$

Substituting

$$\begin{aligned} Z^{\nu\delta}_{(j)} = & s_2 g^{\mu\nu} g^{\delta\gamma} g_{(j)(i)} [\varepsilon_{\mu\gamma\lambda\chi} P^{\lambda\chi(i)} + \\ & + 2B_\chi^{(l)} \Pi_\lambda^{(i)}{}_{(l)} (\delta^\chi_\gamma \delta^\lambda_\mu - \delta^\chi_\mu \delta^\lambda_\gamma)], \end{aligned} \quad (17)$$

$$U^{\nu\delta(i)}_{(j)} = 6s_1 g^{\nu\mu} g^{\delta\gamma} \varepsilon_{\mu\gamma\lambda} \Delta_\lambda^{\chi(i)}{}_{(j)} \quad (18)$$

into eqn. (10) we obtain the defect density equations.

As result the gauge field theory of structural defects in solid state matter and thermal stresses is build. Processes of a defect formations described by this theory are determined by a Lagrangian and field equations. The Lagrangian density (1) and the field equations (10) of this article differ from the formulas of the theories [1-12] by the deformation contributions more precisely reflecting geometrical setting of a problem. The canonical momentum-energy tensor is constructed. The conservation law is obtained.

References

1. A. Kadic and D. Edelen, A gauge theory of dislocations and disclinations, Izd. Springer-Verlag, Berlin. 1983.
2. Osipov V. A., Phys. Lett.A. 146, 67 (1990).
3. M. C. Valsakumar and D. Sahoo, Bull Mater. Sci. 10, 3 (1988).
4. H. Kleinert, J. Phys. A 19, 1855 (1986).
5. H. Kleinert, Gauge Fields in Condensed Matter, Vol 2, Stresses

and Defects. World Scientific Publ. Co., Singapore. 1989.

6. A. I. Musienko, Physical Thought of Russia No. 3, 3 (1996).

7. V. E. Panin, U. V. Grinyaev, V. E. Egorushkin, I. L. Bukhbinder, and S. N. Kulkov, *Izv. vuzov, Fiz.* 30, 34 (1987).

8. V. E. Panin, *Izv. vuzov, Fiz.* 33, 4 (1990).

9. V. E. Egorushkin, *Izv. vuzov, Fiz.* 33, 51 (1990).

10. V. E. Panin, *Izv. vuzov, Fiz.* 35, 5 (1992).

11. Y. S. Duan and Z. P. Duan, *Internat. J. Engng. Sci.* 24, 513 (1986).

12. A. I. Musienko and V. A. Kopcik, *Kristallografiya* 41, 586 (1996).

13. N. M. Bogatov and H. P. Kryjniaia, *Phys. Stat. Sol. (b)* 207, 317 (1998).

14. N. M. Bogatov, *Phys. Stat. Sol. (b)* 228, 651 (2001).

15. L. A. Shyvalov, A. A. Urusovskaya, I. S. Jeludev, A. V. Zaleskiy, S. A. Semiletov, B. N. Grechushnikov, I. G. Chistyakov, and S. A. Pikin, *Modern Crystallography, Vol. 4, Physical Properties of Crystals*, Izd. Nauka, Moscow. 1981.

16. L. D. Landau and E. M. Lifshits, *Field Theory*, Izd. Fizmatlit, Moscow. 2006.

СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ НУЖД ЛАЗЕРНОЙ, СВЕТОДИОДНОЙ, СВЧ ТЕХНИКИ И СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Луценко Е.В., Яблонский Г.П.

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

Спектроскопия полупроводниковых гетероструктур является надежным инструментом для оптимизации ростовых условий и дизайна гетероструктур с целью улучшения их характеристик необходимых для последующей приборной реализации. В настоящей работе на примере более чем двадцатилетней кооперации с различными ростовыми группами из Германии, России, Беларуси и других стран представлены основные достижения Лаборатории физики и техники полупроводников Института физики НАН Беларуси по применению спектроскопии для постановки ростовых процессов молекулярно-пучковой эпитаксии (МПЭ), МОС-гидридной эпитаксии и магнетронного напыления.

Нитридные гетероструктуры на подложках сапфира. Совместно коллегами из Университета г. Аахен и фирмой AIXTRON (Германия) спектроскопическими методами были оптимизированы температуры роста и расходы газов для роста высококачественных эпитаксиальных слоев GaN. Были получены высококачественные эпитаксиальные слои GaN с порогом генерации при оптической накачке 170 кВт/см^2 (Рис. 1,а) [1]. Исследование фотолюминесценции InGaN/GaN гетероструктур, в том числе с множественными квантовыми ямами (МКЯ), влияние на нее постростового отжига с ультрафиолетовой подсветкой (Рис. 1,б), позволило оптимизировать их рост для различного процентного содержания индия в ямах [2] и получить впервые генерацию в синей области спектра при оптическом возбуждении (Рис. 1,с) [3]. Исследования с коллегами из Вильнюсского университета зависимости эффективности излучательной

рекомбинации от плотности мощности возбуждения показали, что относительная характеристика эпитаксиальных слоев GaN возможна только при высоких уровнях возбуждения, что обусловлено существенным вкладом в эффективность излучательной рекомбинации при низких уровнях возбуждения остаточной концентрации равновесных носителей заряда [4].

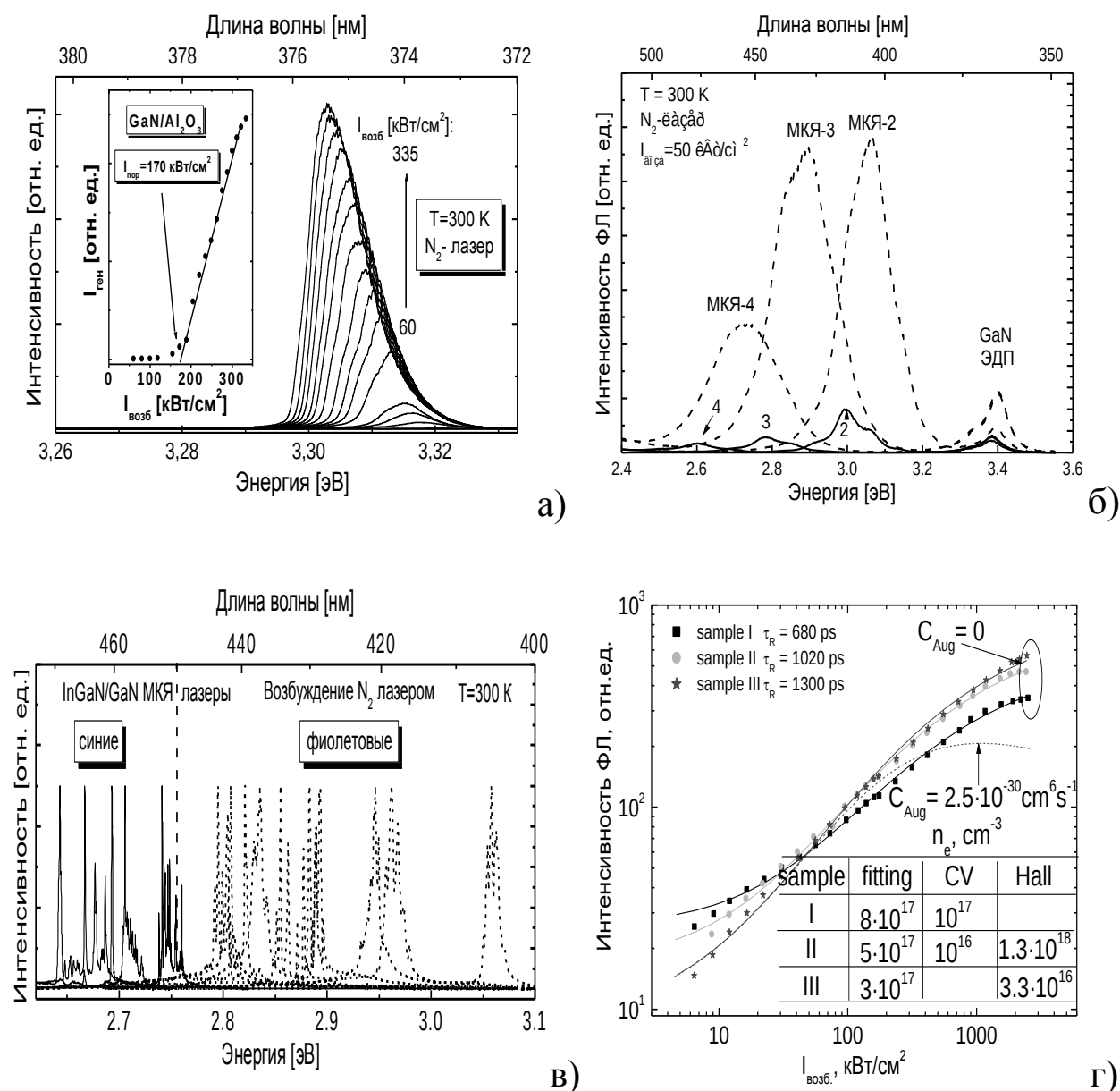


Рис.1. Спектры генерации при оптическом возбуждении GaN/Al₂O₃ эпитаксиальных слоев а) и InGaN/GaN МКЯ в), спектры ФЛ InGaN/GaN МКЯ до (сплошная) и после (пунктир) отжига б), интенсивность межзонной рекомбинации GaN/Al₂O₃ в зависимости от интенсивности возбуждения г)

Применение техники фотоиндуцированного отражения позволило оценить величины внутренних электрических полей по осцилляциям Франка-Келдыша (Рис. 2.а, б). Техника низкотемпературного картирования фотолюминесценции позволила определить области донорно-акцепторной рекомбинацией в AlGa_N/Ga_N/AlGa_N гетероструктура СВЧ транзисторов (Рис.2.в, г) и создать метод неразрушающего контроля таких гетероструктур.

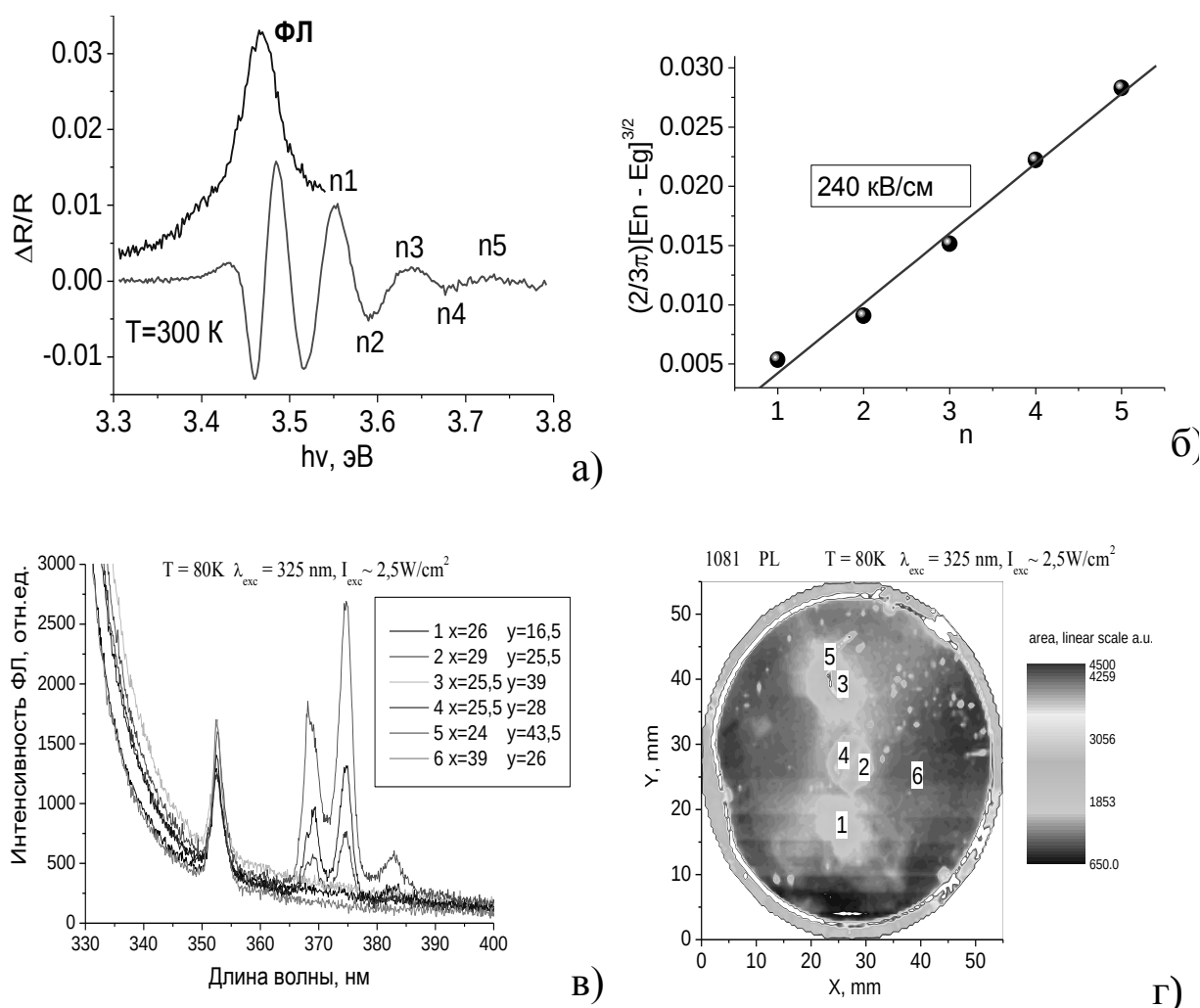
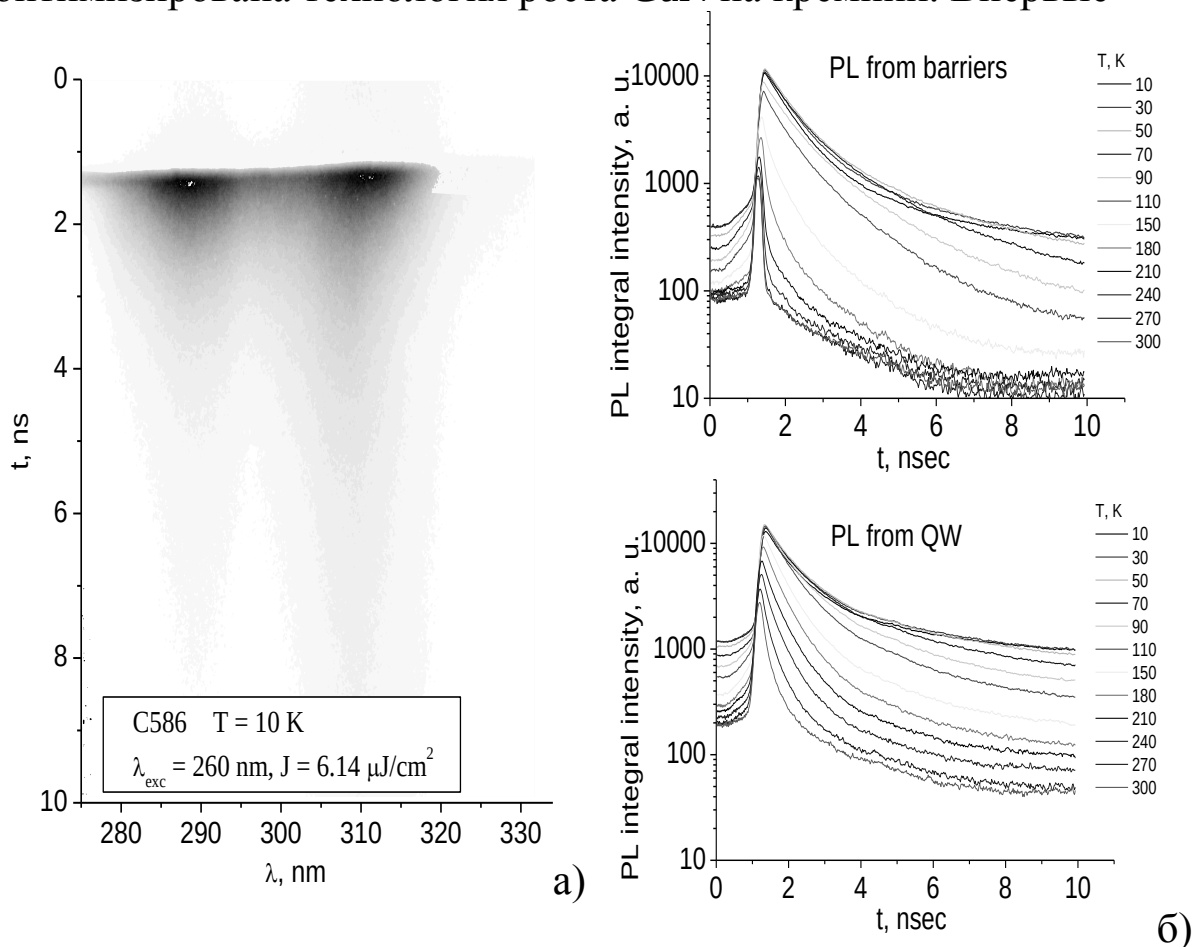


Рис.2. Спектры фотолюминесценции и фотоиндуцированного отражения (ФИО) а), положения экстремумов ФИО в зависимости от номера б) при комнатной температуре, спектры фотолюминесценции в) и карта интенсивности донорно-акцепторной полосы люминесценции г) при температуре жидкого азота AlGa_N/Ga_N/AlGa_N гетероструктура СВЧ транзисторов

Многолетняя совместная работа с ФТИ им. А.Иоффе (Россия) привела к созданию AlGaN гетероструктур с квантовыми ямами из субмонослойных GaN прослоек в AlGaN матрице лазерного качества [5], имеющих генерацию в области 270-310 нм. Применение такой структуры квантовых ям позволило уменьшить квантоворазмерный эффект Штарка, что доказывается время разрешенной спектроскопией (Рис. 3.а,б) и влиянием на спектры излучения уровня возбуждения, и понизить порог генерации до величины менее 600 кВт/см² (Рис. 3.в) [6]. Этот результат является в настоящее время лучшим мировым достижением для гетероструктур, выращенных на сапфире.

Нитридные гетероструктуры на подложках кремния. Более 10 лет назад, совместно коллегами из Университета г. Аахен и фирмой AIXTRON (Германия) была разработана и оптимизирована технология роста GaN на кремнии. Впервые



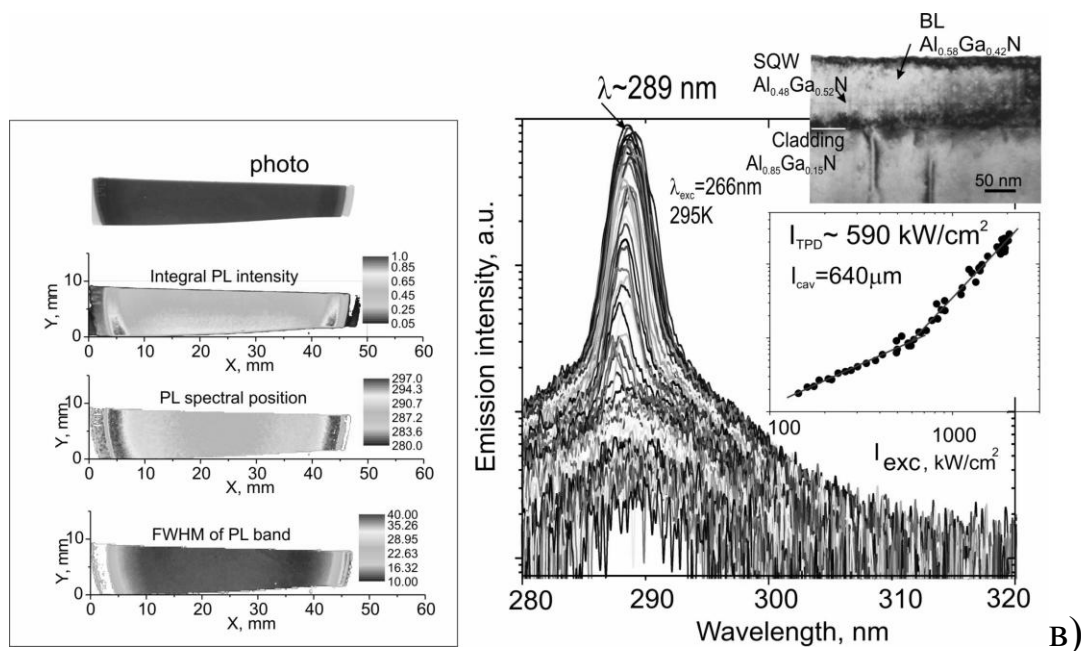
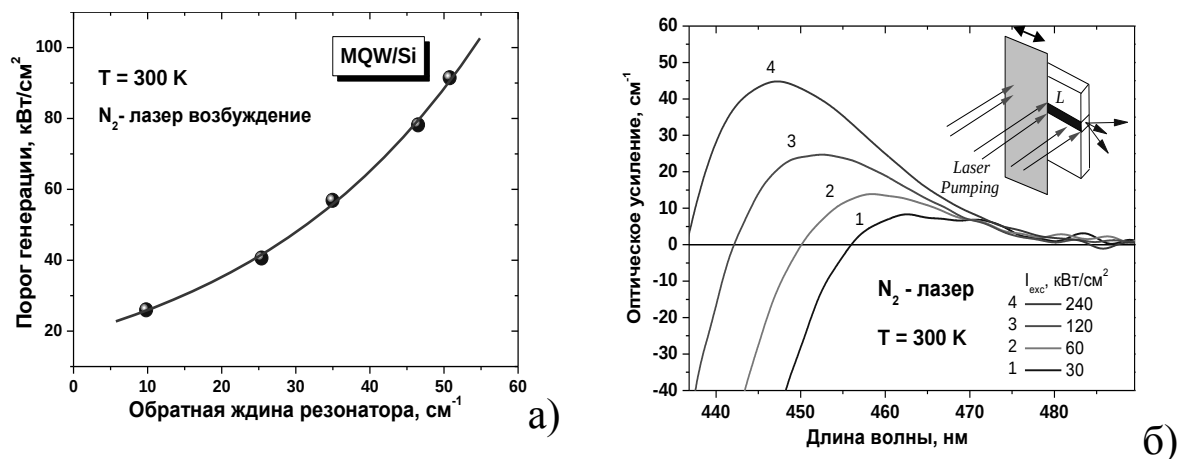


Рис.3. Разрешенные во времени спектры фотолюминесценции а), кинетики полос люминесценции в зависимости от температуры б), карты параметров фотолюминесценции и спектры излучения с торца резонатора в зависимости от интенсивности возбуждения в)

была получена генерация на эпитаксиальных слоях GaN [7] и множественных квантовых ямах (MQW) InGaN/GaN [8], выращенных на кремниевых подложках. Это достижение нашло широкий международный отклик [9-11]. Оптимизация толшины ростовых условий квантовых ям InGaN и позволила получить гетероструктуры с порогом генерации менее 25 кВт/см^2 при комнатной температуре и высоким оптическим усилением (Рис. 3.а, б). Малая величина порога генерации и большое значение характеристической температуры $T_0=205 \text{ K}$ позволили получить генерацию на этих гетероструктурах до 360°C [12].



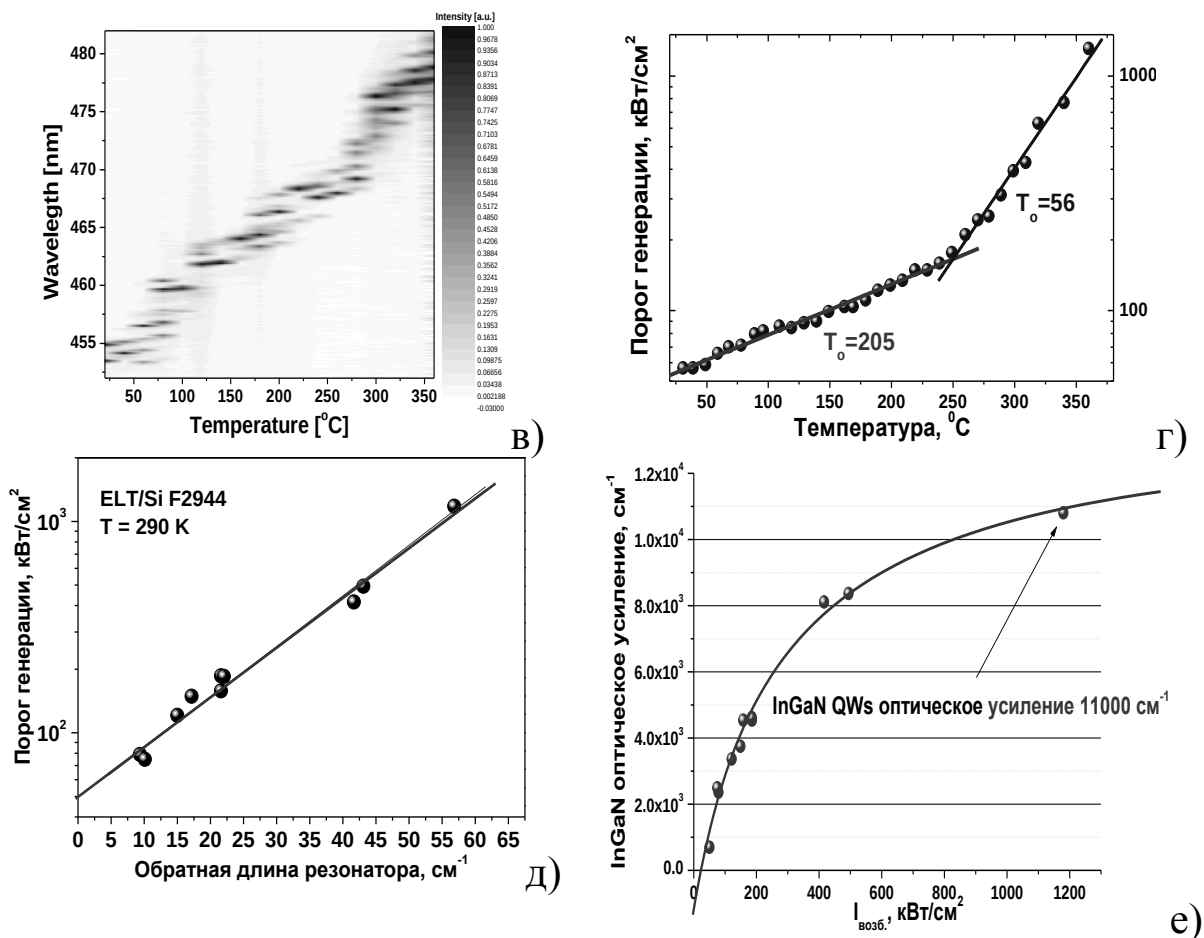


Рис.4. Порог генерации MQW а) и светодиодных гетероструктур в) от обратной длины резонатора; спектры усиления MQW б) и величина оптического усиления светодиодных гетероструктур г) в зависимости от уровня возбуждения; спектры и порог генерации MQW в зависимости от температуры

Светодиодные структуры, выращенные с подобным дизайном, показали низкий порог генерации при оптическом возбуждении и материальное оптическое усиление более 10^4 см⁻¹ [13]. Таким образом, были разработаны технологические основы актуальной сейчас технологии “GaNonSi”.

Гетероструктуры на основе II-VI гетероструктур для лазеров зеленой области излучения. Активно развиваются совместные работы с ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН по оптимизации дизайна и МПЭ роста гетероструктур с активной областью из самоорганизованных квантовых точек ZnCdSe в ZnSe квантовой яме [14]. В настоящее время созданы гетероструктуры с порогом генерации около 1 кВт/см², что позволяет эффективно осуществлять накачку таких лазеров излучением фиолетовых и синих промышленно выпускаемых InGaN инжекционных лазеров

[15]. Эти результаты нашли международный отклик [16]. Нами предложен вариант микрочип лазера, когда ZnCdSe лазер монтируется непосредственно в корпусе InGaN лазерного диода. Такое решение может быть конкурентоспособным на бурно развивающемся рынке зеленых лазеров для микропроекторов.

Гетероструктуры для солнечной энергетики. Совместно коллегами из Университета г. Аахен и фирмой AIXTRON (Германия) спектроскопическими методами исследовались трех переходные солнечные элементы, выращенные МОС-гидридной эпитаксией на подложках Ge. Было показано, что эффективность работы отдельных р-п переходов сильно зависит от плотности мощности излучения. Для картирования нагрузочных характеристик таких солнечных элементов была создана экспериментальная установка с пятном лазерного излучения варьируемого диаметра и различными длинами волн лазеров, обеспечивающих независимое возбуждение различных р-п переходов. Кроме того, ведутся интенсивные совместные работы по оптимизации МОС-гидридной эпитаксии слоев InN и InGaN с высоким содержанием индия и InGaN:Mg, перспективных для солнечной энергетики [17]. Совместно с ООО Изовак (Беларусь) были оптимизированы режимы магнетронного напыления слоев AlZnO, CuInGaSe₂ и созданы на этой основе солнечные элементы с КПД 14% и солнечные модули с КПД около 11 % [18].

Литература

[1] R.A. Taylor, S. Hess, et al. Stimulated emission and excitonic bleaching in GaN epilayers under high-density excitation. Phys. Stat. Sol. B **216**, 465 (1999).

[2] I.P. Marko, E.V. Lutsenko, et al. Influence of UV Light-Assisted Annealing on Optical Properties of InGaN/GaN Heterostructures Grown by MOVPE. Phys. Stat. Sol. B **216**, 175 (1999).

[3] G.P. Yablonskii, E.V. Lutsenko, et al. Blue InGaN/GaN multiple-quantum-well optically pumped lasers with emission wavelength in the spectral range of 450–470 nm. Appl. Phys. Lett. **79**, 1953 (2001).

[4] Будет опубликована E.V. Lutsenko, M.V. Rzhetski, et al. Peculiarities of photoluminescence efficiency dependence on

excitation intensity in GaN/Al₂O₃ epilayers. Phys. Stat. Sol. (2013).

[5] V. N. Jmerik, A. M. Mizerov, et al. Low-threshold 303 nm lasing in AlGaIn-based MQW structures with an asymmetric waveguide grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on c-sapphire. Appl. Phys. Lett. **96**, 141112 (2010).

[6] Будет опубликована V.N. Jmerik, et al. Lowering the sub-300 nm wavelength lasing threshold in AlGaIn SQW structures with localized states induced by PA MBE growth. Journal of Crystal Growth (2013).

[7] A.G. Ryabtsev, E.V. Lutsenko, et al. Study of Laser Threshold Temperature Sensitivity in Optically Pumped GaN Epilayers. Phys. Stat. Sol. C **0**, 479 (2002).

[8] E.V. Lutsenko, V.N. Pavlovskii, et al. Growth, Stimulated Emission, Photo- and Electroluminescence of InGaIn/GaN EL-Test Heterostructures. Phys. Stat. Sol. C **0**, 272 (2002).

[9] Jacqueline Hewett. Silicon substrates give cheap devices. LEDs and lasers based on silicon substrates promise low-cost production. <http://optics.org/article/9537>

[10] Researchers report InGaIn/GaN lasers on silicon. (2002) <http://www.compoundsemiconductor.net/csc/news-details.php?cat=news&id=9450>

[11] Silicon is substrate for gallium nitride-based lasers. (2002) <http://www.laserfocusworld.com/articles/print/volume-38/issue-9/world-news/newsbreaks/newsbreaks.html>

[12] A.L. Gurskii, E.V. Lutsenko, et al. High temperature operation of optically pumped InGaIn/GaN MQW heterostructure lasers grown on Si substrates. International Symposium Compound Semiconductors: Post-Conference Proceedings, 2003 <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=1354454>

[13] E.V. Lutsenko, N.P. Tarasuk, et al. High optical gain InGaIn/GaN MQW electroluminescent heterostructures grown on silicon by MOCVD. 4th International Conference Advanced Optoelectronics and Lasers. CAOL 2008. <http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=4671919>

[14] .V. Sedova, E. V. Lutsenko, et al. Low-threshold green laser heterostructures with Zn(Mg)SSe/ZnSe graded-index superlattice waveguide: Structural and optical properties. Appl. Phys. Lett. **98**,

171103 (2011).

[15] S.V. Sorokin, I.V. Sedova et al. Violet-green electrically pumped laser converter with output power over 150 mW. *Electronic Letters*. Vol. 48, Iss. 2, p. 118-119 (2012).

[16] Reseach rewiev. Ii β VI lasers produce powerful green emission. *Compound Semiconductor* March 2012, 51.

[17] C. Mauder, Ö. Tuna, et al. Highly n-type doped InGa N films for efficient direct solar hydrogen generation. *Phys. Stat. Sol. C* **9**, 964–967 (2012).

[18] E.V. Lutsenko, A.G. Vainilovich, et al. ZnO/CdS/CuInGaSe $_2$ /Mo/glass solar cells and solar cells monolithically integrated modules. Annual proceedings the technical university of Varna 2010. International Scientific and Applied Conference Opto-Nano Electronics and Renewable Energy Sources 2010. Proceedings, p 32-37. ISSN 1312-1839.

НАКОПЛЕНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ТРАНЗИСТОРНЫХ СТРУКТУРАХ С АКТИВНЫМИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ УРОВНЯМИ

Григорьян Л.Р., Куликов О.Н., Сахно М.А.

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

Широко используемые в современной электронике транзисторные структуры, как правило, имеют площадь коллекторного перехода, заметно превышающую площадь эмиттерного, а коэффициент передачи тока в схеме с общей базой не превышает единицы.

В настоящем сообщении рассмотрены транзисторные структуры с активными энергетическими уровнями, имеющих следующие особенности: во-первых, площадь коллекторного перехода на несколько порядков меньше площади эмиттерного, и, во-вторых, на коллекторном переходе, который далее будем называть активным контактом, существует умножение тока даже в том случае, если структура подключена по схеме с общей базой. В качестве активного контакта (АК) может выступать контакт металл-туннельно-прозрачный окисел полупроводник (МТОП-контакт) или локальный p^+ - r - переход, который вместе с p -областью структуры образует транзистор с "оборванной" базой (БИСПИН-структура). Оба типа структур представляют собой фактически структуры с распределенным эмиттерным p^+ - n -переходом и локальным АК с умножением тока.

Схематический вид структуры изображен на рисунке 1. Физические процессы в структурах с распределенным p^+ - n -переходом и технология изготовления рассматривались ранее в работах [1-3]. Разработанные на основе рассматриваемых структур ряд новых приборов позволяют эффективно преобразовывать мощность светового и СВЧ-излучения, постоянное напряжение, сопротивление, емкость в последовательность импульсов, которая легко преобразуется в машинный код либо может быть непосредственно использована в цифровых устройствах обработки информации.

Как показали проведенные нами дальнейшие детальные исследования полной дифференциальной проводимости обоих типов структур, их электрофизические свойства существенно отличаются от обычных транзисторных структур, причем важным процессом, определяющим специфичность характеристик структур, является рассматриваемые в настоящем сообщении процесс накопления заряда дырок в n -области (базе) структуры[4].

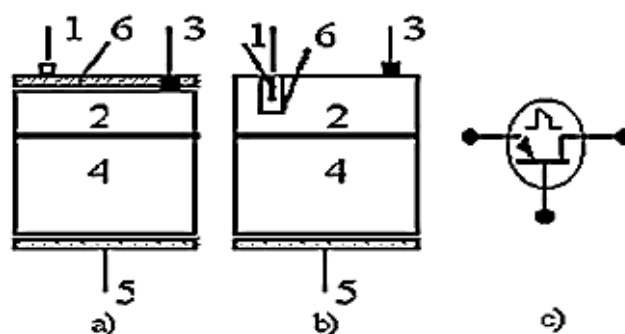


Рис. 1. Схематическое изображение структур с распределенным p^+ - n -переходом.

- 2- n -область, 4- p^+ -область, 3,5-омические контакты,
 а) 1-контакт МТОП, 6-туннельно прозрачный окисел,
 б) 1- n^+ -область, 6- p -область,
 с) схематический вид приборов в электрических схемах

Рассмотрим физические процессы, определяющие особенности электрофизических характеристик. При подаче на АК обратного напряжения U_a относительно базы при разомкнутом p^+ - n – переходе (резистор R_{p-n} отключен) экстракция дырок из базы через АК создает отрицательный градиент их концентрации вдоль распределенного p^+ - n – перехода (РП). В результате уменьшается поток дырок из базы в p^+ - область, который был в равновесном состоянии, и встречный поток дырок из p^+ - области в базу оказывается неуравновешенным. Это приводит к накоплению дырок в базе, а p^+ - область распределенного эмиттерного p^+ - n – перехода приобретает отрицательный потенциал ϕ (плавающий потенциал).

В обычных транзисторах плавающий потенциал эмиттера, возникающий при подаче на коллектор обратного напряжения при разомкнутом эмиттере, не превышает, как известно, нескольких десятков милливольт. В рассматриваемых нами

структурах величина ϕ при $U_a=3\div 15$ В может достигать значений $0,5\div 2$ В. Это свидетельствует о значительном увеличении концентрации дырок в базе, что обусловлено особенностью “геометрии” структуры, приводящей к появлению ряда положительных обратных связей по току, стимулирующих процесс накопления неосновных носителей в базе и тем самым увеличение ϕ . Более интенсивному, чем в обычных транзисторах, накоплению дырок в базе структуры и в области пространственного заряда (ОПЗ) АК способствует падение напряжения на распределенном сопротивлении базы, которое у исследуемых структур достигает значений нескольких кОм. Поскольку потенциал p^+ -области вследствие ее высокой проводимости (10^2 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$) не зависит от координаты, потенциал вдоль распределенного p^+ - n -перехода при наличии тока через АК изменяется, причем, чем ближе участок РП к АК, тем меньше отрицательное значение ϕ . В локальном участке непосредственно под АК – величина ϕ может обратиться в нуль или приобрести положительное значение. Возникающее на p^+ - n – переходе напряжение U_p обусловлено, таким образом, экстракцией АК из базы дырок и падением напряжения на распределенном сопротивлении базы, и его величина зависит от напряжения, приложенного к АК, и сопротивления R_{p-n} , задающего ток через p^+ - n -переход и определяющего дополнительный ток через АК. С ростом концентрации дырок в базе увеличивается ток через АК, это приводит к увеличению U_p , что, в свою очередь, к увеличению Δp и т.д., т.е. возникает положительная обратная связь по току, поддерживающая процесс накопления дырок в базе. Этому процессу в значительной мере способствует усиление тока в АК [5].

Следующая причина накопления дырок связана с увеличением емкости активного контакта, так как его область пространственного заряда перестраивается так, что ионизованные доноры замещаются накапливаемыми дырками. Это приводит к сужению области пространственного заряда АК и увеличению его барьерной емкости. Поскольку сама величина объемного заряда при этом остается постоянной, происходит уменьшение

падения напряжения на активном контакте и увеличение напряжения на распределенном сопротивлении базы, что приводит к увеличению прямого смещения на локальном участке p^+-n -перехода и усилению инжекции дырок в базу.

Эквивалентная схема структур для рассматриваемого случая приведена рис. 2. Генератор тока αI_p учитывает усиление тока в АК, причем α может значительно превышать единицу. Зависимый источник U_p соответствует напряжению на распределенном переходе, возникающему непосредственно под АК. Применяя к полученной эквивалентной схеме законы Кирхгофа, получаем:

$$\left. \begin{aligned} I_a r_{\bar{o}} + I_a r_a + \alpha I_p r_a &= U_a \\ I_p R_{p-n} + U_p - r_{\bar{o}} I_a &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Учитывая, что концентрация дырок в локальном участке p – области РП Δp определяется соотношением:

$$\Delta p = \Delta p_n \exp\left(\frac{eU}{kT}\right) \quad (2)$$

где Δp_n – концентрация дырок под базовым контактом В (рис.2) а U смещение p^+-n – перехода на рассматриваемом локальном участке, из (3) и (4) для избыточной концентрации дырок в базе под АК получаем:

$$\Delta p_a = \Delta p_n \exp\left(\frac{eU_p}{kT}\right) = \Delta p_n \exp\left(\frac{I_a r_{\bar{o}} - I_p R_{p-n}}{kT}\right) \quad (3)$$

Из выражения (5) следует, что, задавая I_a и изменяя R_{p-n} , можно в широких пределах регулировать смещение РП и концентрацию носителей в базе непосредственно под АК. Из соотношения следует также, что избыточная концентрация дырок распределена экспоненциально вдоль направления ВА (рис.2) и максимальна под АК. Следует особо подчеркнуть, что описанные процессы в структуре (при $U_a < U_{ak}$), обусловлены требованиями

сохранения электронейтральности каждого участка структуры и диффузионно-дрейфового уравнивания токов через эти участки.

Как сказано выше α может существенно превышать единицу. Действительно, из характеристик при $i_k = 0,5$ мА и $i_{p-n} = 1$ мА при $U_a = 5$ В получаем:

$$\alpha = \frac{\Delta i_k}{\Delta i_{p-n}} \bigg|_{U_a = \text{const}} = \frac{6}{0,5} = 12 \quad (4)$$

Установлено, что максимальное значение α наблюдается при некоторых оптимальных значениях тока i_{p-n} , причем было замечено, что величина α зависит также от величины потенциала p^+ -области. Появление аномально больших значений α (для МТОП – структуры) может быть объяснено следующим образом. При сравнительно небольших обратных напряжениях ток через барьер в АК определяется в основном инжектированными из p^+ - n – перехода дырками. Однако, ввиду малой площади и небольшой эффективности окисла, область вблизи него обогащается аккумуляруемыми дырками, что приводит к значительному уменьшению толщины барьера и интенсивной эмиссии электронов с ПС, контролирующих барьер, и металла. Для компенсации избыточного заряда эмиттированных электронов в базу вытягивается значительное количество дырок из p^+ -области, и она приобретает отрицательный потенциал. Количество аккумуляруемых дырок, достаточных для «запуска» процесса туннельной эмиссии из ПС, приводящих к умножению тока на коллекторе, зависит от величины тока в подложку структуры. Возрастание α с ростом i_{p-n} должны наблюдаться только до определенного значения, так как с ростом i_{p-n} возрастает не только концентрация аккумуляруемых, но и экстрагируемые дырок, роль дырочного компонента тока все более и более возрастает, и коэффициент умножения на коллекторе уменьшается. Для Биспина, в котором коллекторный переход фактически представляет собой своеобразную «ловушку» для дырок, накопление дырок в ловушке, приводит в конечном итоге к понижению барьера, что в свою очередь приводит к встречной эмиссии электронов. Таким образом, все наблюдаемые

закономерности находятся в качественном согласии с развитой нами моделью умножение тока на АК. Все это позволяет сделать вывод, что наблюдаемые аномально большие значения α структур с АК и распределенным p^+ - n – переходом связаны с туннельной эмиссией электронов, которая стимулируется подтянутыми к активному контакту неосновными носителями.

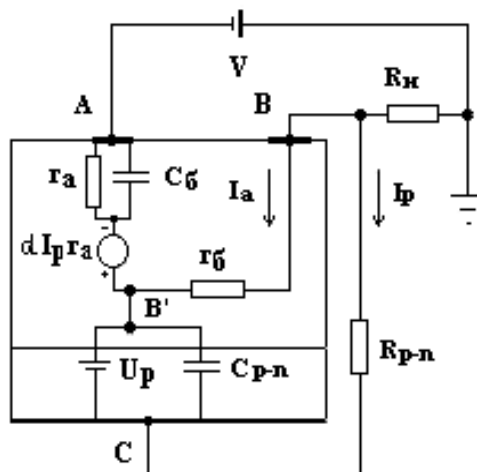


Рис. 2. Эквивалентная схема структур при $U_a < U_{ак}$.

где: А – активный контакт, В – базовый контакт, С – вывод p^+ - области. r_a , r_{p-n} , C_b , C_{p-n} – сопротивления и барьерные емкости соответственно АК и p^+ - n – перехода; r_b – распределенное сопротивление базы; R_n , R_{p-n} – внешние сопротивление нагрузки и сопротивление, перемикающее p^+ -область на базу; U_p – зависимый источник напряжения, αI_p – генератор, учитывающий наличие усиления тока в активном контакте

Увеличение концентрации дырок в базе структуры, связанное с рассмотренными выше процессами, вызывающее сужение ОПЗ активного контакта, приводит к увеличению напряженности поля в нем, и при некотором критическом напряжении на АК $U_{ак}$, лежащем для различных образцов в пределах $3 \div 15$ В, происходит его туннельный пробой, обусловленный туннельной эмиссией электронов.

Таким образом, транзисторные структуры с распределенным эмиттерным переходом являются многослойными структурами с накоплением заряда, причем изменение потенциала p^+ -области связано параметрическим изменением емкости ОПЗ p^+ - n – перехода СРП, причем это изменение происходит за счет периодического накопления дырок в локальном участке ОПЗ,

площадь которого совпадает с площадью активного контакта.

Литература

1. Муравский Б.С., Кузнецов В.И. Коэффициент передачи тока в структуре с барьером Шоттки. Радиотехника и электроника. 1980. т. 25. №5. С.1112-1114.

2. Муравский Б.С., Черный В.Н., Яманов И.Л., Потапов А.Н., Жужа М.А. Неравновесные электронные процессы в транзисторных структурах с туннельно-прозрачным окислом. Микроэлектроника. 1989. т.18. №4. С.304-309.

3. Булгаков С.С., Кнаб О.Д., Лысенко А.П. БИСПИН-новый прибор микроэлектроники. Обзоры по электронной технике. 1990. Серия 2. Вып.6. (1563)

4. Жужа М.А., Муравский Б.С. и др. Микроэлектроника. 1995. т. 24, вып.4.

5. Муравский Б.С., Рубцов Г.П., Григорьян Л.Р., Куликов О.Н. // Журнал радиоэлектроники. 2000. №10.
<http://jre.cplire.ru/win/oct00/2/text.html>.

НЕРАВНОВЕСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В МНОГОСЛОЙНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ

Григорьян Л.Р., Куликов О.Н., Сахно М.А.

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

Значительный интерес для функциональной электроники представляют физические процессы, связанные с образованием динамических неоднородностей в многослойных твердотельных структурах. Ранее нами кратко рассматривались особенности электрофизических и фотоэлектрических свойств сложных транзисторных структур [1], имеющих следующие особенности: во-первых, площадь коллекторного перехода на несколько порядков меньше площади эмиттерного, и, во-вторых, на коллекторном переходе, который далее будем называть активным контактом, существует инжекционная неустойчивость. Структура, в которой в качестве активного контакта выступает контакт в виде металл – туннельно-прозрачный – окисел – полупроводник (МТОП - контакт), получила название Туннелистор [2]. Следует отметить, что активный контакт (АК) создавался на расстоянии меньше диффузионной длины неосновных носителей от распределенного p^+ - n – перехода. Поверхностный потенциальный барьер в АК создавался за счет наличия в приповерхностном слое n – области поверхностных примесных центров, причем в этом качестве вступают поверхностные состояния (ПС). Основная особенность характеристик структур состоит в том, что, начиная с некоторого напряжения на АК относительно базы, даже при «оборванном» эмиттерном переходе в структуре возникают импульсные колебания тока через АК и пилообразные колебания потенциала на p^+ - области эмиттера.

Физические процессы в структурах с распределенным p^+ - n -переходом и технология изготовления рассматривались ранее в работах [3,4], проявляемая неустойчивость тока объясняется периодическим заполнением и опустошением поверхностных состояний и, соответственно, изменением высоты,

контролируемого ими потенциального барьера в структуре. Как показали проведенные нами дальнейшие детальные исследования полной дифференциальной проводимости обоих типов структур, их электрофизические свойства существенно отличаются от обычных транзисторных структур, причем важным процессом, определяющим специфичность характеристик структур, является процесс накопления заряда дырок в n-области (базе) структуры.

Было установлено, при приложении к активному контакту обратного напряжения происходит экстракция дырок из базы, причем, поскольку толщина базы составляет $10\div 15$ мкм, процесс экстракции захватывает всю область базы. Вдоль нее возникает отрицательный градиент концентрации в направлении к активному контакту, в результате этого нарушается равновесный поток дырок из базы p^+ -области, и встречный поток дырок из p^+ -области оказывается неуравновешенным. Это и приводит к накоплению дырок в базе, а p^+ -область приобретает равный по величине отрицательный заряд и, соответственно, некоторый потенциал. Эти процессы приводят к тому, что в результате накопления дырок в базе и связанным с ним сужением области пространственного заряда активного контакта при некотором обратном напряжении U_k происходит его туннельный пробой, приводящий к усилению тока, переключению и появлению разрывных колебаний тока через активный контакт и напряжения на p^+ -области.

Проведенный анализ свойств и особенностей поведения структур с распределенным p^+ -n – переходом (СРП) позволил перейти к построению модели структур с распределенным p^+ -n – переходом в наиболее общем виде [5]. Весь полученный массив данных будет логически объяснимым и понятным, если исходить из того, что возникновение неравновесного распределения зарядов в структуре обусловлено, прежде всего, процессами накопления и рекомбинации неосновных носителей заряда. Они не только затягивают восстановление начального значения высоты барьера за счет рекомбинации, но и приводят к изменению энергетической ширины барьера, вызывая тем самым изменение напряженности поля в области пространственного заряда [6].

Общие закономерности, связанные с неустойчивостью тока, и особенности её проявления в общих чертах могут быть объяснены на основе представления полупроводниковой структуры как динамической колебательной системы, основу которой составляют уравнения кинетики изменения заряда, уравнение Пуассона, связывающие заряд в ловушках с высотой барьера, и уравнение полного тока. Дальнейшие наши исследования показали, что, вследствие зависимости напряженности поля F от концентрации неосновных носителей Δp и влияния их на динамику протекания процессов в СРП, уравнение кинетики изменения заряда в ловушках, требует корректировки, учитывающей наличие изменения Δp [7].

С учетом этих замечаний, получены уравнения кинетики изменения заряда в поверхностных состояниях для МТОП-структуры, качественный анализ которых позволил без получения количественного решения выявить такие важные моменты, как характер поведения структуры СРП, возможность возникновения устойчивых колебаний в структуре, оценка максимальных значений кинетики изменения заряда.

Анализ решений показал, что при критическом значении напряженности поля F_k в МТОП – контакте, соответствующего некоторой концентрации аккумулированных дырок, концентрация электронов на ПС уменьшается за счет туннелирования электронов с поверхностных состояний (ПС) в зону проводимости, причем напряженность поля на этом участке в течение времени τ_1 (время ионизации) ПС может оставаться постоянной или даже возрастать за счет сужения ОПЗ и втягивания в приповерхностную область дырок. Эмиссия электронов из ПС, контролирующая барьер в контакте, приводит к уменьшению его высоты, что в свою очередь приводит к увеличению тока термоэлектронной эмиссии из металла. Это вызывает увеличение проводимости и сужение ОПЗ за счет втягивания в приповерхностную область дырок, компенсирующих заряд электронов, эмиттированных из металла. В результате происходит опустошение ПС, спрямление зон полупроводника и резкое возрастание тока через контакт. После уменьшения напряженности поля ниже F_k и, следовательно,

уменьшения концентрации дырок на границе окисел-полупроводник p_s , начинает преобладать захват электронов на ПС, при этом вероятность туннелирования близка к нулю. Если скорость поступления дырок в n – слой из p^+ - области невелика, захват электронов на ПС начинает преобладать над рекомбинацией и ток резко спадает. При этом захват электронов на ПС вызывает уменьшение проводимости приповерхностной области полупроводника, и происходящее в результате заполнения ПС восстановление барьера приводит к расширению ОПЗ, уменьшению в ней поля, кроме того, резкому ограничению термоэлектронного тока из металла. Через промежуток времени $\tau_2 + \tau_3$ (время заполнения ПС с учетом времени рекомбинации) концентрация ПС принимает первоначальное значение. После заполнения ПС до начального квазиравновесного значения напряженность поля в ОПЗ остается еще ниже критического значения до тех пор, пока концентрация дырок в приповерхностной области полупроводника не достигнет значения, соответствующего началу туннельной эмиссии из ПС и снова происходит начало опустошения ПС за счет туннелирования электронов с ПС [7].

Физические процессы, обуславливающие скачки связаны с накоплением неосновных носителей в базе структуры. Действительно после заполнения ПС, напряженность электрического поля лишь через время τ_4 (время запаздывания) вновь достигает критического значения, что и обуславливает неустойчивое состояние системы. После опустошения ПС, повторный захват электронов на них возможен лишь после рекомбинации накопившихся в базе неосновных носителей.

Если начальная напряженность поля намного превышает F_k , т.е. процесс накопления дырок преобладает над рекомбинацией, и после начала уменьшения напряженности поля избыточная концентрация p_s поддерживается более высокой, то рекомбинация преобладает над захватом, и уменьшение поля продолжается, так что структура переходит в состояние с высокой проводимостью. В том случае, когда после увеличения напряженности поля, избыточная концентрация p_s поддерживается ниже, то захват преобладает над рекомбинацией,

увеличение F продолжается, и структура переходит в состояние с пониженной проводимостью.

Таким образом, на основе учета зависимостей напряженности поля F от накопления и рекомбинации неосновных носителей (дырок), и влияния неосновных носителей на изменение заполнения ПС посредством анализа фазовых траекторий на фазовой плоскости объясняются особенности токовых импульсов в МТОП – структурах, обусловленные наличием в системе быстрых и медленных процессов.

Литература

1. Григорьян Л.Р., Муравский Б.С., Яманов И.Л. Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования. М, 1997, с.48-50.
2. Муравский Б.С., Яманов И.Л. Неравновесные электронные процессы в слоистых структурах с поверхностно - барьерным переходом. // ФТП. 1987. т.21. №5.
3. Муравский Б.С. и др. ФТП, 1972, т.6, №11, с.2114-2122.
4. Muravskiy B.C., Grigorian L.R. // Proceedings of International Semiconductor Device Research Symposium, USA Charlottesville, 1997, p. 233 – 236.
5. Григорьян Л.Р., Муравский Б.С. Моделирование неравновесных электрофизических процессов в структурах с распределенным p^+-n^- переходом. Моделирование неравновесных систем-98. Тезисы докладов Первого всероссийского семинара. Красноярск. 1998. С. 53-54.
6. Муравский Б.С., Рубцов Г.П., Григорьян Л.Р., Куликов О.Н. // Журнал радиоэлектроники. 2000. №10.
<http://jre.cplire.ru/win/oct00/2/text.html>
7. Муравский Б.С. и др. Микроэлектроника, 1989. т.18. вып.4, с.304-309.

ЗАКОН ДИСПЕРСИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА L-ЭКСТРЕМУМОВ В КРИСТАЛЛАХ ВИСМУТА И СПЛАВАХ $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $0 \leq x \leq 0.22$

Мальцев А.С.¹, Грабов В.М.²

¹Кубанский государственный технологический университет, Краснодар,
asmaltsevua@yandex.ru

²Российский государственный педагогический университет
им.А.И.Герцена, Санкт-Петербург, vmgrabov@yandex.ru.

Эксперимент и теория

В работе[1] экспериментально исследованы спектры отражения ИК-электромагнитного излучения кристаллов висмута и сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $0 \leq x \leq 0.22$, нелегированных, а также легированных донорными и акцепторными примесями вплоть до пределов их растворимости, 0.3 ат.% теллура и 1 ат.% олова, при $\vec{k} \parallel C_3$, $\vec{E} \perp C_3$, и $\vec{k} \perp C_3$, $\vec{E} \perp C_3$, $\vec{E} \parallel C_3$ в интервале температур 80-300 К. Спектры полностью определяются объемными свойствами кристалла и в интервале температур 77-300 К выполняется условие $\omega_p \tau \gg 1$, что обеспечивает возможность измерения частотного положения плазменного края в спектрах отражения независимо от величины параметра затухания и конкретного механизма релаксации носителей заряда. Экспериментальное измерение спектров плазменного отражения обеспечивает возможность определения двух компонентов анизотропной оптической эффективной массы m_{11}^* и m_{33}^* L-электронов от концентрации носителей заряда до $n = 5.35 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ и положения уровня химического потенциала до $E_F \approx 300 \text{ мэВ}$.

Наиболее полная модель закона дисперсии носителей заряда L-экстремумов в висмуте предложена на основе деформационной теории Волковым и Фальковским[2], а также на основе $(\vec{k} \parallel \vec{p})$ взаимодействия - Макклором и Чоем [3]. Обе теории приводят практически к одной модели, которая в атомной системе единиц в системе координат, связанной с осями симметрии кристалла, имеет вид [3]:

$$E_+ * E_- = f$$

$$\begin{aligned}
E_+ &= E + \frac{1}{2} \left(E_g + \alpha_{v11} k_x^2 + \alpha_{v22} k_y^2 + \alpha_{v33} k_z^2 + 2\alpha_{v23} k_y k_z \right) \\
E_- &= E - \frac{1}{2} \left(E_g + \alpha_{c11} k_x^2 + \alpha_{c22} k_y^2 + \alpha_{c33} k_z^2 + 2\alpha_{c23} k_y k_z \right) \\
f &= Q_{11}^2 k_x^2 + Q_{22}^2 k_y^2 + Q_{33}^2 k_z^2 + P_{2222} k_y^4 + P_{2223} k_y^3 k_z + (P_{2233} k_z^2 + P_{1122} k_x^2) k_y^2
\end{aligned} \tag{1}$$

Из этого соотношения можно получить все другие модели, применяемые для анализа физических свойств висмута.

Особое внимание было уделено обоснованности и надежности полученных результатов. Показано, что верхний предел применения спектров плазменного отражения в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ для изучения закона дисперсии L-электронов ограничен вкладом дополнительного экстремума зоны проводимости. Большое внимание было уделено исследованию спектральной зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. Установлена корреляция между высокочастотной диэлектрической проницаемостью и величиной прямого энергетического зазора E_{gL} . Впервые установлено, что отклонения от теории Друде в поведении действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости наблюдается в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, легированных малым содержанием примесей и связаны с вкладом межзонных переходов и взаимодействия с колебаниями решетки в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, когда соответствующие частоты близки к плазменной частоте ω_p . Эти вклады ограничивают эффективность метода плазменного отражения в применении к изучению энергетического спектра носителей заряда L-экстремумов в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ со стороны малых энергий. Результаты низкотемпературных исследований закона дисперсии носителей заряда в слабелегированных кристаллах были использованы, как исходные, при исследовании закона дисперсии носителей заряда в легированных кристаллах типа висмута в широкой области энергий, при температурах $T \geq 77\text{K}$. Частоты плазменного резонанса и оптические эффективные массы определены следующим образом:

$$\left(\omega_{pe}^{\perp}\right)^2 = \frac{e^2 n_e}{2\varepsilon_{\perp}^{\infty} m_{11}^e}; \quad \left(\omega_{pe}^{\parallel}\right)^2 = \frac{e^2 n_e}{\varepsilon_{\perp}^{\infty} m_{33}^e}; \quad \frac{1}{m_{\perp}^{opt}} = \frac{1}{2m_{11}^e}; \quad \frac{1}{m_{\parallel}^{opt}} = \frac{1}{m_{33}^e}. \quad (2)$$

Концентрация носителей заряда определялась по экспериментальным результатам измерения коэффициента Холла в классически сильном магнитном поле. Из плазменных частот с использованием данных по ε_{∞} и концентрации носителей заряда в соответствии с выражениями (2) были определены значения соответствующих оптических эффективных масс и компонентов тензора эффективных масс m_{11}^* и m_{33}^* L-электронов зоны проводимости. Для закона дисперсии Макклюра и Чоя (1) в симметричных направлениях при отсчете энергии от дна зоны проводимости эффективные массы определяются соотношением:

$$m_{ii}(E_F) = \frac{\left(E_F + \frac{1}{2}E_g\right)}{\sqrt{\alpha_{Cii}^2 \left(E_F + \frac{1}{2}E_g\right)^2 + Q_{ii}^2 E_g \alpha_{Cii} + Q_{ii}^4}}. \quad (3)$$

Из выражений (3) следует, что закон дисперсии и эффективные массы при малых (k) и энергии определяются в основном значениями параметров Q_{ii} . Но по мере увеличения (k) и (E) роль параметров α_{ii} возрастает, и они становятся определяющими в пределе больших энергий $E \gg E_g$. Эффективность метода плазменного отражения как раз заключается в том, что он позволяет исследовать закон дисперсии в этой, пока недоступной большинству других методов, области энергии носителей заряда.

Расчет концентрации носителей для общего случая модели Макклюра и Чоя и Волкова-Фальковского в данной работе производился численно. При этом можно получить зависимость концентрации носителей заряда от энергии для любой модели закона дисперсии, являющейся частным случаем выражения (1). Полученные результаты зависимостей $n_L(E)$ и $m_{ii}^*(E)$ использовались для анализа применимости той или иной модели закона дисперсии L-электронов.

Однако самыми надежными следует считать выводы о законе дисперсии носителей заряда, полученные непосредственно из экспериментальных данных без

использования каких либо модельных представлений. Такими являются полученные из спектров отражения значения плазменных частот $\omega_p^\perp$ и $\omega_p^\parallel$, а также концентрация носителей заряда, полученная из данных по эффекту Холла.

Концентрационная зависимость отношений (n/m_{ii}) , получаемых непосредственно из плазменных частот, представлена на рис.1. Нелинейная зависимость при малых концентрациях свидетельствует о сильной неквадратичности закона дисперсии, а близкая к прямолинейной при больших концентрациях указывает на приближение закона дисперсии к квадратичному с независимыми от концентрации носителей заряда эффективными массами.

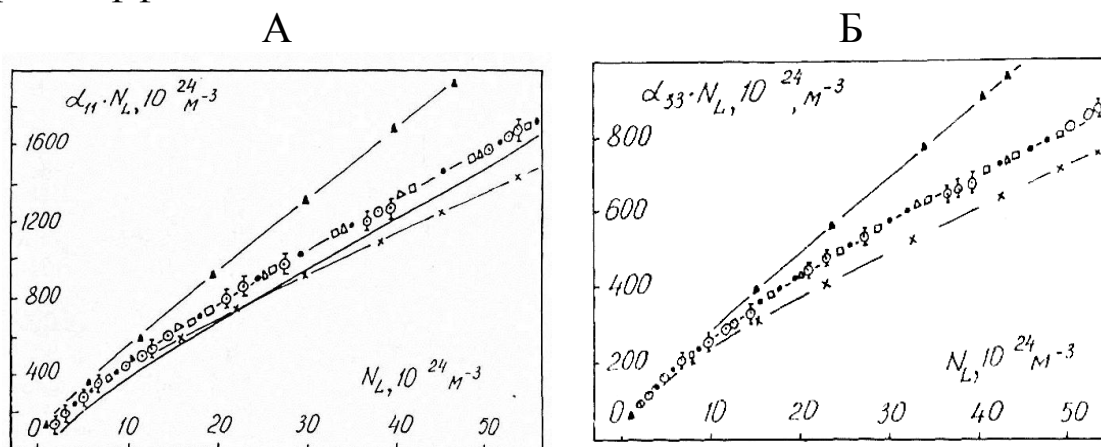


Рис.1. Зависимость отношения : А- $(m_{11}^*/n) = \alpha_{11} N_L$ и Б- $(m_{33}^*/n) = \alpha_{33} N_L$ от концентрации L-электронов в Вi, $T=78$ К. С экспериментальными точками (o) согласуется расчетная зависимость по модели Макклюра и Чоя с $\alpha_{11}=24$, $\alpha_{33}=12$

На рис. 2 представлена зависимость $(m_{11}^*)^{-1}$ и $(m_{33}^*)^{-1}$ от концентрации. Основной вывод, который следует из этих графиков, заключается в том, что эффективные массы m_{11}^* и m_{33}^* в зависимости от концентрации носителей заряда и, следовательно, от их энергии асимптотически приближается к некоторым значениям насыщения, т.е. закон дисперсии L-электронов в кристаллах висмута от сильно не квадратичного при малых энергиях и концентрациях $n < 1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ переходит к квадратичному в области больших энергий и концентраций $n > 3 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ носителей заряда.

Анализ общего выражения (1) для закона дисперсии носителей заряда L-экстремумов в кристаллах типа висмута

показывает, что соответствие с экспериментальными данными (рис.3,4), в широком интервале энергий может быть достигнуто при $\alpha_{11} \neq 0$ и $\alpha_{33} \neq 0$.

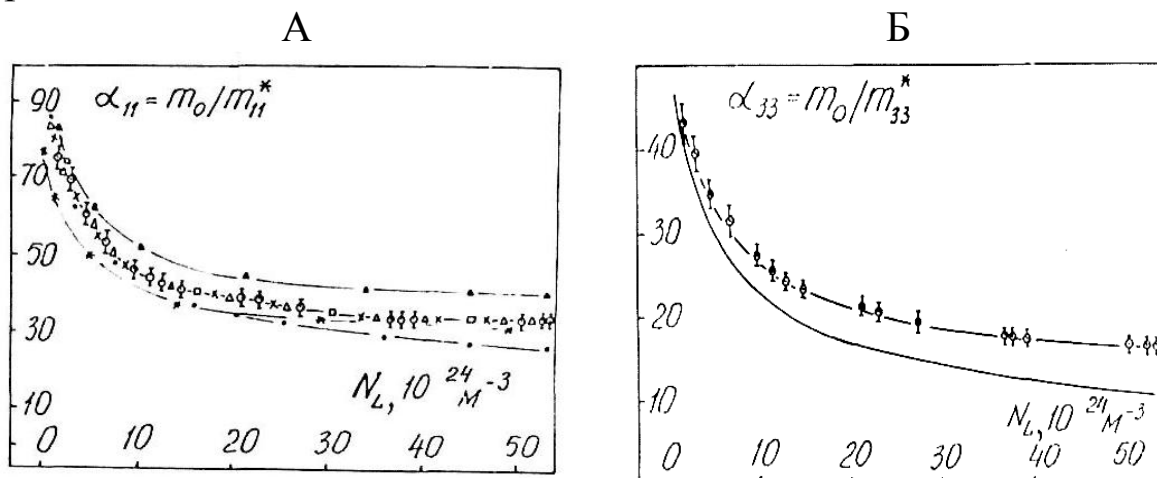


Рис. 2. Зависимость обратной эффективной массы : А- α_{11} , Б- α_{33} L-электронов от их концентрации в Вi, $T=78$ К. С экспериментальными точками ($\circ$) согласуется расчетная зависимость по модели Макклюра и Чоя с $\alpha_{11}=24$, $\alpha_{33}=12$

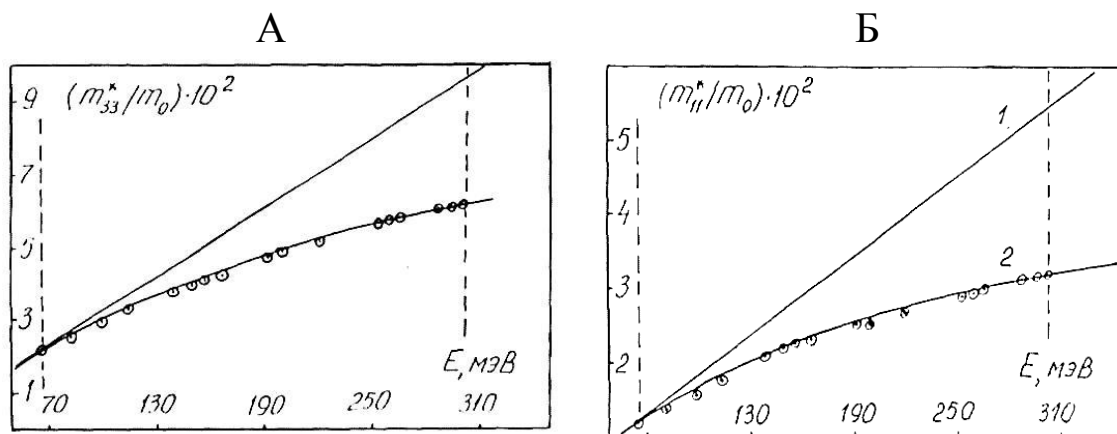


Рис. 3. Зависимость эффективной массы : А- m_{11}^* , Б- m_{33}^* от энергии Ферми в легированном теллуром висмуте, $T=78$ К. С экспериментальными точками ($\circ$) согласуется расчетная зависимость по модели Макклюра и Чоя $\alpha_{11}=24$, $\alpha_{33}=12$

Из этого же выражения видно, что при больших (k) , когда $(Q_{ii})^2 k_i^2 \ll (\alpha_{ii})^2 k_i^4$, закон дисперсии стремится к квадратичному, $E = \sum_i (\hbar^2 \alpha_{ii} k_i^2 / 2) = \sum_i (\hbar^2 k_i^2 / 2 m_{ii}^*)$, где α_{ii} представляют собой обратные эффективные массы $(m_{ii})^{-1}$ в области насыщения. Таким образом, из данных рис. 3-6 можно количественно оценить неизвестные до сих пор параметры носителей заряда α_{11} и α_{33} , полагавшиеся равными нулю при анализе закона дисперсии в области малых энергий.

Следующим этапом обработки экспериментальных данных являлся численный анализ концентрационной зависимости отношений (n/m_{ii}) на основе общего выражения для закона дисперсии (1) с целью определения набора параметров, наилучшим образом описывающего экспериментальные зависимости. При этом в качестве исходных для E_g , Q_{ii} , α_{22} были взяты параметры, определенные в [4], и оценки $\alpha_{11} \approx 30$ и $\alpha_{33} \approx 15$ для искоемых коэффициентов. Следует отметить, что представленные зависимости в области энергий $E > 70$ мэВ нечувствительны к изменению параметров E_g и Q_{ii} , но сильно изменяются при изменении параметров α_{ii} , что имеет важное значение для поставленных в работе целей. При этом зависимости невозможно описать при $\alpha_{11} = 0$ и $\alpha_{33} = 0$ каким либо набором всех остальных параметров. Более того, удовлетворительное описание этих зависимостей с точностью, соответствующей полученным из эксперимента данным по (n/m_{ii}^*) и (n) , может быть достигнуто только при значениях этих параметров $\alpha_{11} = 24 \pm 2$ и $\alpha_{33} = 12 \pm 1$. Расчетные кривые с этими значениями α_{11} и α_{33} и значениями других параметров из (1) также приведены на рисунках сплошными линиями, которые проходят через все экспериментальные точки. Для сравнения на этих же рисунках приведены кривые для больших и меньших значений параметров α_{11} и α_{33} . Из рисунков видно, что на начальном участке все кривые практически совпадают. Численный анализ показывает, что результаты расчета с $\alpha_{11} = 0$ и $\alpha_{33} = 0$ совпадают с экспериментальными данными в пределах погрешности эксперимента при $E < 70$ мэВ, $n < 1 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ и существенно расходятся при более высоких значениях энергии и концентрации носителей заряда.

Полученные результаты показывают, что закон дисперсии носителей заряда L-экстремумов зоны проводимости висмута, являясь анизотропным, оказывается качественно подобным во всех направлениях в k-пространстве. Нет одного выделенного направления $\alpha_{22} \neq 0$ при $\alpha_{11} = 0$ и $\alpha_{33} = 0$, а все $\alpha_{ii} \neq 0$ и эффективные массы асимптотически приближаются к насыщению по всем направлениям, но только при различных

энергиях.

Как уже отмечалось, экспериментально были исследованы спектры плазменного отражения и кристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $x = 0.03, 0.07, 0.12, 0.20$, легированных теллуром.. Обработка спектров осуществлялась так же как и в случае кристаллов легированного теллуром висмута. Результаты, полученные из экспериментально определенных плазменных частот и модельные расчеты по модели Макклюра и

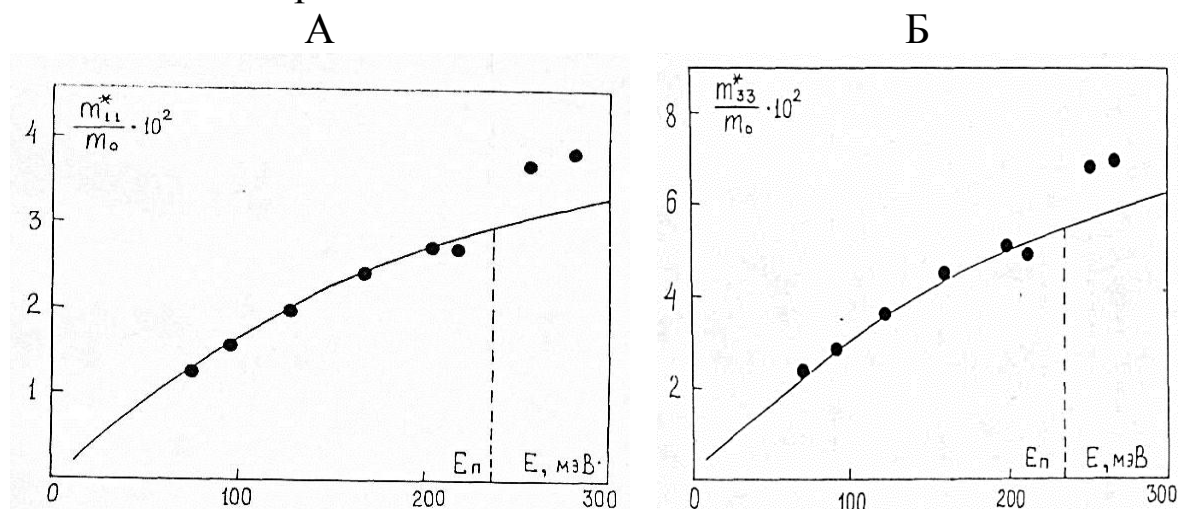


Рис. 4. Зависимость эффективной массы : А- m_{11}^* , Б- m_{33}^* от энергии Ферми в кристаллах $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07} < \text{Te} >$ при $T=80 \text{ K}$. Сплошные линии – расчет по модели Макклюра и Чоя с параметрами : $\alpha_{11}=24$, $\alpha_{33}=12$

Чоя для кристаллов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$, представлены на рис.4. Наблюдается хорошее согласие результатов расчета с экспериментом для всех кристаллов содержащих Sb в широком диапазоне концентрации носителей заряда и их энергии, но при больших концентрациях и энергиях имеет место выходящее за пределы погрешностей эксперимента расхождение между результатами расчета и экспериментальными точками (Рис.4). Результаты расчета для $\alpha_{11} = 0$ и $\alpha_{33} = 0$ также не согласуются с экспериментальными данными за исключением начальных участков кривых, так же как и для висмута.

Для понимания причины расхождений расчета с экспериментом в области больших концентраций и энергий носителей заряда следует обратить внимание на результаты исследований явлений переноса, особенно анизотропии термоэдс в кристаллах легированных теллуром сплавов висмут-сурьма,

которые, однозначно указывают на наличие в зоне проводимости кристаллов висмут-сурьма дополнительного экстремума с характерной для точки Т зоны Бриллюэна анизотропией изоэнергетических поверхностей и большей по сравнению с L-экстремумами плотностью состояний, который опускается по шкале энергий относительно L-экстремумов в зависимости от (х), во всяком случае, до $x = 0.12$. Таким образом, впервые, методом плазменного отражения, обнаружен дополнительный экстремум в зоне проводимости кристаллов висмут-сурьма, энергетическое положение которого в зоне проводимости висмута можно оценить по экстраполяции его зависимости от (х), что дает примерно 260 мэВ относительно положения L-экстремумов в висмуте. Интересно, что в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, при переходе от $x = 0.12$ к $x = 0.20$ наблюдается увеличение энергетического интервала между L-экстремумом и дополнительным экстремумом зоны проводимости.

Важным следствием является и то, что закон дисперсии носителей заряда для разделенных малым энергетически зазором L-экстремумов в кристаллах висмута оказывается качественно подобным закону дисперсии носителей заряда в других полуметаллах и узкозонных полупроводниках, таких как халькогениды олова и свинца, для которых справедлива так называемая модель Диммока [5]:

$$\left[E - \frac{E_g}{2} - \frac{\hbar^2}{2m_t^-} (k_x^2 + k_y^2) - \frac{\hbar^2}{2m_\ell^-} k_z^2 \right] * \left[E + \frac{E_g}{2} + \frac{\hbar^2}{2m_t^+} (k_x^2 + k_y^2) + \frac{\hbar^2}{2m_\ell^+} k_z^2 \right] =$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m_0^2} [P_\perp^2 (k_x^2 - k_y^2) + P_\parallel^2 k_z^2] \quad (3)$$

отличающаяся от (1) только численными значениями параметров спектра, симметрией и анизотропией изоэнергетических поверхностей. В законе дисперсии Диммока все коэффициенты, эквивалентные α_{ij} закона Макклюра и Чоя, не равны нулю и вносят заметный вклад в энергетическую зависимость эффективных масс в соединениях SnTe, PbTe, хотя перехода эффективных масс к насыщению экспериментально не наблюдалось во всей области легирования. Таким образом, закон дисперсии носителей заряда имеет общий вид (1, 3) для широкого

класса кристаллов полуметаллов и узкозонных полупроводников.

Выводы

1. Анализ экспериментальных спектров плазменного отражения легированных теллуром кристаллов висмута обеспечивает надежное определение эффективных масс носителей заряда L-экстремумов и исследование их закона дисперсии в широком интервале энергий. 2. Закон дисперсии носителей заряда L-экстремумов зоны проводимости висмута и монокристаллов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, $0 < x < 0.20$, в широком интервале изменения их концентрации и энергии описывается моделью Макклюра и Чоя (Волкова-Фальковского) с отличными от нуля всеми параметрами α_{ii} , в том числе α_{11} α_{33} . Численные значения параметров составляют: $\alpha_{11} = 24 \pm 2$ и $\alpha_{33} = 12 \pm 1$ и практически не зависят от (x). 3. Зависимость $E(k)$ для носителей заряда L-экстремумов в кристаллах висмута качественно подобна во всех направлениях: от не квадратичной при малых энергиях она приближается к квадратичной в пределе больших энергий (≈ 250 - 300 мэВ), однако энергия перехода и асимптотические значения эффективных масс для различных направлений различны. 4. Изменение анизотропии плазменных частот и характера зависимости оптических эффективных масс от энергии носителей заряда в кристаллах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ при легировании указывает на появление или исчезновение вкладов различных экстремумов зон в плазменное отражение. Отклонения энергетической зависимости оптических эффективных масс от модели Макклюра и Чоя обусловлены вкладом дополнительного экстремума зоны проводимости, который опускается по шкале энергий относительно L-экстремумов при возрастании (x) в интервале $0 \leq x \leq 0.15$. 5. Закон дисперсии носителей заряда в зонах, разделенных малым энергетически зазором, имеет общий вид для широкого класса кристаллов полуметаллов и узкозонных полупроводников.

Литература

1. Мальцев А.С. Материалы XVIII всероссийской конференции оптика и спектроскопия конденсированных сред, 2012.
2. Волков Б.А., Фальковский Л.А. // ЖЭТФ. - 1983. - Т.85, №

6(12). - С. 2135-2151.

3. McClure J.M., Choi K.H. // Solid State Commun. - 1977. -V.21, № 11. - P. 1015-1018.

4. Миронова Г.А., Судакова М.В., Пономарев Я.Г. // ФТТ. - 1980. - Т.22, № 12. - С. 3628-3634.

5. Dimmock J.O., Wright G.B. Phys.Rev.-1964, V.135, №3A, P.A821-A830.

ВЛИЯНИЕ МЕЖЗОННЫХ ПЕРЕХОДОВ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ФУНКЦИЮ ВИСМУТА И СПЛАВОВ ВИСМУТ-СУРЬМА, ЛЕГИРОВАННЫХ ДОНОРНЫМИ И АКЦЕПТОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ В ОБЛАСТИ КРАЯ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ

Мальцев А.С.

*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар,
asmaltsevua@yandex.ru*

Целью настоящей работы является изучение поведения диэлектрической функции в Bi , в висмуте, легированном донорными и акцепторными примесями теллура и олова, чистых и легированных сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ по спектрам коэффициента отражения поляризованного ИК излучения в области частоты плазменного резонанса свободных носителей заряда. С практической точки зрения исследование диэлектрической функции в ИК диапазоне требуется для объяснения резкого уменьшения времени жизни фотоносителей в ряде полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, используемых для создания приемников длинноволнового ИК излучения.

В [1,2] при исследовании спектров плазменного отражения полупроводниковых сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ обнаружены отклонения в поведении мнимой части диэлектрической функции ϵ_2 , коэффициента отражения R в чистых и слаболегированных сплавах от модели Друде, описывающей взаимодействие излучения со свободными носителями заряда [3]. Авторами рассматриваются два варианта объяснения наблюдаемых особенностей: а) влияние предполагаемого приповерхностного слоя объемного заряда, обогащенного электронами, на коэффициент отражения, б) частотная зависимость затухания плазменных колебаний вследствие электрон-электронного и электрон-фононного рассеяния без расчета вероятности указанных процессов.

Однако в соответствии с существующими представлениями о параметрах зонной структуры сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [4] и ряда работ

по исследованию спектров плазменного отражения [5,6] именно в висмуте и чистых и слаболегированных кристаллах оказываются сопоставимыми ширина запрещенной зоны в L- точке зоны Бриллюэна и энергия плазменных колебаний. В совокупности с результатами работ по исследованию края фундаментального поглощения, связанного с прямыми межзонными переходами в L точке, наблюдающимися в Bi и сплавах $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [7], встает вопрос о необходимости учета влияния межзонного перехода в L- точке при рассмотрении плазменных эффектов.

В качестве примера на рис.1 представлены спектры отражения кристалла Bi и кристаллических образцов сплавов $\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07}$, легированных акцепторными примесями Sn. Спектральные кривые всех исследованных образцов имеют форму, характерную для плазменного отражения, причем положение и глубина минимума коэффициента отражения существенно зависят от концентрации и типа примеси, а также поляризации излучения [6].

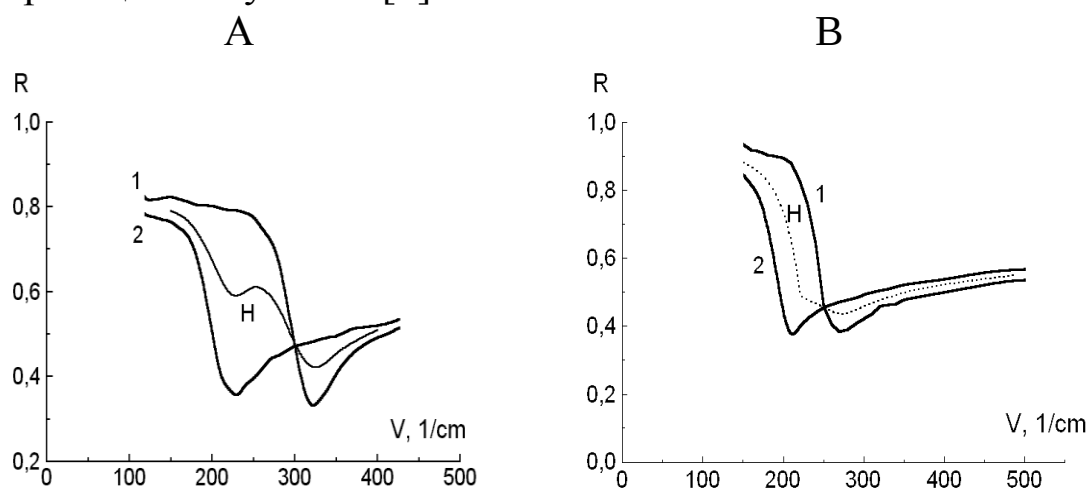


Рис.1. Спектры отражения линейно поляризованного излучения кристалла Bi< Sn 0,08 ат%> (А) и сплава $\text{Bi}_{0,93}\text{Sb}_{0,07}$ <Sn 0,001 ат%> (В) для двух поляризаций: 1- $\vec{E} \perp C_3$, 2- $\vec{E} \parallel C_3$. T=80K

Для восстановления спектральной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ использовались дисперсионные соотношения Крамерса-Кронига. В результате расчетов были определены плазменные частоты $\omega_p^\perp, \omega_p^\parallel$, оптические времена релаксации $\tau_{opt}^\perp, \tau_{opt}^\parallel$ (рис.4) и компоненты

тензора высокочастотной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\infty}^{\perp} = 105 \pm 10$, $\varepsilon_{\infty}^{\parallel} = 73 \pm 10$, слабо зависящие от концентрации легирующей примеси. Перечисленные параметры были использованы для выяснения вопроса о применимости модели Друде к исследуемой системе. С этой целью были рассчитаны спектральные зависимости действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей функции диэлектрической проницаемости в соответствии с выражением

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - \tau^{-2}} \right) + i \frac{\varepsilon_{\infty}}{\omega \tau} \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \tau^{-2}}, \quad (1)$$

где $\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 N}{m^* \varepsilon_{\infty}}$, N , m^* -соответственно концентрация и эффективная масса свободных носителей. Экспериментальные и рассчитанные в рамках модели (1) спектральные кривые ε_1 и ε_2 приведены на рис.2, откуда видно, что в длинноволновой области $\varepsilon_1 \sim \lambda^2$, $\varepsilon_2 \sim \lambda^3$, что соответствует выражению (1) при $(\omega\tau)^2 \gg 1$. В то же время вблизи плазменной частоты для всех слаболегированных образцов имеются значительные отклонения ε_1 и ε_2 в сторону увеличения абсолютных значений, аналогичные полученным в [2, 8]. Частота максимума отклонений кривых ε_1 и ε_2 от модели Друде в пределах ошибки эксперимента совпадает для обеих поляризаций и быстро смещается в коротковолновую область спектра при увеличении концентрации легирующей примеси.

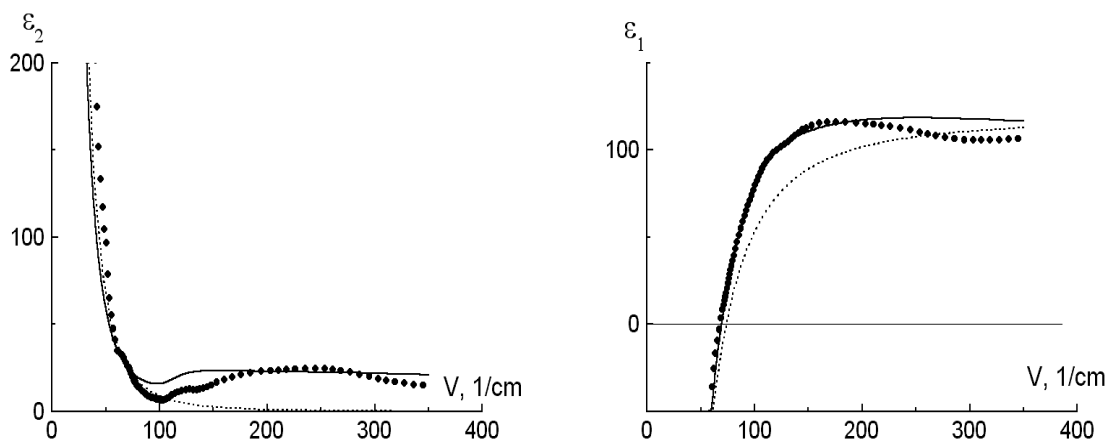


Рис. 2 . Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости кристалла $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07} < \text{Sn } 0.001 \text{ ат\%} >$. Точки- эксперимент $\vec{k} \perp C_3$, $\vec{E} \parallel C_3$, $T=80$ К, пунктир- модель Друде, сплошная тонкая линия- модель $\varepsilon(\omega)$ - расчет, учитывающий вклад межзонных переходов

При содержании в сплаве $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ 0.02 ат.% Te или 0.1 ат.% Sn наблюдаемая особенность выходит за коротковолновую границу исследуемого диапазона, и диэлектрическая проницаемость кристалла хорошо описывается выражением (1). Подобная динамика в поведении функций ε_1 и ε_2 указывает на наличие дополнительного механизма взаимодействия излучения с кристаллом, тесно связанного с положением уровня Ферми E_F в зонах. Как было отмечено, с учетом количественных оценок параметров зонной структуры сплавов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ таким механизмом может являться прямой межзонный переход в L точке зоны Бриллюэна. Энергия фотона, соответствующая началу межзонных переходов, в двухзонной модели описывается выражением $E_{\Pi} = E_g + 2E_F$. Таким образом, изменение E_{Π} вследствие сдвига Бурштейна-Мосса должно приводить к сближению спектрального расположения плазменных колебаний и межзонных переходов в слабелегированных сплавах $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ (так как $E_F \rightarrow 0$, а $E_g \approx 10 \text{ мэВ} \approx \hbar\omega_p$, рис.3), что не может не сказаться на поведении оптических функций ε_1 и ε_2 .

Спектры отражения ИК излучения узкощелевых полупроводников определяются аддитивным вкладом в $\varepsilon(\omega)$ $\varepsilon_{\text{INTRA}}(\omega)$ свободных носителей, $\varepsilon_{\text{INTER}}(\omega)$ межзонных переходов и $\varepsilon_{\text{phONON}}(\omega)$ колебаний решетки. Сплавы висмут-сурьма обладают достаточно малым значением $\varepsilon_{\text{phONON}}$ вследствие слабой полярности связи атомов Bi и Sb, что дает возможность в первом приближении представить диэлектрическую проницаемость кристалла в виде

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty}' + \varepsilon_{\text{INTRA}}(\omega) + \varepsilon_{\text{INTER}}(\omega), \quad (2)$$

где ε_{∞}' - высокочастотная диэлектрическая проницаемость, учитывающая все межзонные переходы, кроме $L_S \rightarrow L_{\alpha}$; $\varepsilon_{\text{INTRA}}(\omega)$ - вклад внутризонных переходов в зоне проводимости описывается выражением (1); $\varepsilon_{\text{INTER}}(\omega)$ - вклад рассматриваемого межзонного перехода.

Особенности поведения $\varepsilon_{\text{INTER}}(\omega)$ в приближении случайных фаз рассмотрены в [9]. В проведенных нами модельных расчетах, выполненных в параболическом приближении валентной зоны и зоны проводимости, величина $\varepsilon_{\text{INTER}}(\omega)$ определялась следующим

выражением:

$$\varepsilon_{INTER}(\omega) = \frac{\sqrt{2}e^2(m_C^*m_V^*)^{\frac{1}{2}}}{\pi\hbar(1+P)} \int_0^\infty G(E)F(E,\omega)dE, \quad (3)$$

где

$$G(E) = f(-PE) - f(E), \quad (4)$$

$$F(E,\omega) = \frac{E^{-\frac{1}{2}}}{E - \hbar(\omega + i\gamma)/(1+P)} + \frac{E^{-\frac{1}{2}}}{E + \hbar(\omega + i\gamma)/(1+P)} \quad (5)$$

и $f(E)$ – функция распределения Ферми-Дирака:

$$f(E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \right]^{-1} \quad (6)$$

Здесь γ – параметр, описывающий затухание перехода; $P = m_C^* / m_V^*$; m_V^* и m_C^* – эффективные массы плотности состояний в валентной зоне и зоне проводимости.

Действительная и мнимая части $\varepsilon_{INTER}(\omega)$, вычисленные для нескольких образцов, показаны на рис.3. При расчетах использовались параметры носителей в L точке зоны Бриллюэна для сплавов $Bi_{0.93}Sb_{0.07}$, определенные в [4] и соответствующие закону дисперсии Макклюра [10] в приближении зеркальности зон $P=1$ и $\gamma=30\text{см}^{-1}$.

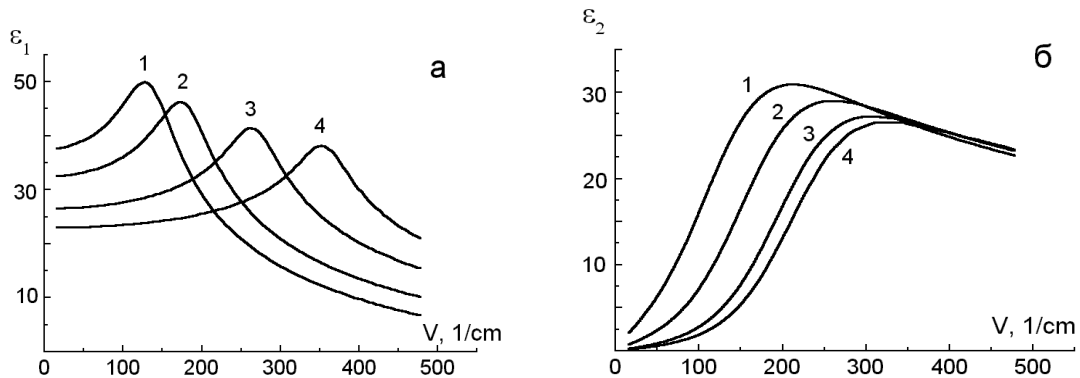


Рис.3. Расчет спектральной зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей функции диэлектрической проницаемости, учитывающий межзонные переходы в рамках двухзонной модели при различных значениях энергии межзонного перехода (E_T): 1-140 см^{-1} , 2- 175 см^{-1} , 3- 260 см^{-1} , 4- 350 см^{-1}

Спектральная зависимость действительной и мнимой частей функции диэлектрической проницаемости, рассчитанная в рамках модели, учитывающей внутризонные и межзонные переходы (2), представлена на рис.2. Сопоставление экспериментальных и

теоретических зависимостей ε_1 и ε_2 позволяет сделать вывод о качественном соответствии полученных результатов с моделью, учитывающей вклад межзонных переходов в диэлектрическую восприимчивость кристалла. Более того, расчет действительной и мнимой частей функции диэлектрической проницаемости, основанный на условии наилучшего совпадения экспериментальных и модельных кривых, дает возможность определить энергию максимума интенсивности перехода E_{π} и оценить эффективную массу плотности состояний на уровне Ферми. Так, для образца $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}\text{Sn}_{0.01}$ энергия перехода $E_{\pi} \approx 14$ мэВ, что согласуется с оценками, сделанными на основе данных о параметрах зонной структуры сплавов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ и результатов гальваномагнитных исследований. Рассчитанные таким образом значения энергии межзонного перехода для сплавов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$, легированных примесью олова, приведены на рис.4А, где для сравнения нанесены и значения энергии, соответствующие частоте плазменных колебаний ω_p в случае $E \perp C_3$. Как видно из рис.4, сближение плазменной частоты и частоты межзонного перехода сказывается и на процессах рассеяния носителей заряда, вызывая существенные расхождения статических и оптических времен релаксации, отмеченные еще в [5] и наблюдаемые нами для всех слаболегированных сплавов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$. Именно в тех образцах, где обнаружены наибольшие отклонения в поведении функций ε_1 и ε_2 , выявлено сильное расхождение значений статических времен релаксации $\tau_{\text{ст}}$, определяемых по величине удельного сопротивления образцов ρ и параметров ω_p и ω_{∞} в соответствии с выражением $\tau_{\text{ст}} = (\rho \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} \omega_p^2)^{-1}$, и оптических $\tau_{\text{опт}}$, полученных в результате обработки экспериментальных спектров отражения Крамерса-Кронига. Это иллюстрируется рис.4Б. Отношение $\tau_{\text{ст}}/\tau_{\text{опт}}$ достигает максимального значения в сплаве $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07} <\text{Sn } 0.01\text{at}\%>$, где наблюдается наиболее близкое расположение плазменной частоты и частоты межзонного перехода. Значительное различие в величине плотности состояний зоны проводимости и валентной зоны сказывается на скорости сдвига Бурштейна-Мосса при легировании сплавов $\text{Bi}_{0.93}\text{Sb}_{0.07}$ донорными или акцепторными примесями. Малая

плотность состояний в L зоне проводимости предопределяет более высокую по сравнению с валентной зоной скорость сдвига.

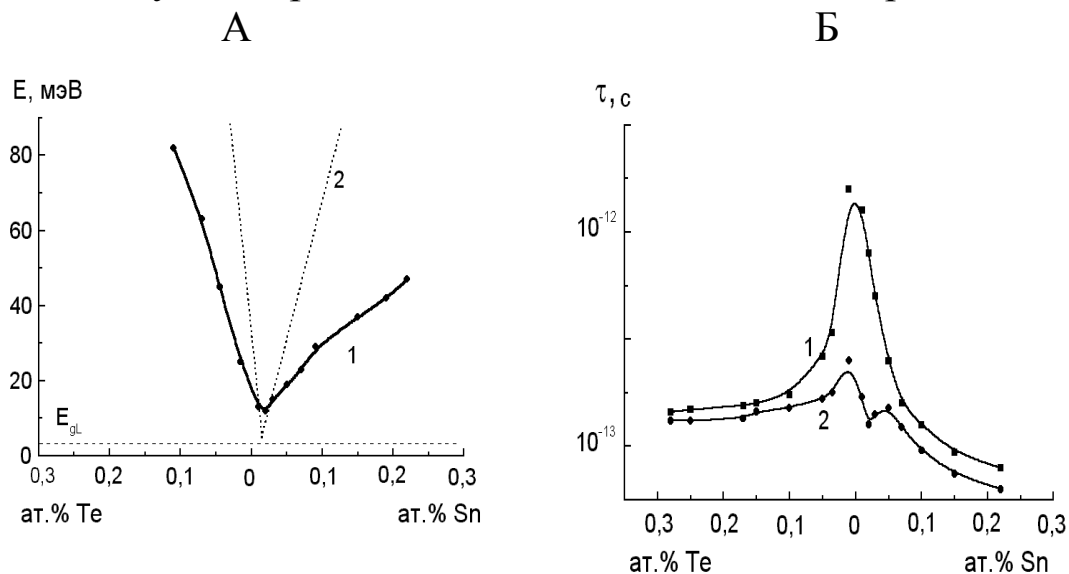


Рис.4.Зависимости: А– энергии плазменного резонанса $\hbar\omega_p$ (1), межзонного перехода $\hbar\omega_p = E_{\pi}$ (2) (рассчитанной в рамках двухзонной модели) и Б- времени релаксаций 1- τ_{ct} , 2- τ_{opt} , от концентрации и типа легирующей примеси в монокристаллах Bi_{0.93}Sb_{0.07} ($\vec{k} \perp C_3$, $\vec{E} \parallel C_3$, T=80 К)

Таким образом, в чистом висмуте, в Bi, слаболегированном акцепторными примесями Sn, в слаболегированных сплавах Bi_{1-x}Sb_x характерные энергии плазмонного и межзонного (в L-точке) возбуждений электронной системы оказываются сравнимыми величинами $\hbar\omega_p \approx E_{gL} + 2E_F$. Это приводит к особенностям в поведении диэлектрической функции, а также к дополнительной релаксации неравновесных носителей заряда через плазмонный канал, что и сказывается на существенном снижении фотопроводимости в ряде полупроводниковых сплавов Bi_{1-x}Sb_x.

Литература

1. Кулаковский В.Д., Егоров В.Д. ФТТ. 1973. Т.15.В.7. С.2053-2059.
2. Беловолов М.И., Вавилов В.С., Егоров В.Д., Кулаковский В.Д. Изв. Вузов.Физика.1976. Т.2. С.5-20.
3. Мосс Т. Оптические свойства полупроводников. М., 1967.
4. Миронова Г.А., Судакова М.В., Пономарев Я.Г. ЖЭТФ. 980. Т.78.В.5. С.1830-1851.

ОСОБЕННОСТИ ФОТО- И ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ГЕТЕРОСТРУКТУР InGaN/GaN ВЫРАЩЕННЫХ ГАЗОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ

**Сахаров А.В., Николаев А.Е., Лундин В.В., Усов С.О., Заварин Е.Е.,
Цацульников А.Ф.**

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, 194021, С.-Петербург, Политехническая 26
e-mail: val.beam@mail.ioffe.ru*

InGaN/GaN наноструктуры являются ключевым элементом оптоэлектронных приборов видимого диапазона. Несмотря на очень хорошие результаты, достигнутые в производстве синезеленых III-N светодиодов, до сих пор не полностью изучена зависимость свойств структур от режимов эпитаксиального роста. Единственной на данный момент коммерчески используемой технологией является газофазная эпитаксия из металлоорганических соединений (MOVPE), при этом разнообразие используемых ростовых установок и разница в режимах роста не всегда позволяют сравнить результаты полученные различными группами.

В общем, существует две причины приводящие к зависимости встраивания индия в слой InGaN от давления при эпитаксии: а) увеличение давления приводит к увеличению давления паров индия и сдвигу термодинамического равновесия в сторону большего вхождения индия [1]; б) увеличение давления приводит к возрастанию роли паразитных реакций в газовой фазе и меньшему вхождению индия [2]. Доступные данные дают противоречивую картину [3, 4, 5].

В данной работе ставилась цель исследования оптических свойств InGaN/GaN структур излучающих в синем диапазоне спектра (450-480 нм), выращенных при различных условиях. Были выращены две серии структур, отличающиеся полным потоком всех газов при эпитаксии (19 и 49 ст. л/мин для серий 1 и 2, поток элементов III группы был увеличен пропорционально), давление при росте активной области изменялось от 100 до 940

мбар. Рост производился на полупромышленной установке AIX2000HT с реактором на 6 подложек диаметром 2 дюйма. Выращивались как светодиодные структуры, так и структуры для оптических измерений состоящие из нескольких квантовых ям InGaN номинальной толщиной 3 нм. Детали роста описаны ранее [5]. Структуры исследовались методами фото- и электролюминесценции, рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии.

На рисунках 1 и 2 представлены спектры люминесценции и зависимость ширины спектра ФЛ от температуры для структур серии 1. Как видно из рисунков, увеличение давления приводит к коротковолновому сдвигу максимума (что свидетельствует о падении вхождения индия с давлением) и существенному увеличению ширины спектра (при давлениях выше 600 мбар).

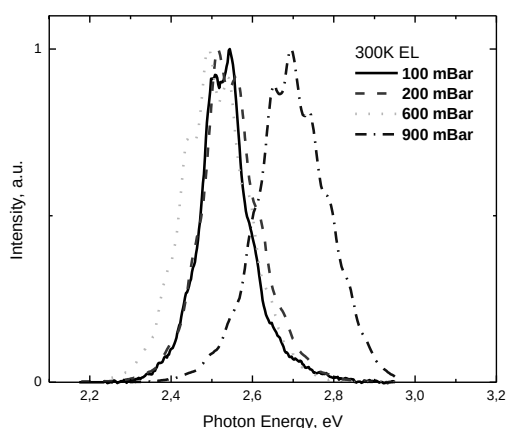


Рис.1 Спектры ЭЛ структур первой серии, выращенных при различных давлениях

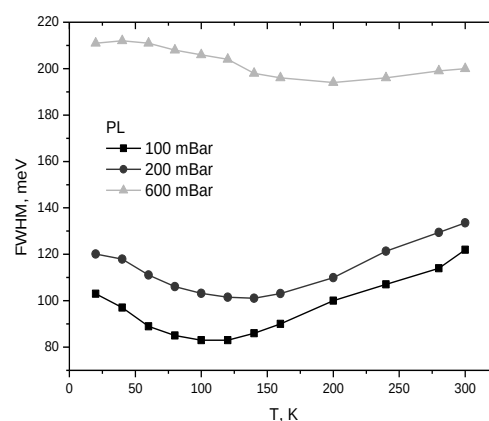


Рис.2 Зависимость ширины спектров ФЛ от температуры для структур первой серии

Немонотонная температурная зависимость ширины спектра ФЛ свидетельствует о формировании достаточно широкого спектра плотности состояний, характерного для структур с квантовыми точками и неравновесным распределением носителей в них. Увеличение ширины спектра с давлением свидетельствует о формировании трехмерных локализующих объектов (островков) с высоким содержанием индия, что подтверждается данными электронной микроскопии. Измерения температурной зависимости гашения интенсивности ФЛ дают увеличение энергии активации с 41 (100 мбар) до 72 мэВ (600

мбар), что также подтверждает более сильную локализацию носителей, несмотря на меньшее среднее содержание индия.

На рисунках 3 и 4 представлены спектры люминесценции и зависимость ширины спектра ФЛ от температуры для структур серии 2. Как видно из рисунков, увеличение потока газов при эпитаксии несколько изменило картину – увеличение давления приводит к немонотонному сдвигу максимума излучения и меньшим значениям ширины спектра.

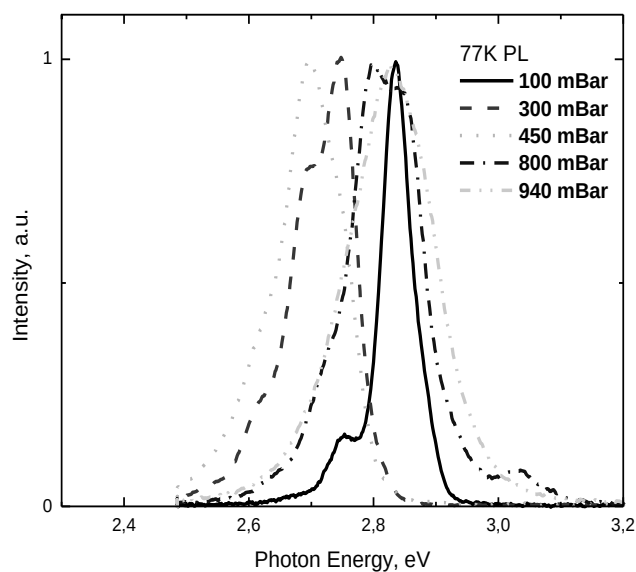


Рис.3. Спектры ФЛ структур второй серии, выращенных при различных давлениях

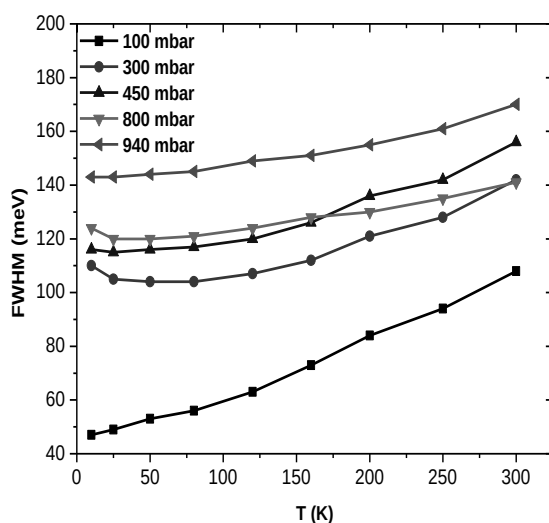


Рис.4. Зависимость ширины спектров ФЛ от температуры для структур первой серии

Структура выращенная при давлении 100 мбар проявляет свойства типичные скорее для квантовой ямы, чем для набора квантовых точек (относительно узкий спектр при низкой температуре, монотонное увеличение ширины спектра с температурой). Измерения температурной зависимости гашения интенсивности ФЛ дают увеличение энергии активации с 29 (100 мбар) до 56 мэВ (800 мбар), аналогично структурам серии 1.

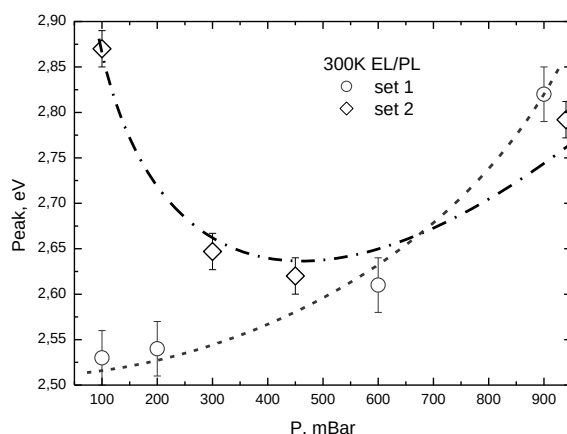


Рис.5. Зависимость положения максимума излучения от давления

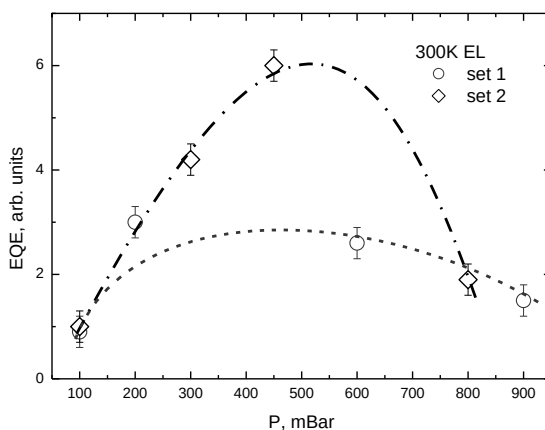


Рис.6. Зависимость эффективности излучения от давления

На рисунках 5 и 6 приведены зависимости положения максимума излучения и эффективности излучения светодиодных структур выращенных при различных давлениях для двух серий образцов. В обоих случаях очень низкое или очень высокое давление при эпитаксии приводит к низкой эффективности излучения, но по различным причинам: в первом случае

локализация носителей в относительно однородной квантовой яме слишком мала, что приводит к сильному падению эффективности к комнатной температуре; во втором случае слишком большая неоднородность вхождения индия приводит к формированию крупных (возможно дислоцированных) кластеров, существенно снижающих эффективность излучения.

Таким образом, при меньших потоках газа (19 слм) увеличение давления при эпитаксии приводит к монотонному падению вхождения индия, в то время как при больших потоках (49 слм) зависимость оказывается немонотонной с максимумом в диапазоне 300-600 мбар, что говорит о меньшей роли паразитных реакций в газовой фазе. В обоих случаях, увеличение давления приводит к увеличению неоднородности распределения индия внутри слоя InGaN, независимо от вхождения индия. Для обеих серий структур максимальная эффективность излучения светодиодов наблюдается при промежуточных давлениях, соответствующих ширине спектра 130-150 мэВ, при этом увеличение потока газов позволяет увеличить эффективность излучения.

Литература

- [1] Daisuke Iida et al. Applied Physics Express **3** (2010) 3075601.
- [2] J. R. Creighton, M. E. Coltrin, J. J. Figiel, Appl. Phys. Lett. **93**, 171906 (2008).
- [3] A. Strittmatter et al. Journal of Crystal Growth, **272**, pp.415-419 (2004).
- [4] T.K. Kim et al. Current Applied Physics **7**, pp 469–473 (2007).
- [5] W.V. Lundin et al. Semiconductors **44**, pp. 123-127 (2010).

МНОГОПЕРЕХОДНЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СО ВСТРОЕННЫМ БРЭГГОВСКИМ ОТРАЖАТЕЛЕМ

Скачков А.Ф.

ОАО «Сатурн» Россия, 350072, г. Краснодар, ул. Солнечная, 6
e-mail: afskachkov@mail.ru

В процессе эксплуатации солнечных элементов (СЭ) GaInP/Ga(In)As/Ge в космосе радиационной деградации наиболее подвержен средний переход Ga(In)As, т.к. он обладает наибольшей толщиной в элементе $\sim 3,5$ мкм. Однако уменьшение толщины приводит к снижению плотности генерируемого тока в этом каскаде из-за увеличения доли непоглощенного излучения сквозь элемент и не преобразуемого в электронно-дырочные пары. Встраивание в структуру Брэгговского отражателя позволит отражать прошедшее излучение обратно в область р-п перехода, что предотвратит снижение плотности генерируемого тока.

Структура солнечного элемента со встроенным БО была получена методом МОС-гидридной эпитаксии на установке AIXTRON 2600G3IC. Брэгговский отражатель представлял собой 16 пар AlAs/GaAs с наибольшей отражательной способностью в диапазоне длин волн 800-900 нм. Толщина среднего перехода была снижена вдвое с 3,5 мкм до 1,7 мкм без потери плотности генерируемого тока. Из полученных структур были изготовлены солнечные элементы. В таблице 1 приведены значения плотностей токов отдельных р-п переходов СЭ.

Таблица 1. Плотность тока GaInP и Ga(In)As

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

На рисунке 1 представлена вольт-амперная характеристика СЭ с БО в условиях освещенности AM0 (одно солнце) при температуре 28°C.

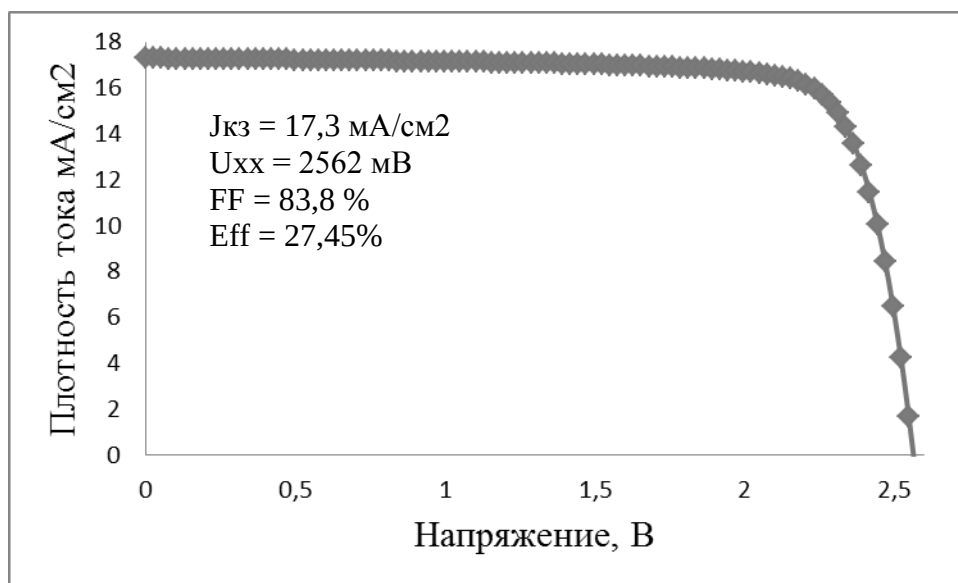


Рис.1. Вольт-амперная характеристика СЭ с БО

Литература

[1] High-efficiency AlGaAs-GaAs solar cells with internal Bragg reflector / V.M. Andreev, V.V. Komin, I.V. Kochnev // A.F.Ioffe Physico-Technical Inst. – St.-Petersburg – 1994.

[2] Short-circuit current enhancement in Bragg stack multi-quantum-well solar cells for multi-junction space cell applications / D.B. Bushnell // Solar Energy and Solar Cells. – P.299-305. – 2003.

СВИНЦОВО-ФТОРО-БОРАТНЫЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Nd^{3+}

Петрова О.Б.¹⁾, Щукина В.Е.¹⁾, Чередниченко А.Г.¹⁾, Шукшин В.Е.²⁾

¹⁾ *Российский химико-технологический университет имени
Д.И.Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.*

²⁾ *Институт Общей физики имени А.М. Прохорова РАН,
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.*

e-mail: petrova@proriv.ru, тел.: (495) 496-92-69

Стекла в системе $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbF}_2$ обладают низкой температурой синтеза, высокой плотностью и показателем преломления, ионной проводимостью и могут быть перспективны в разных отраслях: как лазерные стекла [1], как ионные проводники [2-3], как прекурсоры для получения стеклокристаллических материалов (СКМ) [3-7]. Попытки получить в системе $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbF}_2$ стеклокристаллический материал с одной кристаллической фазой $\beta\text{-PbF}_2$ и эффективным вхождением в нее редкоземельных активаторов, предпринимаются различными группами исследователей [3-6], однако такой материал пока не получен.

В работе были синтезированы стёкла из шихты с содержанием фторида свинца от 0 до 80 моль.%. Варка осуществлялась в закрытых корундовых тиглях при температурах 850-930⁰С на воздухе в течение 0,5-0,75 часа. Стекла получали отливкой расплава в стальную форму.

Элементный анализ производили на сканирующем электронном микроскопе «JSM-5910-LV». Дифференциально-термический анализ (ДТА) – на дериватографе «Setaram» со скоростью изменения температуры 10 К/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) – на дифрактометре ДРОН-3М с излучением $\text{CuK}\alpha$. Спектры пропускания стекол исследовали на спектрофотометрах VARIAN 5000 Cary UV-VIS-NIR и Specord 75 IR. Для снятия спектров люминесценции неодима использовали спектрометр QE65000 (OceanOptics), возбуждение люминесценции происходило диодом с длиной волны 785 нм. Спектроскопию

комбинационного рассеяния света (КРС) проводили с помощью спектрометра «Spex-Ramalog 1403», возбуждение осуществлялось непрерывным аргоновым лазером ILA-120 ($\lambda_{\text{возб}} = 488.0 \text{ нм}$).

На рис.1. приведена проекция тройной диаграммы, на которой показаны составы полученных нами образцов и область стеклования по литературным данным.

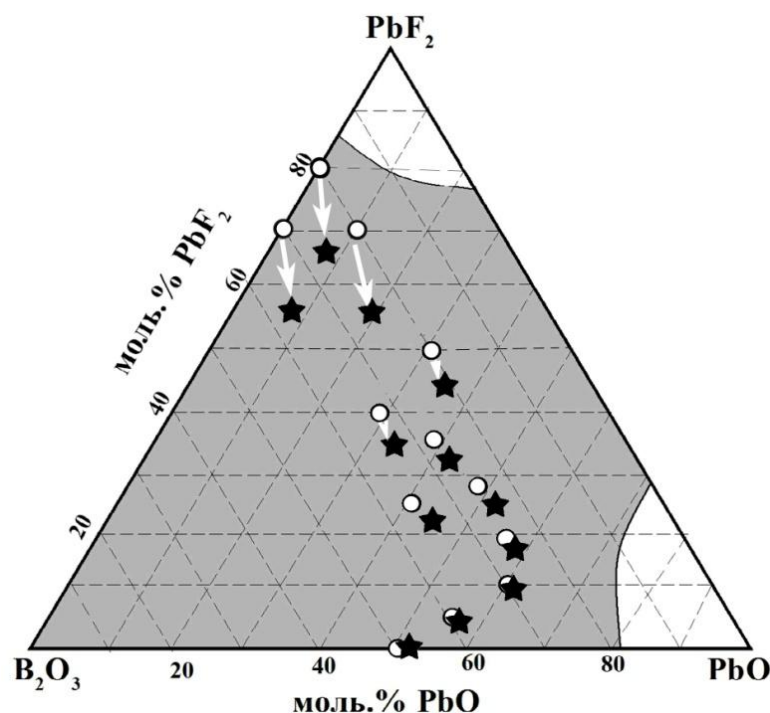


Рис. 1. Проекция области стеклования на треугольник составов.
Белые точки – составы шихты, из которой получены стекла.
Звездочки – составы полученных стекол по анализу.
Стрелки – изменение состава в процессе варки

По результатам рентгеноспектрального микроанализа определено, что общие потери фтора из стекломассы составляют от 8 до 15 % от исходного содержания фтора в шихте. Алюминий входит в состав стекла в количестве от 1 до 4 масс.% для разных составов. Полученные стекла прозрачны в диапазоне 380 – 3600 нм, длинноволновый край пропускания стекол существенно смещается в ик-область с увеличением содержания фторида свинца.

Была исследована люминесценция Nd^{3+} в стеклах разного состава. Контур линий спектров люминесценции ионов Nd^{3+} имеет стандартный для «неодимовых» стекол вид – широкая

полоса, состоящая из перекрывающихся линий межштарковских переходов между состояниями $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} с различным локальным окружением [1]. С увеличением количества фторида свинца в стекле максимумы спектральных линий смещаются в коротковолновую область. На рис.2 показана зависимость значения длин волн максимумов основного перехода $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ для стекол и кристаллического фторида свинца, легированных Nd, от концентрации фторида свинца. Изменение длины волны не линейно, на первом участке (при малых концентрациях фтора) ближайшее окружение иона неодима кислородное, и уменьшение длины волны происходит медленно. Затем в районе 50% PbF_2 в первой координационной сфере начинает преобладать фтор, и уменьшение длины волны идет эффективней.

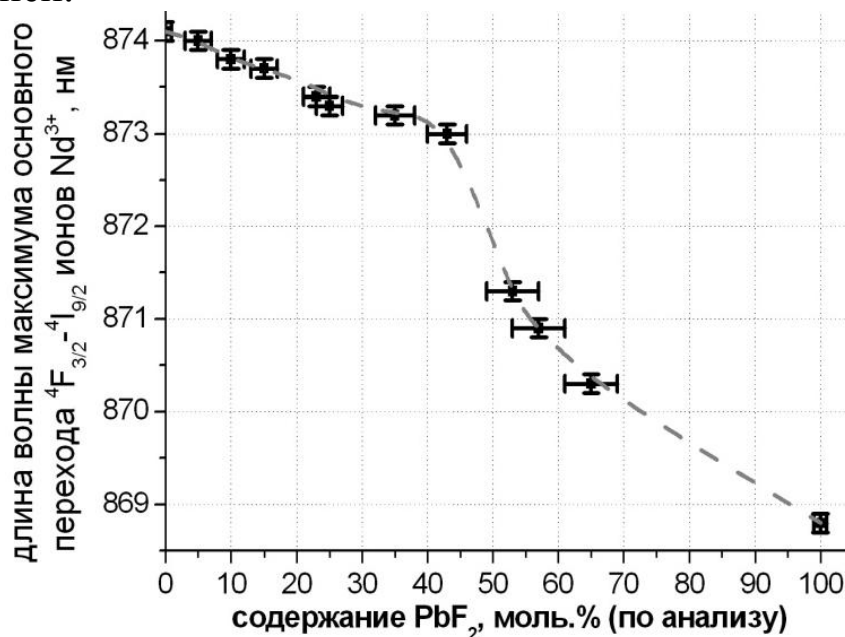


Рис. 2. Зависимость длины волны максимума люминесценции для основного перехода $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ионов Nd^{3+} от содержания PbF_2 в стеклах системы $PbO-B_2O_3-PbF_2$

Проведена кристаллизация стёкол в различных температурно-временных режимах, выбранных исходя из результатов ДТА. Термообработка во всех случаях приводит к увеличению плотности и твёрдости, показатель преломления уменьшается, т.к. выделяющиеся кристаллические фазы имеют меньший показатель преломления. Это может служить подтверждением того, что стёкла после термообработки частично

закристаллизовались.

По данным РФА в закристаллизованных стеклах присутствуют в разных соотношениях фазы α - PbF_2 и β - PbF_2 , бораты свинца (в основном, PbB_4O_7). Данные РФА и КРС согласуются между собой. В стекле $70\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ при термообработке при 300°C получен СКМ, в котором наблюдается одна кристаллическая фаза β - PbF_2 . Оценка размера кристаллитов по формуле Шеррера дает ~ 10 нм. Исходя из изменения свойств, можно оценить объемную долю кристаллической фазы в этом СКМ – около 20 %.

На рис.3 показано изменение спектров люминесценции Nd после термообработок. Сначала спектр меняется незначительно, можно отметить только небольшое сужение линий люминесценции, которое связано с упорядочением окружения ионов неодима. При увеличении температуры термообработки спектр меняется радикальнее – происходит расщепление полос спектра, особенно хорошо видное в области основного перехода. Один пик, наблюдаемый в стекле, разделяется на, как минимум, два: выделяется коротковолновая часть (скорее всего, связанная с кристаллическим фторидным окружением) и длинноволновая (скорее всего, связанная с кристаллическим боратным окружением). Соотношение интенсивностей полос указывает на эффективное вхождение Nd в кристаллические фазы.

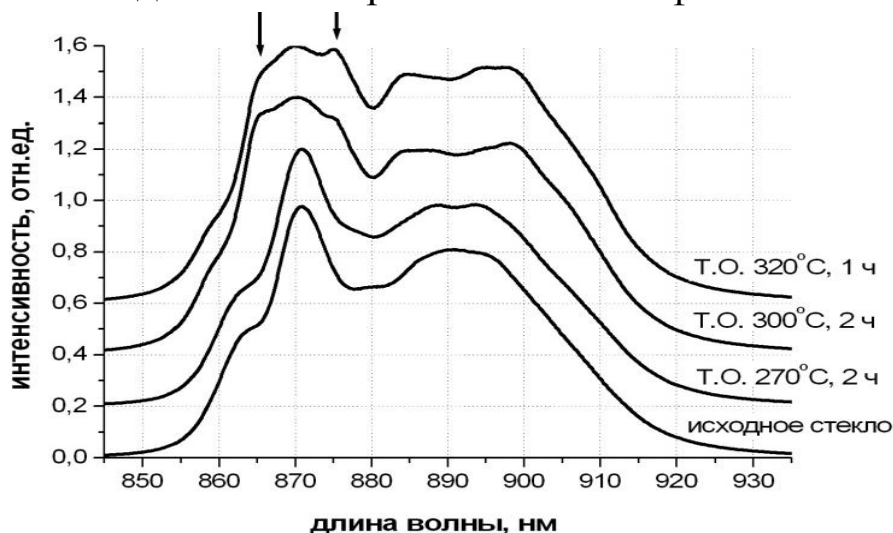


Рис. 3. Спектры люминесценции стекла состава $70\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ и СКМ на его основе, полученных при разных термообработках

Получены оксифторидные свинцово-боратные стёкла, определен режим термообработки, при которой в стекле состава

$70\text{PbF}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{NdF}_3$ выделяется одна кристаллическая фаза $\beta\text{-PbF}_2$. Такие СКМ являются перспективным материалом для использования в фотонике и лазерной технике.

Литература

1. Courrol L.C., Kassab L.R.P., Cacho V.D.D., Tatumi S.H., Wetter N.U. // J.Lum. 2003. V. 102-103. P. 101-105.
2. Соколов И.А., Мурин И.В., Мельникова Н.А., Пронкин А.А. // Физика и химия стекла. 2002. том 28. № 5. с. 433-439.
3. Souza J.E. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos. São Carlos - São Paulo – 2005 – 91 PP.
4. Pisarska J., Ryba-Romanowski W., Dominiak-Dzik G., Goryczka T., Pisarski W.A.. // J.All.Comp. 2008. V. 451.P. 223–225.
5. Pisarska J., Pisarski W.A., Dominiak-Dzik G., Ryba-Romanowski W. // J.Physics: Condensed Matter. 2004. V.716. № 34. P. 6171-6184.
6. Souza F.A.G., Mendes J., Melo F.E.A., Custódio M.C.C., Lebullenger R., Hernandez A.C. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. P. 1535–1542.
7. Петрова О.Б., Попов А.В., Шукшин В.Е., Воронько Ю.К. // Оптический журнал. 2011. том 78. №10. с. 30-35.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОФТОРИДОВ В СИСТЕМАХ $\text{MF}_2\text{-YF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)

Маякова М.Н.¹, Федоров П.П.¹, Болдырев К.Н.², Кузнецов С.В.¹, Воронов В.В.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Академии наук
Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт Спектроскопии Российской Академии наук
Россия, 142190 Троицк, ул. Физическая, 5
тел.: (499)503-83-71e-mail: mayakova@lst.gpi.ru

В последние годы сформировалась новая область исследований – синтез и изучение нанофторидов. Свойства, проявляемые наноматериалами, а также уникальный набор физико-химических свойств фторидов обуславливают возможности использования нанопорошков фторидов в различных областях науки и техники. Порошки фторидов интересны как компоненты просветляющих оптических покрытий, перспективны для создания нового поколения сцинтилляторов, источников белого света, в качестве шихты для получения лазерной керамики и монокристаллов, для биомедицинских приложений и т.д.

Целью данной работы был синтез порошков бинарных фторидов в системах $\text{MF}_2\text{-YF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) методом соосаждения из водных растворов и их исследование.

В системе $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$ однофазные бескислородные порошки получены в интервале от 30 до 80 мол.% иттрия в исходном растворе. Флюоритовые образцы, осажденные из раствора с относительным содержанием иттрия 50-75 мол.%, по-видимому, соответствуют структурному типу KY_3F_{10} и состоят из кластеров Y_6F_{36} без прослоек флюоритовой матрицы. Другой тип кластеров Y_6F_{32} является структурной единицей соединения $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученного в образцах содержащих более 75 мол.% иттрия в исходном растворе. Рентгеноспектральный микроанализ показал соответствие номинального состава с

составом полученных порошков. В системе $\text{SrF}_2\text{-YF}_3$ область осаждения однофазных образцов твердого раствора $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ составила от 30 до 70 мол.% иттрия в исходном растворе. При более высоких концентрациях иттрия в исходном растворе получены двухфазные образцы, содержащие помимо основной образующей фазы кристаллогидрат $(\text{H}_3\text{O})\text{Y}_3\text{F}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, аналогичный полученному в системе $\text{BaF}_2\text{-YF}_3$. В системе $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$ следы второй фазы наблюдаются на рентгенограммах образцов синтезированных из растворов с содержанием иттрия 30 мол.% и выше.

Для изучения термической стабильности порошков были проведены термогравиметрические исследования образцов. Нагрев осуществляли на воздухе в интервале температур 20-450°C, скорость нагрева составляла 10 град/мин. Основное изменение веса в образцах с высоким содержанием иттрия происходит до температуры 200 °C, что объясняется процессами дегидратации.

Для образца номинального состава $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ со структурой флюорита проведены исследования ИК спектров в спектральном диапазоне от 400 до 5000 см^{-1} и температурном диапазоне от 300 до 830 К. Данный образец получен с применением мягких режимов сушки ($T < 100$ °C) и представляет собой так называемый «прозрачный компакт». В спектрах ИК-поглощения при комнатной температуре наблюдались сильные полосы, обусловленные поглощением воды. При нагревании образцов выше 300 К эти полосы уходят. Стоит отметить, что при отжиге на воздухе при температуре выше 670 К образцы теряют свою прозрачность, что по-видимому, связано с процессами пирогидролита. При нагревании в вакууме до 770 К образцы остаются прозрачными.

Литература

1. Кузнецов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. №4. С. 536-545.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОКРИСТАЛЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Борик М.А., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Осико В.В.

*Институт Общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
г. Москва, 119991, ул. Вавилова, 38
kulebyakin@lst.gpi.ru, lomonova@lst.gpi.ru*

В конце 60-х годов XX века в Физическом институте им. П.Н. Лебедева АН СССР (ФИАН) были созданы основы нового метода получения высокотемпературных материалов - метод направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева [1]. Отсутствие ограничений по температурам плавления позволяет использовать этот метод для синтеза монокристаллов на основе диоксида циркония в широком диапазоне составов. Он позволяет получать кристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония как полностью стабилизированного (кубические твердые растворы - фианиты), так частично стабилизированного (кристаллы ЧСЦ). Успешная разработка технологии фианитов и создание промышленных серийных установок для их производства привели к широкому внедрению этой технологии не только в России, но и за рубежом. Это связано с высокой технологичностью самого метода производства высокотемпературных материалов. Он позволяет получать расплавы при температурах выше 2000 °С на воздухе, обеспечивает нулевую остаточную пористость материала, практически безотходен (возможность повторного переплава кристаллических отходов) и не предъявляет особых требований к гранулометрическому составу исходных материалов.

Первые монокристаллы кубических твердых растворов на основе диоксида циркония и гафния, получившие позднее название фианитов (рис.1), были получены в начале 70-х годов XX века [2]. Благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как высокий коэффициент преломления, большая твердость, тугоплавкость, ионная проводимость фианиты нашли применение во многих областях техники и промышленности: в оптике,

электронике, приборостроении, высокотемпературной технике.

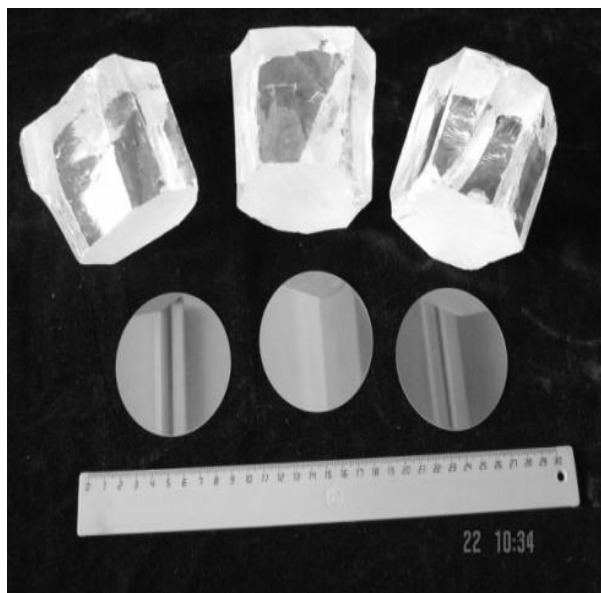


Рис. 1. Фианиты

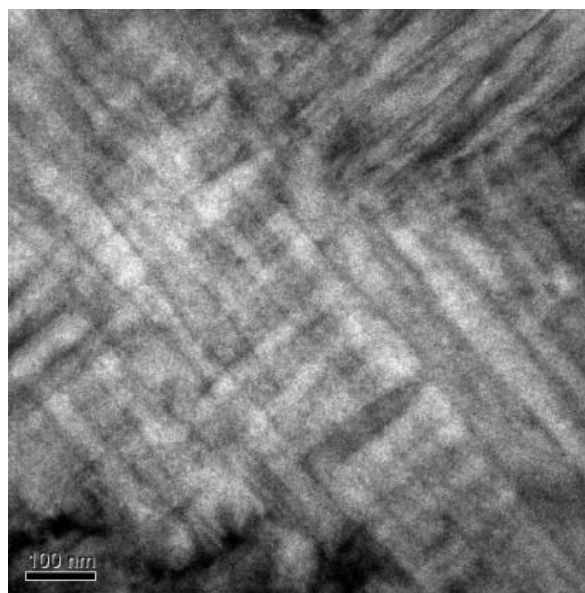


Рис. 2 Наноразмерная доменная двойниковая структура кристаллов ЧСЦ

Монокристаллы на основе диоксида циркония стабилизированные оксидами Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 и др выращивались в рамках исследования фазовых составов, структуры и физико-химических свойств материалов в широком диапазоне концентраций стабилизирующего оксида от 0 до 40 мол.%. Имеется множество работ по детальному исследованию свойств полностью стабилизированных кристаллов на основе диоксида циркония, в том числе стабилизированных оксидом иттрия [3]. Показаны преимущества использования фианита перед другими диэлектриками в качестве подложечного материала и буферного слоя для эпитаксии Si и соединений $A^{III}B^V$. Известны работы, посвященные получению и использованию тонких пленок фианита в качестве материала изолирующих слоев (альтернативных SiO_2 , SiC, Si_3N_4) при создании многослойных структур «полупроводник-диэлектрик». Благодаря высокому значению диэлектрической постоянной фианита (25...29.7) перспективно его использование также в качестве подзатворного диэлектрика для снижения токов утечек в приборных структурах на 2-3 порядка. Высокая химическая инертность позволяет использовать пленки из ZrO_2 -материалов в

качестве защитных покрытий. Кристаллы высокого оптического качества использовались для изготовления лазерных активных элементов большой апертуры. Поведены спектроскопические исследования образцов монокристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, активированных ионами Yb^{3+} . Получена эффективная генерация в спектральной области 1,055-1,06 мкм (дифференциальная эффективность более 50%) при полупроводниковой накачке.

Кристаллы ЧСЦ, в первую очередь, известны тем, что имеют высокие прочностные и трибологические характеристики, по некоторым параметрам значительно превосходящие керамические материалы, поэтому они являются перспективным конструкционным материалом.

При синтезе из расплава растущий монокристалл ЧСЦ имеет изначально кубическую структуру, а фазовые превращения происходят в нем при охлаждении твердой фазы. Переход из кубической фазы в тетрагональную сопровождается образованием в кристаллах структуры из наноразмерных кристаллических доменов тетрагональной фазы двух видов с характерными размерами от десятков до нескольких сотен нанометров (рис.2), что приводит к получению наноструктурированного композиционного материала с высокими механическими характеристиками.

Экспериментальные данные свидетельствуют о принципиальной возможности управлять синтезом кристаллов ЧСЦ, т.е. целенаправленно регулируя технологические условия синтеза, получать кристаллы ЧСЦ с заданными физико-химическими свойствами для конкретного практического применения. Это достигается:

- вариациями химического состава;
- изменением условий охлаждения;
- дополнительной термообработкой в различных окислительно-восстановительных условиях после синтеза.

Таким образом, твердые растворы на основе ZrO_2 являются чрезвычайно перспективным многофункциональным материалом. Они могут использоваться практически во всех основных технологических звеньях при создания приборов микро- и оптоэлектроники, в медицине, в авто- и авиастроении и тд.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых МК-2035.2011.2 и Президиума РАН по Программе фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов».

Литература

1. Александров В.И., Осико В.В., Татаринцев В.М. Синтез лазерных материалов из расплава методом прямого ВЧ-плавления в холодном контейнере // Отчет ФИАН, М., 1968. 3-51.
2. Александров В.И., Ломонова Е.Е., Майер А.А., Осико В.В., Татаринцев В.М., Удовенчик В.Т., Физические свойства монокристаллов двуокиси циркония и двуокиси гафния // Краткие сообщения по физике (ФИАН), 1972. 11. 3-7.
3. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля, М.: Наука, 2004. 369 с.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ РОСТ КРИСТАЛЛОВ ИАГ В КЕРАМИКАХ РАЗНОЙ СТЕХИОМЕТРИИ.

Копылов Ю. Л., Котелянский И. М., Кравченко В. Б.,
Лузанов В.А., Соболев А. Т.

*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*

Твердофазный рост кристаллов (ТРК) с использованием, главным образом, керамики соответствующего состава в качестве исходного материала и монокристаллической затравки представляет интерес для получения монокристаллических образцов тугоплавких оксидных кристаллов больших размеров при более низких температурах по сравнению с ростом из расплава и при отсутствии ограничений, связанных с использованием тугоплавких контейнеров для расплава. Как и в случае оптической керамики, при ТРК возможно получение однородных по составу твердых растворов, например, сложных пьезоэлектриков со структурой перовскита в системах щелочных танталониобатов или магнотитанониобатов свинца-висмута-скандия [1,2]. При этом состав получаемого кристалла соответствует составу керамики (например, [3]).

Механизм процесса ТРК и влияние на него различных факторов изучены до сих пор недостаточно, а экспериментальные данные часто противоречивы. Важнейшей проблемой являются обычно низкие скорости ТРК. Если для металлов были зафиксированы скорости ТРК до 1,2 см/сек (например, [4]) и был отмечен значительный рост зерен в поликристаллическом металле при комнатной температуре [5], то для оксидных кристаллов скорость ТРК обычно десятки микрон в час и менее. В то же время появляются сообщения о весьма высоких скоростях ТРК некоторых оксидных кристаллов. Так, в [6,7] для ТРК иттрий-алюминиевого граната ИАГ $Y_3Al_5O_{12}$ было приведено значение 1,7 мм в час, что примерно

соответствует обычным скоростям роста кристаллов ИАГ из расплава и в то же время в 100 раз выше, чем в работе [8] и в 200 раз выше, чем найдено нами [9-10] для стехиометрической керамики ИАГ с 0,14 ат. % оксида кремния SiO_2 в качестве добавки, способствующей спеканию керамики. Следует отметить, что в работах [6-8] концентрация оксида кремния не указана, в то же время в наших опытах локальная добавка SiO_2 в заготовку ИАГ приводила к аномальному росту зерен керамики со скоростью до 120 микрон в час при температуре выдержки 1750°C [9-10].

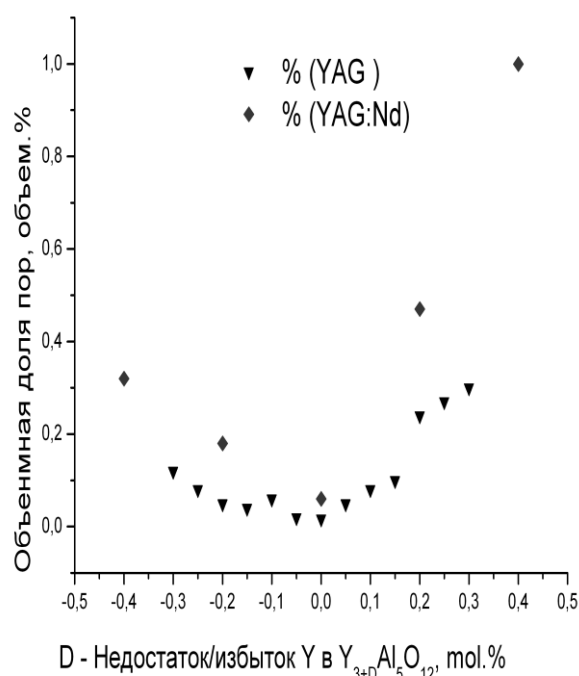


Рис. 1. Концентрация пор в керамиках ИАГ с разным соотношением оксидов иттрия и алюминия

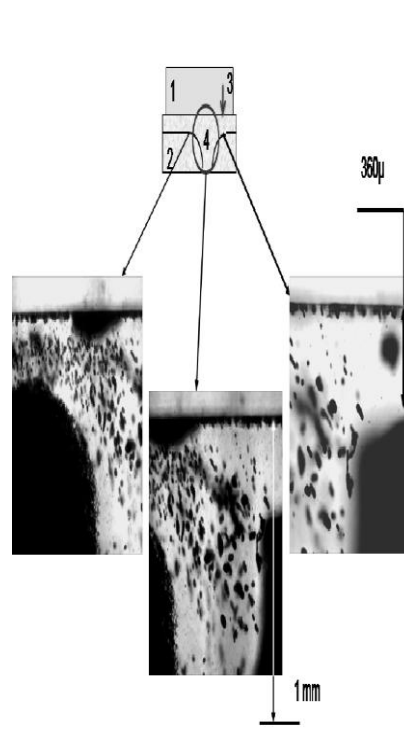


Рис. 2. Аномально быстрый рост кристалла в центральной части керамики с избытком 1,5 мол.% оксида иттрия. 1- затравка ИАГ. 2- керамика. 3- исходная граница раздела. 4 - выросший кристалл

Можно отметить ряд факторов, которые в принципе могут влиять на скорость ТРК из оксидной керамики: состав керамики, наличие жидкой фазы, размер зерен, наличие пор и включений, тормозящих продвижение фронта роста, температура отжига, распределение компонентов в зернах и на межзеренных

границах. В данной работе мы изучили влияние на скорость ТРК отклонения от стехиометрии в керамиках ИАГ, первые данные о котором были приведены нами в [11].

Образцы керамик были получены твердофазным синтезом из оксидов Al и Y, в ряд образцов добавляли также Nd_2O_3 0,8 мол. %. Образцы имели как стехиометрический состав ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3=3:5$), так и избыток оксидов Y или Al до 5 мол.% сверх стехиометрии. Смесь оксидов тщательно перемешивалась в шаровой мельнице с добавкой изопропилового спирта, образцы диаметром 10 и толщиной 2 мм получались одноосным прессованием при давлении 20 МПа с последующим холодным изостатическим прессованием при 200 МПа. Отжиг после удаления органических добавок при 1000°C проводился в вакууме при 1730-1750 °C в течение 5-10 часов.

Стехиометрические образцы керамики были прозрачными, образцы с избытком одного из оксидов не более 1 мол. %-просвечивающими, более 1 мол.% - непрозрачными из-за высокой концентрации пор. На рис. 1 показана концентрация пор в керамиках с отклонением от стехиометрии не более 1 мол. %. ТРК исследовался на образцах затравка ИАГ (ориентация (111))-керамика. На полированную поверхность затравки напылялся слой SiO_2 , слойка затравка-керамика отжигалась при 1850-1890 °C в атмосфере азота с 5 объемн. % O_2 . Детали ТРК изучались под микроскопом на полированных поперечных срезах толщиной около 1 мм.

Для всех нестехиометричных образцов керамики скорость ТРК была выше, чем в стехиометричных. Добавка Y_2O_3 приводила обычно к увеличению скорости ТРК в 1,5-2 раза, за исключением образца с 1,5 мол.% избытка Y_2O_3 , где скорость роста на периферии была в 4 раза выше, а в центре в 12 раз выше, чем для стехиометричного образца (рис. 2). Аномалии в скорости ТРК по площади образца были ранее отмечены и в [8], но в другом варианте – там рост в центре некоторых образцов почти отсутствовал, а в боковых участках происходил со скоростью до 17-20 мкм в час. Причины таких локальных вариаций еще нужно исследовать.

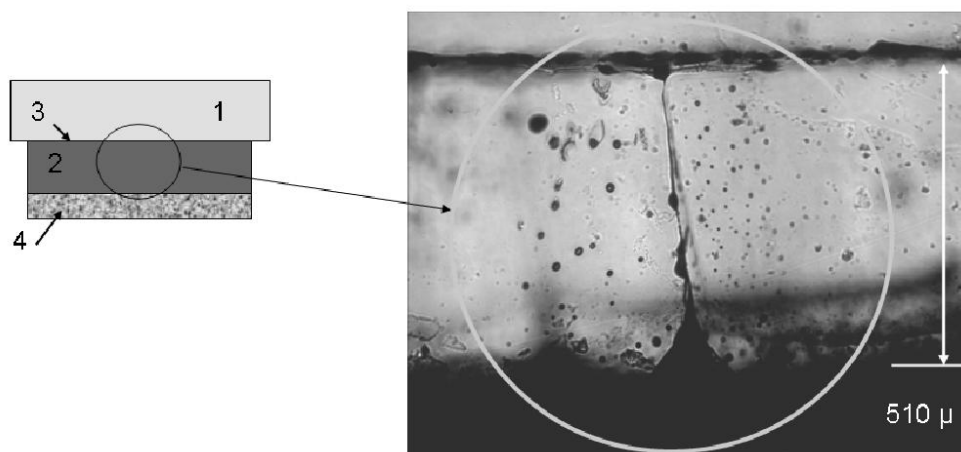


Рис. 3. Появление трещины в центре растущего кристалла. Избыток оксида алюминия 5 мол.%, 1850 °С, 10 часов. 1-затравка ИАГ. 2- слой SiO_2 на границе раздела с керамикой. 3 – выросший кристалл. 4 - керамика

Максимальная скорость ТРК отмечена для керамики с 5 мол.% избытка Al_2O_3 . При 1850 °С рост шел со скоростью около 65 мкм в час, при этом в центре образца образовалась трещина (рис. 3), а при 1890 °С со скоростью около 0,15 мм/час, что примерно в 20 раз выше, чем для стехиометричной керамики ИАГ в наших условиях [9-12]. Эта скорость все же на порядок ниже, чем указанная в [6,7], что указывает на влияние каких-то других факторов. Это может быть, например, размер зерен керамики (в наших образцах это 20-25 микрон), который, как показано в [13], при субмикронных зернах очень существенно влияет на процессы диффузии в керамике. Очень важна возможность образования и концентрация жидкой фазы в керамике. Эвтектика ИАГ и Al_2O_3 имеет температуру плавления почти на двести градусов ниже, чем ИАГ, что может быть одной из причин увеличения скорости ТРК в образцах с избытком Al_2O_3 . Вероятно, введение в состав керамики наряду с SiO_2 добавок, повышающих возможную концентрацию жидкой фазы при термообработке, также может привести к увеличению скорости роста, что было бы существенно для возможного практического использования ТРК ИАГ.

Работа поддержана Программой Президиума РАН “Экстремальные световые поля и их приложения” и РФФИ (грант № 10-02-00844а).

Литература

1. A. Benčan, E. Tchernychova, H. Uršič, et al. In: *Ferroelectrics - Material Aspects*. InTech. Ed. M. Lallart (2011). 87-108.
2. J. B. Lim, Sh. Zhang, H.Y. Lee, T. R. Shrout. *J. Electroceram.*, DOI 10.1007/s10832-012-9745-0, pub. on-line 04.06.2012.
3. J. G. Fisher, A. Benčan, J. Bernard, et al. *J. European Ceram. Soc.*, **27** (2007), 4103-4106.
4. J.H.Perepezko, T.B.Massalski. *J. Mater. Sci.*, **9** (1974), 899-910.
5. M. Ames, J.Ě. Markmann, R.Karos et al. *Acta Mater.* 56 (2008) 4255–4266.
6. A. Ikesue, Y.L.Aung. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **89** (6) (2006) 1936-1944.
7. A. Ikesue, Y.L. Aung, T.Yoda, et al. *Optical Mater.*, **29** (2007) 1289-1294.
8. E. R. Kupp, S.-H. Lee, A. J. Stevenson, et al.. 3d Laser Ceramics Symp.- October 8-10, 2007, Paris, P. O-C-2.
9. Ю.Л.Копылов, В.Б. Кравченко, А.А.Комаров, и др. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XIV Всероссийской конференции. Краснодар, 5-11 октября 2008 г. Краснодар, КубГУ (2008), 33-37.
10. Ю.Л.Копылов, В.Б. Кравченко, А.А.Комаров, В.В.Шемят. XIII национальная конференция по росту кристаллов. Тезисы докладов. Москва, ИК РАН, 2008, с. 243.
11. Ю.Л.Копылов, А.А.Комаров, В.Б. Кравченко, и др. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XV Всероссийской конференции. Краснодар, 20-26 сентября 2009 г.. Краснодар, КубГУ (2009), 97-101.
12. Ю.Л.Копылов, А.А. Комаров, И.М. Котелянский и др. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XVII Всероссийской конф., Краснодар, КубГУ, 2011, с. 63-67.
13. J. P. Hollingsworth, J. D. Kuntz, F. J. Ryerson, T. F. Soules. *Optical Mater.*, **33** (2011), 592-595.

ВЛИЯНИЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В АТМОСФЕРЕ ВЫРАЩИВАНИЯ НА КОНЦЕНТРАЦИИ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$

Зайцева О.Н.*, Тарасов В.Ф.**, Дудникова В.Б.*, Жариков Е.В.*,
Субботин К.А.*

* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
(ИОФ РАН), Россия, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38, корп. "Д",
тел.: +7(499)503 83 74, ozaytceva@mail.ru

** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского
научного центра Российской академии наук (КФТИ КазНЦ РАН), Россия,
420029, г. Казань, ул. Сибирский тракт, д. 10/7, тел.: +7(843)2721254

Монокристаллы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ применяются в качестве активной среды перестраиваемых лазеров ближнего ИК-диапазона. Уменьшение концентрации ионов Cr^{2+} (присутствие которых вызывает нежелательное поглощение на рабочих длинах волн) и изменение соотношения концентрации ионов $\text{Cr}^{4+}/\text{Cr}^{3+}$, сказывающееся на спектрально-люминесцентных характеристиках данного материала, позволяет реализовывать различные диапазоны перестройки лазерного излучения на форстерите [1]. В работе оценивается влияние парциального давления кислорода ($p\text{O}_2$) на концентрации оптически активных центров ионов хрома в форстерите на основании результатов исследований монокристаллических образцов $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:^{53}\text{Cr}$ методами рентгеноспектрального микроанализа и многочастотной ЭПР спектроскопии.

Монокристаллические образцы $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:\text{Cr}$ и $\text{Mg}_2\text{SiO}_4:^{53}\text{Cr}$ выращивали из расплава методом Чохральского на установке «Кристалл-2» из иридиевых тиглей на затравку, ориентированную вдоль оси a (установка Pbnm). Содержание хрома в расплаве составляло 0.14 вес.%. Скорость вытягивания 1 мм/час, вращения 12 об./мин. В качестве ростовой атмосферы использовался чистый аргон либо аргон с добавлением кислорода. Парциальное давление кислорода изменялось в диапазоне от 0.03 до 0.78 кПа и контролировалось в режиме

реального времени анализатором кислорода АКПМ-01. Кристалл форстерита, легированный изотопом хрома ^{53}Cr был выращен с целью определения структуры примесно-вакансионных ассоциатов ($p\text{O}_2=0.02$ кПа).

Концентрация хрома в кристаллах определялась с помощью рентгеноспектрального микроанализатора Camebax Microbeam («Самеса») с четырьмя кристалл-дифракционными спектрометрами. Предварительно исследуемые кристаллы ориентировали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-13 с точностью $1-2^\circ$.

Спектры ЭПР центров Cr^{2+} измерялись на высокочастотном перестраиваемом ЭПР спектрометре в диапазоне частот 205 – 245 GHz при температуре образца 4.2 К. Внешнее магнитное поле создавалось резистивным электромагнитом и изменялось в диапазоне -0.03– 1 Т с прохождением через нулевое значение. Измерение относительной концентрации димера $\text{Cr}^{3+}-\text{V}_{\text{Mg}}-\text{Cr}^{3+}$ в образцах проводилось по аналогичной методике (диапазоне частот 70 - 84 GHz). По нашим данным концентрация димеров в пределах погрешности измерений не зависит от $p\text{O}_2$. Погрешность наших измерений интегральной интенсивности линий в спектрах ЭПР составляет $\pm 30\%$.

Измерение относительной концентрации одиночных ионов $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})$ и $\text{Cr}^{3+}(\text{M2})$, ассоциата $\text{Cr}^{3+}(\text{M1})-\text{V}_{\text{Mg}}$ и иона Cr^{4+} было проведено на спектрометре фирмы Varian E-12 в X-диапазоне при комнатной температуре. Внешнее магнитное поле изменялось в диапазоне 0–1.6 Т. Вращение образца осуществлялось одновременно в двух плоскостях, что позволяло выставлять образцы строго в одной ориентации – $\text{V}_0 \parallel \text{b}$. Идентификация примесных центров Cr^{3+} и Cr^{4+} осуществлялась по ориентационным зависимостям, рассчитанным с использованием известных [2,3] параметров эффективного спинового гамильтониана. Спектрометр Varian E-12 был снабжен двумя резонаторами, в один из которых помещался исследуемый образец форстерита, а во второй – реперный образец, уголек. Как и в случае ионов двухвалентного хрома, интегральные интенсивности переходов ионов трехвалентного хрома находились нормированием на линию реперного образца.

В результате установлено, что при $pO_2 \geq 0.23$ кПа происходит снижение концентрации хрома в форстерите. При увеличении pO_2 от 0.03 до 0.09 кПа содержание четырехвалентного хрома увеличивается почти в шесть раз, тогда как концентрация ионов двухвалентного хрома уменьшается примерно в 2,5 раза. Полученные нами результаты хорошо согласуются с приведенными ранее в работе [4]. Причем важно отметить, что концентрация оптически активных центров на основе ионов Cr^{3+} практически не изменяется.

Литература

1. А.В. Гайстер, Е.В. Жариков, В.Ф. Лебедев и др. КЭ. 2004. Т. 34. №8. С. 693-694.
2. H. Rager. Phys. Chem. Minerals. 1977. V. 1, P. 371.
3. D. E. Budil, D. G. Park, J. M. Burlitch, R. F. Geray, R. Dieckmann, J. H. Freed. J. Chem. Phys. 1994. V. 101. No 5. P. 3538.
4. В.Б. Дудникова, Е.В. Жариков, В.С. Урусов. ФТТ. 2010. Т. 52. № 9. С. 1738–1745.

КРИСТАЛЛЫ ДЛЯ ВКР – ЛАЗЕРОВ ВИДИМОГО И ИК ДИАПАЗОНОВ СПЕКТРА

Евстигнеев В.Л., Исаев В.А., Лебедев А.В., Митин К.В.,
Плаутский П.Г., Тормозов А., Щебетова Н.И.

*Кубанский государственный университет, Россия, Краснодар, ул.
Ставропольская, 149 e-mail: vlisaev@rambler.ru
«МЭВ Технология», Россия, Москва e-mail: yarustovskaya@yandex.ru*

Одной из важных задач современной фотоники является расширение спектрального диапазона излучения существующих лазеров. Среди возможных способов преобразования излучения особый интерес представляет эффект вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). В этой связи возникает необходимость поиска, исследования и разработки технологии новых эффективных нелинейных материалов для ВКР.

В Кубанском государственном университете на основе модификации метода Чохральского была разработана технология выращивания кристаллов $BaWO_4$, $SrWO_4$, $SrMO_4$, в которой используется оригинальный активный экран в области кристаллизации и отжига кристалла. Предварительные исследования показали, что данные материалы по своим характеристикам не уступают широко используемым в ВКР лазерах и преобразователях кристаллам KGW , $Ba(NO_3)_2$ и др. Кроме того, рассматриваемые вольфраматы и молибдаты обладают широкой областью оптической прозрачности (0.3-5 мкм), что позволяет получать ВКР преобразование частоты лазерного излучения в ближнем и среднем ИК - диапазонах спектра. Это открывает возможности их использования в различных приложениях, в частности, применения в лазерных приборах, безопасных для глаз человека.

В докладе представлены результаты исследования основных характеристик кристаллов $BaWO_4$, $SrWO_4:Nd$, $SrMoO_4:Nd$ – лучевой стойкости и коэффициента ВКР усиления.

В качестве источника излучения при проведении исследований использовался импульсно – периодический $YAG:Nd$ – лазер с модуляцией добротности и длиной волны

излучения 1,064 мкм. Энергия в импульсе излучения составляла 100 мДж, длительность импульса 4,2 нс. Частота следования импульсов 1 – 10 Гц. В испытаниях использовались образцы кристаллов диаметром 6,3 мм и длиной 65 мм. Лучевая стойкость исследованных образцов BaWO_4 , $\text{SrWO}_4\text{:Nd}$, $\text{SrMoO}_4\text{:Nd}$ составила 2,0 ГВт/см², 1,9 ГВт/см² и 1,3 ГВт/см² соответственно.

В ходе исследований на всех представленных образцах кристаллов было получено ВКР преобразование. Построены зависимости выходной энергии преобразованного излучения (первой стоксовой компоненты) от энергии излучения накачки. На основании этих данных определялась пороговая интенсивность накачки и коэффициент ВКР усиления. Для кристалла BaWO_4 значение коэффициента ВКР усиления составило 7.77 см/ГВт, для $\text{SrWO}_4\text{:Nd}$ – 4.57 см/ГВт, для $\text{SrMoO}_4\text{:Nd}$ - 7,94 см/ГВт.

В рамках дальнейшего исследования рассматриваемых кристаллов предполагается создание образцов ВКР преобразователей и ВКР – лазеров видимого и ИК - диапазонов спектра.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.513.11.3080).

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$: СПЕКТРОСКОПИЯ, ТЕПЛОЕМКОСТЬ, МАГНИТНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

**Болдырев К.Н.^{1*}, Попова М.Н.¹, Попова Е.А.², Мальцев В.В.³,
Леонюк Н.И.³**

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

² *ФГБОУВПО Московский государственный институт электроники и
математики, Россия, 109028, Москва, Б. Трехсвятительский пер., д. 3*

³ *ФГБОУВПО Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова, Россия, 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы.*

**kn.boldyrev@gmail.com*

Редкоземельные (РЗ) бораты с общей формулой $\text{RM}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y, La-Lu}$; $M = \text{Al, Ga, Fe, Cr, Sc}$), имеют тригональную структуру типа хантита (пространственная группа $R\bar{3}2$ [1], а также моноклинные модификации $C2/c$ и $C2$ [2]). Наиболее известными представителями этого семейства являются алюмобораты ($M = \text{Al}$). Они сочетают хорошие люминесцентные и ярко выраженные нелинейные оптические свойства, характеризуются малым концентрационным тушением, химической стойкостью, механической прочностью и относятся к материалам нового поколения для лазеров с самоудвоением частоты и самосмещением частот [3]. РЗ ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$, лишь сравнительно недавно полученные в виде больших монокристаллов хорошего оптического качества, обладают богатыми магнитными свойствами, что обусловлено наличием двух взаимодействующих магнитных подсистем (РЗ и железа). Кроме того, как было недавно установлено, РЗ ферробораты принадлежат к новому классу мультиферроиков [4, 5], соединений, обладающих как ферромагнитными, так и сегнетоэлектрическими свойствами, что делает кристаллы $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ интересными не только для исследования новых явлений, но и для возможных применений, например, в устройствах спинтроники. Проведенные ранее исследования

ферроборатов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm-Ho}$) показали, что эти соединения антиферромагнитно упорядочиваются при температурах около 40 К [6]. В $\text{GdFe}(\text{BO}_3)_4$ [7] и $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ [8] дополнительно наблюдался спин-переориентационный фазовый переход при температурах $T_R(\text{GdFB}) = 9$ К и $T_R(\text{HoFB}) = 5$ К, соответственно.

В связи со сказанным, представляет интерес исследование боратов с другим магнитным ионом – хромом. В настоящий момент свойства РЗ хромовых боратов изучены мало. Рентгеноструктурные и спектроскопические исследования показали, что структура этих соединений может описываться как тригональной пространственной группой $R\bar{3}2$, так и её моноклинной политипной модификацией $C2/c$ [9]. Так, недавно нами было показано, что в этой структуре могут одновременно сосуществовать обе эти кристаллические фазы [10]. Также ранее нашей группой были проведены комплексные исследования кристаллов $\text{NdCr}_3(\text{BO}_3)_4$, которые показали, что эти кристаллы антиферромагнитно упорядочиваются в легкоплоскостную магнитную структуру при температуре около 8.0 К [11, 12]. В работе [16] были представлены первые спектроскопические

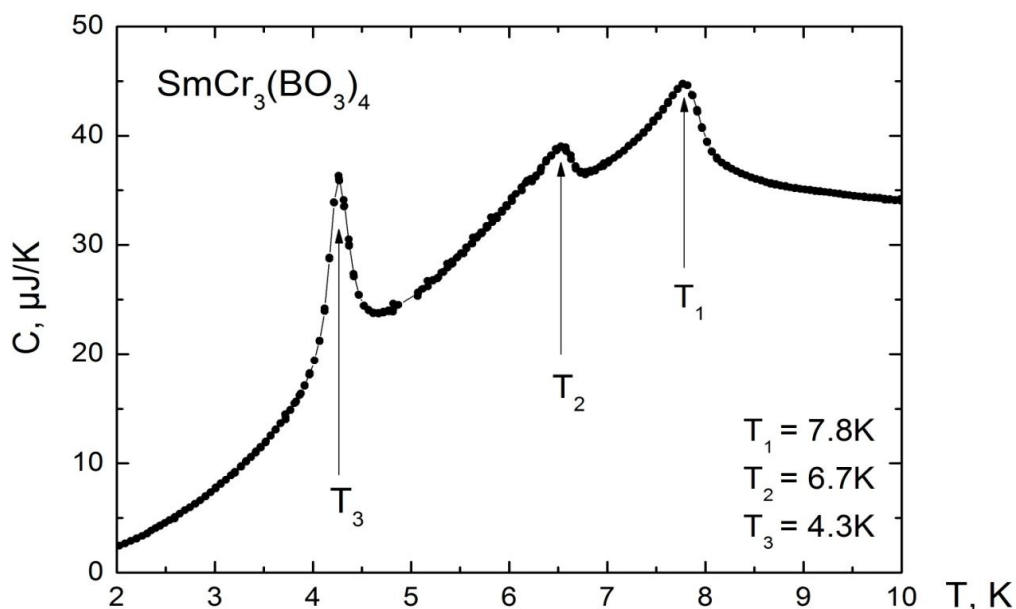


Рисунок 1. Температурная зависимость теплоемкости $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$

данные по $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$, свидетельствовавшие о фазовом переходе в этом соединении при температуре около 5 К. В

настоящей работе проведено более детальное спектроскопическое исследование кристалла хромового бората самария, а также выполнены измерения теплоёмкости и магнитной восприимчивости этого соединения.

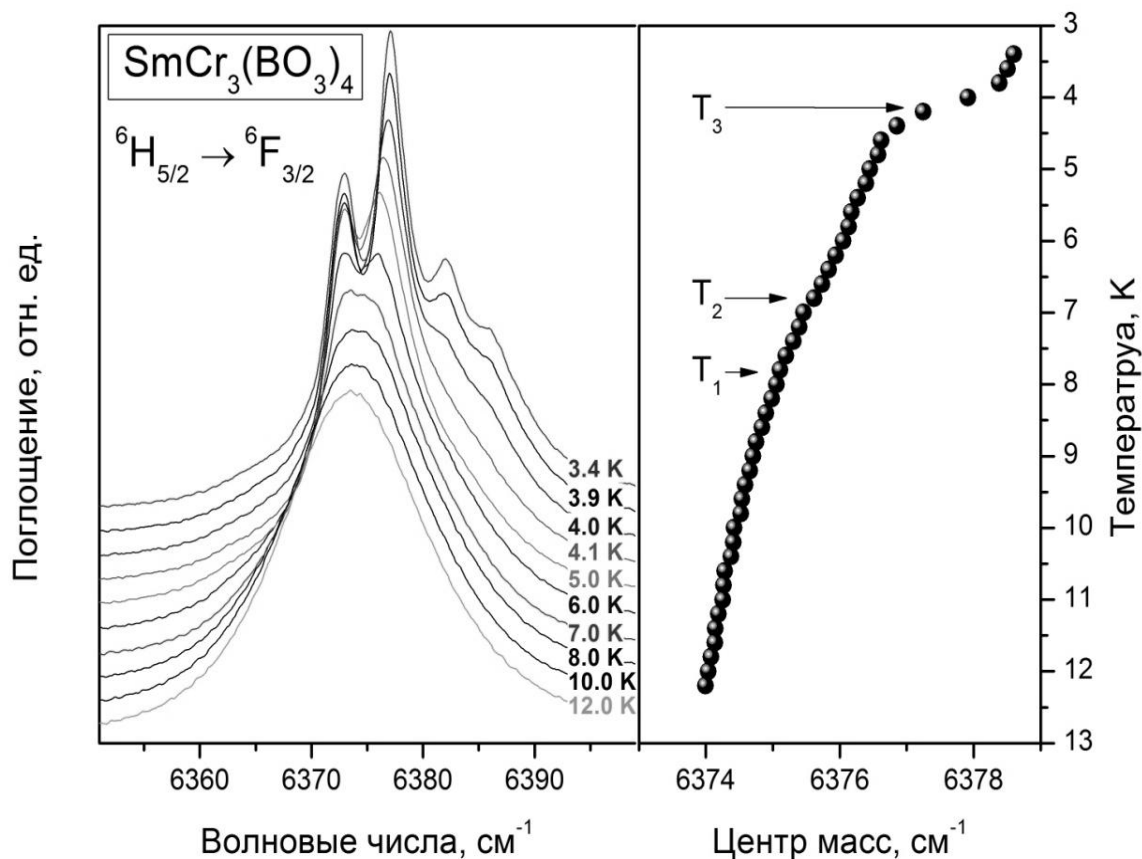


Рисунок 2. Линия IA в низкотемпературных спектрах поглощения монокристалла $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ при различных температурах (a) и зависимость положения центра масс линии IA от температуры (b)

В работе проведено комплексное исследование монокристалла $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$, как чистого, так и активированного ионами Er^{3+} или Nd^{3+} , при помощи спектроскопических методов, а также по исследованию температурных зависимостей теплоёмкости и магнитной восприимчивости. Установлено, что в кристалле $\text{SmCr}_3(\text{BO}_3)_4$ наблюдается 3 фазовых перехода при температурах 7.8 К, 6.7 К и 4.3 К (см. рис. 1 и 2). Первые два фазовых перехода относятся к фазовым переходам второго рода и обусловлены, по нашему предположению, соответственно антиферромагнитному и (анти)сегнетоэлектрическому переходу. Фазовый переход первого рода при температуре 4.3 К, наиболее вероятно, связан со спин-переориентацией магнитных моментов

хрома. Наличие магнитного и сегнетоэлектрического порядков позволяет нам говорить о кристалле самариевого хромового бората как о новом мультиферроике.

Работа поддержана РАН (по программам фундаментальных исследований) и грантами РФФИ.

Литература

- [1] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, *Progr. Cryst. Growth Charact.* 31 (1995) 179.
- [2] E.L. Belokoneva, M.A. Simonov, A.V. Pashkova, T.I. Timchenko, N.V. Belov, *Soviet Physics Doklady* 25 (1980) 948.
- [3] D. Jaque // *J. of Alloys and Compounds* 323 (2001) 312-314.
- [4] А.К. Звездин, С.С. Кротов, А.М. Кадомцева, Г.П. Воробьев, Ю.Ф. Попов, А.П. Пятаков, Л.Н. Безматерных, Е.А. Попова, *Письма в ЖЭТФ* 81 (2005) 272.
- [5] А.М. Кадомцева, Ю.Ф. Попов, Г.П. Воробьев, А.А. Мухин, В.Ю. Иванов, А.М. Кузьменко, Л.Н. Безматерных, *Письма в ЖЭТФ* 87 (2008) 45-50.
- [6] Y. Hinatsu, Y. Doi, K. Ito, M. Wakeshima, A. Alemi, *J. Solid State Chemistry* 172 (2003) 438-455.
- [7] R.Z. Levitin, E.A. Popova, R.M. Chtsherbov, A.N. Vasiliev, M.N. Popova, E.P. Chukalina, S.A. Klimin, P.H.M. van Loosdrecht, D. Fausti, L.N. Bezmaternykh, *Письма в ЖЭТФ* 79 (2004) 531-534.
- [8] C. Ritter, A. Vorontynov, A. Pankrats, G. Petrakovskii, I. Gudim V. Temerov, R. Szymczak, *J. Phys.: Condens. Matter* 20, (2008).
- [9] Е.Ю. Боровикова, В.С. Куражковская, Е.В. Копорулина, Н.И. Леонюк, Е.Л. Белоконева, Федоровская сессия 2008, Санкт-Петербург, 2008, 150-152.
- [10] К.Н. Болдырев, Е.А. Добрецова, *Физика и Химия Новых Материалов* 10 (2011) 1.
- [11] E.A. Popova, N.I. Leonyuk, M.N. Popova, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, N. Tristan, R. Klingeler, B. Buechner, *Phys. Rev. B* 75, 5 (2007) 054441-054448.
- [12] К.Н. Болдырев, Е.П. Чукалина, Н.И. Леонюк, *Физика Твёрдого Тела* 50 (2008) 1617-1620.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ

Чукалина Е.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской Академии Наук, 142190, ул. Физическая, 5, Москва, Троицк, echukalina@isan.troitsk.ru

Данные о числе публикаций в год со словом «мультиферроик», которые получены с помощью ресурса «Web of Science» (Рис. 1) свидетельствуют о значительном возрастании интереса к магнитоэлектрической тематике в последние годы. В то время как фундаментальные основы существования соединений с возможностью контроля их электрических свойств магнитным полем и наоборот, названных магнитоэлектриками, впервые сформулированы Пьером Кюри еще в 1884 г. Какие соединения относят к мультиферроикам и чем же они так привлекательны для исследователей?

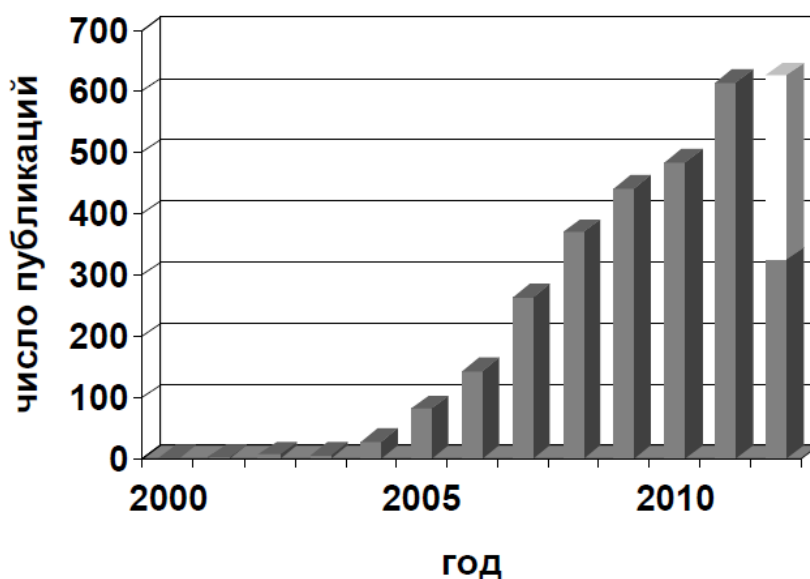


Рис. 1. Число публикаций в год со словом «мультиферроик» по данным ресурса «Web of Science»

Термин «магнитоэлектрический эффект» был введен Дебаем в 1926 году. Линейный магнитоэлектрический эффект (МЭ), теоретически предсказанный в работах Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица, рассмотренный с точки зрения магнитной

симметрии И.Е. Дзялошинским, вскоре был обнаружен экспериментально в хромите Cr_2O_3 Д.Н. Астровым в 1959 г. В 1960 г. Г.А. Смоленский открыл явление сегнетомагнетизма и наблюдал его в синтезированном феррите висмута BiFeO_3 . Это соединение характеризуется отсутствием центра инверсии, как у кристаллической, так и у магнитной структуры и обладает высокими температурами Кюри ($T_C = 1080 \text{ K}$) и Нееля ($T_N = 640 \text{ K}$). Однако изучение магнитоэлектрических явлений до настоящего времени носило академический интерес вследствие малых величин эффектов как, например, для Cr_2O_3 ($\alpha = 10^{-3} \text{ СГС}$), низких температур их наблюдения (например, в TbPO_4 был обнаружен максимальный магнитоэлектрический эффект $\alpha = 10^{-1} \text{ СГС}$ при температурах, меньших 2 K) или необходимости применения сильных магнитных полей, так для получения отличной от нуля электрической поляризации в кристаллах BiFeO_3 необходимо было магнитное поле $\sim 200 \text{ кЭ}$. Только 2003 году в тонких ($50\text{-}500 \text{ нм}$) пленках феррита висмута получен гигантский магнитоэлектрический эффект при комнатных температурах $dE/dH = 0.4 \text{ СГС}$, что, безусловно, способствовало возрождению интереса к магнитоэлектрическим соединениям. В настоящее время для сегнетомагнетиков широко используется более общий термин — «мультиферроик», введенный Х.Шмидтом в 1994 г. для веществ, в которых одновременно присутствуют хотя бы два из трех параметров порядка: магнитного, электрического и упругого. Известны несколько групп соединений, отнесенных к классу мультиферроиков: редкоземельные (P3) манганиты RMnO_3 ($Pbnm$), в которых электрическая поляризация возникает при циклоидальном магнитном упорядочении, нарушающем инверсную симметрию и соединения RMn_2O_5 ($Pbam$), в которых обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект, а также P3 ферробораты $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R32$). Различают два типа мультиферроиков.

- Мультиферроики I типа характеризуются слабой связью сегнетоэлектрического и магнитного параметров порядка и значительными величинами спонтанной поляризации, порядка $10\text{-}100 \text{ мС/см}^2$. Температура магнитного фазового перехода существенно ниже температуры

сегнетоэлектрического фазового перехода. Примеры: BeCr_2O_4 , BiFeO_3 , BaMnF_4 , LiNiPO_4 , RMnO_3 ($\text{R}=\text{Sc, In, Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). $T_c=900-1200\text{K}$; $T_N=70-130\text{K}$.

- Мультиферроики II типа открыты недавно. В этих соединениях сегнетоэлектрический фазовый переход происходит только в магнитоупорядоченном состоянии. Мультиферроики II типа отличаются значительным МЭ эффектом и небольшим значением поляризации $\sim 10^{-2} \text{ мС/см}^2$. Примеры: TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$, MnWO_4 , RMn_2O_5 , LiCu_2O_2 , LuFe_2O_4 , CuO . Среди них можно выделить соединения, в которых сегнетоэлектричество обусловлено спиральной магнитной структурой и соединения, в которых сегнетоэлектричество существует даже в случае коллинеарной магнитной структуры.

Обнаруженные в мультиферроиках эффекты (гигантский магнитоэлектрический эффект и эффект взаимного влияния поляризации и намагниченности) представляют практический интерес для создания сенсоров магнитного поля, устройств записи/считывания информации, для микроэлектроники, в частности, спиновой электроники [1]. Необходимыми критериями практического применения мультиферроиков являются:

- Высокие, выше комнатной, температуры магнитного и электрического упорядочений;
- Значительные величины магнитоэлектрического эффекта ($>0.1 \text{ СГС}$);
- Малая электропроводность ($<10^{-11} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$).

Для ряда приложений необходимы большие намагниченность и электрическая поляризация. Поиск мультиферроиков, удовлетворяющих этим требованиям активно ведется в наши дни. Но этот поиск не возможно представить без фундаментальных исследований свойств этих соединений.

Рассмотрим более подробно мультиферроики из семейства RMn_2O_5 в рамках проведенного в нашей лаборатории спектроскопического исследования монокристаллов TbMn_2O_5 и SmMn_2O_5 в области f - f переходов в РЗ ионах. Известно, что относительно узкие линии поглощения в спектрах РЗ ионов

могут служить в качестве чувствительного зонда локальной кристаллической структуры, локальных внутренних магнитных и электрических полей. Исследования температурных зависимостей теплоемкости, диэлектрической проницаемости, магнитной восприимчивости и намагниченности [2, 3] выявили в TbMn_2O_5 целую серию фазовых переходов. При $T_1=43$ К наблюдается антиферромагнитное упорядочение подсистемы $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ в несоразмерную магнитную структуру, сравнительно небольшой интервал отделяет температуру Нееля от температуры сегнетоэлектрического упорядочения при $T_3=38$ К, отмеченное пиком на зависимости $\epsilon(T)$ вдоль оси **b** и магнитного фазового перехода в соизмеримую магнитную структуру при $T_2=33$ К. При дальнейшем понижении температуры до $T_4=24$ К магнитная структура становится снова несоизмеримой, а на зависимости $\epsilon(T)$ вдоль оси **b** появляется особенность в виде «ступеньки», сопровождающаяся гистерезисом и, наконец, при $T_5=10$ К упорядочивается спиновая подсистема Tb^{3+} . Что касается SmMn_2O_5 нам известна только одна публикация [4], в которой приведены измерения намагниченности, диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрического и магнитоэлектрического эффекта и обнаружены два фазовых перехода при 35.5 К и 28.8 К.

Несмотря на активные исследования орторомбических манганитов, микроскопическая природа сегнетоэлектричества в них остается до сих пор предметом научных дискуссий. Поиски атомных смещений, приводящих к сегнетоэлектричеству (ожидаемые величины порядка $10^{-3}\text{\AA}$), велись в экспериментах по рассеянию нейтронов, в спектрах комбинационного рассеяния света, методом рентгеноструктурного анализа. Однако достоверных экспериментальных данных нет. Другим возможным механизмом возникновения электрической поляризации является перенос заряда между ионами марганца и кислорода, приводящий к поляризации кислородных позиций [5].

Монокристаллы RMn_2O_5 были выращены с использованием расплава $\text{V}_2\text{O}_3\text{-PbO-PbF}_2$. Кристаллы не прозрачные, с металлическим блеском и размером порядка нескольких мм. Для оптических измерений были приготовлены пластинки толщиной от 50 до 120 мкм, ориентированные вдоль главных

кристаллографических осей **a**, **b** и **c**. Поляризованные спектры пропускания монокристаллов TbMn_2O_5 и SmMn_2O_5 были зарегистрированы при температурах от 1.5 до 300 К, в спектральной области $1800\text{--}10000\text{ см}^{-1}$ с разрешением до 0.8 см^{-1} с помощью фурье-спектрометра высокого разрешения Bruker IFS 125HR и охлаждаемого жидким азотом приемника InSb. Низкотемпературные измерения выполнены с помощью двух оптических криостатов: замкнутого цикла Cryomech ST403 и заливного гелиевого.

Ион Tb^{3+} является некрамерсовым. Кристаллическое поле TbMn_2O_5 расщепляет уровни $^{2s+1}L_J$ свободного иона Tb^{3+} на $(2J+1)$ штатковских подуровня, волновые функции которых описываются синглетными неприводимыми представлениями Γ_1 и Γ_2 точечной группы симметрии C_s . Рассмотрим более детально низкочастотную линию IA перехода $^7F_6 \rightarrow ^7F_4$ при разных температурах (Рис. 2). При понижении температуры линия расщепляется на несколько компонент. На рисунке 3 приведена температурная зависимость максимума линии поглощения IA.

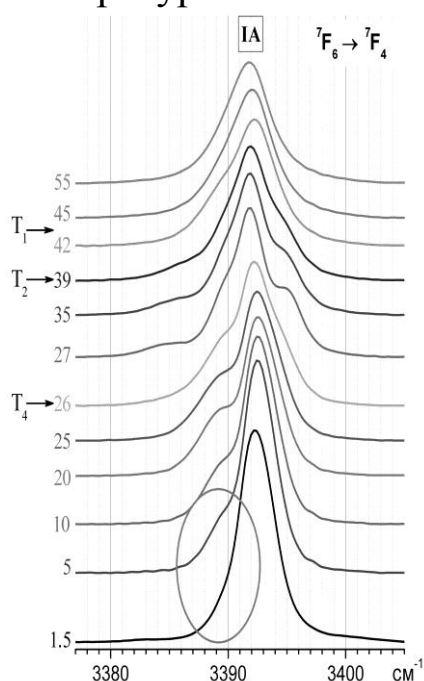


Рис. 2. Линия поглощения IA перехода $^7F_6 \rightarrow ^7F_4$ при разных температурах

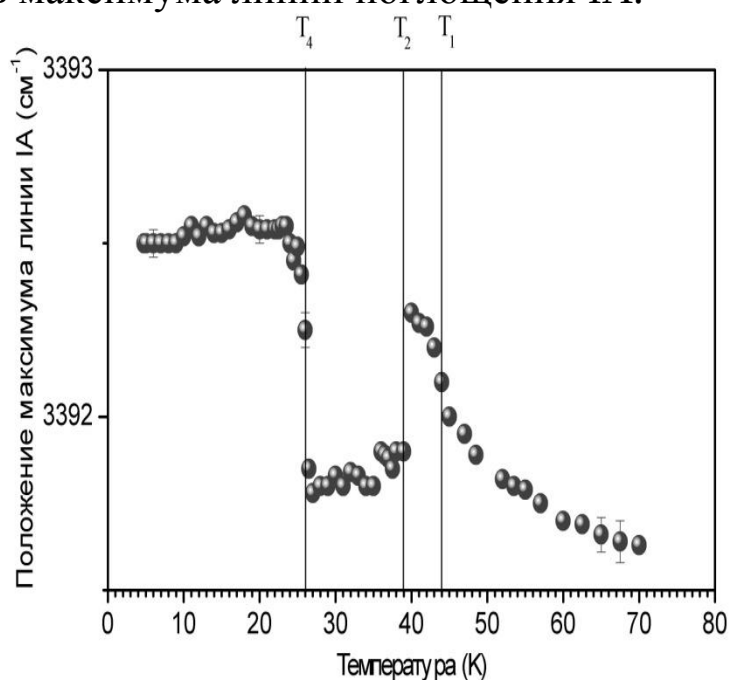


Рис. 3. Температурная зависимость максимума линии поглощения IA перехода $^7F_6 \rightarrow ^7F_4$

В области температуры T_1 меняется скорость сдвига максимума линии. Что можно объяснить появлением внутреннего

локального магнитного поля при магнитном упорядочении кристалла. Под действием магнитного поля штарковские уровни тербия и соответствующие спектральные линии сдвигаются. Характер изменений спектральной линии при переходе из парамагнитной фазы в антиферромагнитную указывает на то, что при T_1 наблюдается фазовый переход второго рода. «Хвост» зависимости при температурах выше T_1 связан с ближним порядком. Значительные изменения позиции максимума наблюдаются при T_2 и T_4 . Кроме того, изменения при T_4 демонстрируют гистерезис, характерный для фазового перехода 1 рода. Для получения более точных данных об изменении формы линии с температурой мы провели аппроксимацию наблюдаемой сложной формы линии суммой отдельных контуров. Из анализа направлений магнитных моментов и смещений в ближайшем окружении ионов тербия, можно сделать вывод, что позиции тербия в элементарной ячейке больше не являются эквивалентными. Существуют 4 позиции, которые попарно близки. Ниже T_4 наблюдаются только две компоненты линии 1А. Интенсивность низкочастотной компоненты постепенно уменьшается при понижении температуры. Такое поведение указывает на наличие штарковского уровня с энергией 3 см^{-1} . Спектроскопические данные подтверждаются аномалией Шоттки при 2К, недавно обнаруженной в TbMn_2O_5 [6]. В области температур от 1.5 до 25 К мы не обнаружили в спектрах проявлений, свойственных фазовому переходу. Таким образом, возрастание магнитных моментов тербия на нейтронограмме объясняется перераспределением населенности между уровнями квазидублета основного состояния и поляризацией тербиевой магнитной подсистемы упорядоченными подсистемами марганца.

Уровни энергии $^{2s+1}L_J$ свободного иона Sm^{3+} расщепляются на $(J+1/2)$ крамерсовых дублета в кристаллическом поле любой симметрии ниже кубической. Волновые функции крамерсовых дублетов иона Sm^{3+} в SmMn_2O_5 преобразуются по неприводимым представлениям Γ_{34} точечной группы симметрии C_s .

$5000 \text{ см}^{-1} \quad \text{SmMn}_2\text{O}_5\text{Sm}^{3+}\text{SmMn}_2\text{O}_5\text{TbMn}_2\text{O}_5\text{Sm}^{3+} \rightarrow T_N \text{«хвост»}$
 зависимости при температурах выше T_N можно объяснить

наличием ближнего порядка в SmMn_2O_5 .

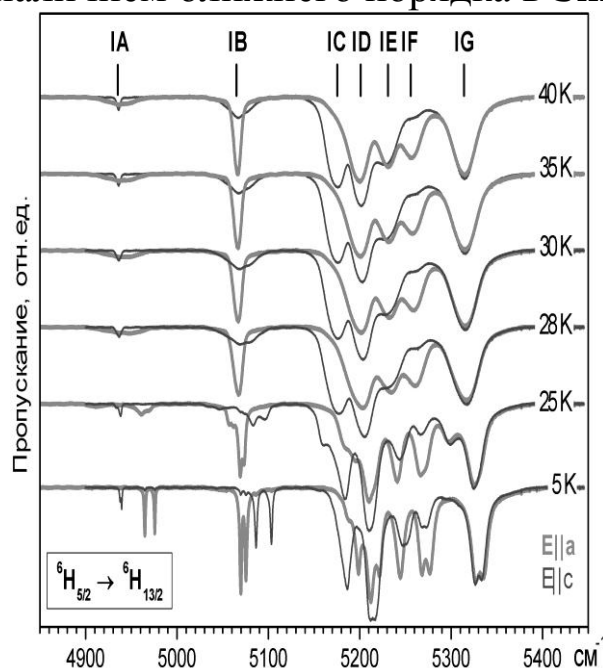


Рис. 4. Спектр пропускания в области перехода ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ в ионах Sm^{3+} при разных температурах

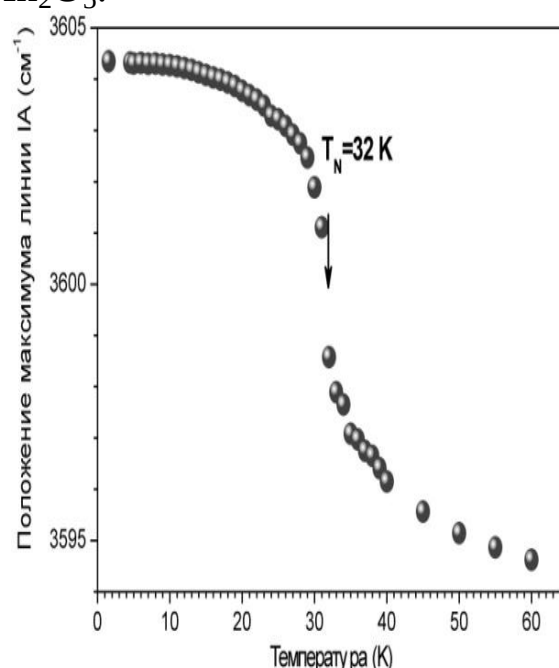


Рис. 5. Температурная зависимость максимума линии поглощения IA перехода ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$

Таким образом, проведенные нами исследования показали применимость метода РЗ спектроскопического зонда при изучении свойств соединений, в которых сосуществуют магнитный и электрический параметры порядка.

Литература

- [1] N. Hur, S. Park, P.A. Sharma, J.S. Ahn, S. Guha, S.-W. Cheong, Nature 429, 392 (2004).
- [2] C. Chapon, G.R. Blake, M.J. Gutmann, S. Park, N. Hur, P.G. Radaelli, and S-W. Cheong, Phys. Rev. Lett. 93, 177402 (2004).
- [3] J. Toledano, W. Schranz, and G. Krenner, Phys. Rev. B 79, 144103 (2009).
- [4] T. Fujita and K. Kohn, Ferroelectrics 219, 155 (1998).
- [5] Th. Lottermoser, D. Meier, R. V. Pisarev, and M. Fiebig, Phys. Rev. B 80, 100101(R) (2009).
- [6] L.J. Chang, Y. Su, W. Schweika *et al.*, Physica B 404, 2517 (2009).

КОЛЛЕКТИВНЫЕ СОСТОЯНИЯ НИКЕЛЯ В ХОЛДЕЙНОВСКИХ МАГНЕТИКАХ $R_2\text{BaNiO}_5$

Климин С.А., Чукалина Е.П.

*ФГБУН Институт спектроскопии РАН,
142190, ул. Физическая, 5, г. Троицк, г. Москва
klinin@isan.troitsk.ru*

Цепочечные никелаты $R_2\text{BaNiO}_5$, где R - редкая земля (РЗ), известны как модельные системы для изучения одномерного (1D) магнетизма в системе антиферромагнитных (АФМ) цепочек атомов с целочисленным спином $S=1$ (Ni^{2+}). Характерной особенностью кристаллической структуры $R_2\text{BaNiO}_5$ является наличие вытянутых вдоль оси a изолированных цепочек сжатых октаэдров NiO_6 , соединенных вершинами (Рис.1). Иттриевый никелат Y_2BaNiO_5 является практически идеальной реализацией холдейновского магнетика, о чем свидетельствуют результаты многочисленных экспериментов: отсутствие магнитного упорядочения как минимум до 100 mK; широкий максимум в магнитной восприимчивости при $T=400$ K, характерный для 1D магнетиков; щель в спектре магнитных возбуждений $\Delta \approx 10 \text{ meV}$, предсказанная Холдейном [1]. Если позицию иона R занимает РЗ ион, обладающий магнитным моментом, возникает межцепочечное взаимодействие и, как следствие, АФМ порядок с температурой Нееля T_N от 12 K для $R=\text{Tm}$ до 61 K для $R=\text{Dy}$. Однако в силу существенно разных величин внутри- и межцепочечных взаимодействий ($J_{\perp}/J_{\parallel} \sim 10^{-2}$) одномерные свойства сохраняются и в АФМ состоянии: согласно нейтронографическим исследованиям холдейновская щель сосуществует с магнитным порядком.

Важную информацию о магнитных свойствах дают спектроскопические исследования. Изучение спектров РЗ ионов, проведенное в нашей группе, показало, что ориентация магнитных моментов в АФМ состоянии этих соединений определяется одноионной магнитной анизотропией РЗ ионов, обусловленное кристаллическим полем (КП) [2-4].

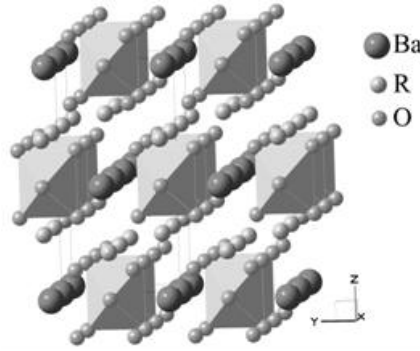


Рис.1. Кристаллическая структура $R_2\text{BaNiO}_5$

Также было показано, что магнитные свойства РЗ иона хорошо описываются в рамках теории среднего поля. Эффективное магнитное поле на РЗ ионе (H_{eff}^R) возникает благодаря наиболее сильному для редкой земли $f-d$ обменному взаимодействию:

$$H_{\text{eff}}^R(T) = \lambda m_{\text{Ni}}(T), \quad (1)$$

где $m_{\text{Ni}}(T)$ – температурнозависимый магнитный момент никеля, λ – константа молекулярного поля. Расщепление крамеровских дублетов рассматривается как зеемановское расщепление в эффективном поле:

$$\Delta(T) = 2m_R^{(0)} H_{\text{eff}}^R = g \lambda m_{\text{Ni}}(T), \quad (2)$$

где $m_R^{(0)}$ – магнитный момент РЗ иона R^{3+} в основном состоянии при нулевой температуре, g – g -фактор основного состояния R^{3+} иона.

Никель также является оптически активным ионом. Представляет интерес вопрос о поведении спектра никеля в рамках модели среднего поля. Дело в том, что в силу иерархии магнитных взаимодействий, наиболее сильным является $d-d$ обменное взаимодействие и эффективное поле на ионе никеля должно создаваться другими ближайшими ионами Ni^{2+} . С другой стороны, согласно нейтронным данным [5], удовлетворительное согласие экспериментальных данных получено с использованием следующей формулы:

$$H_{\text{eff}}^{\text{Ni}}(T) = 2 \lambda m_R(T) \quad (3),$$

подразумевающей, что поле ближайших ионов никеля не влияет на спектр иона Ni^{2+} . В литературе было только одно сообщение об исследовании спектра никеля в цепочечных никелатах, в котором обсуждались широкие полосы в БИК- и видимой областях спектра, не имеющие никаких особенностей при АФМ

упорядочении. В данной работе впервые представлены результаты по исследованию спектра никеля в области запрещенного перехода ${}^3A \rightarrow {}^1E$. Мы наблюдали относительно узкие полосы поглощения, чувствительные к магнитному фазовому переходу.

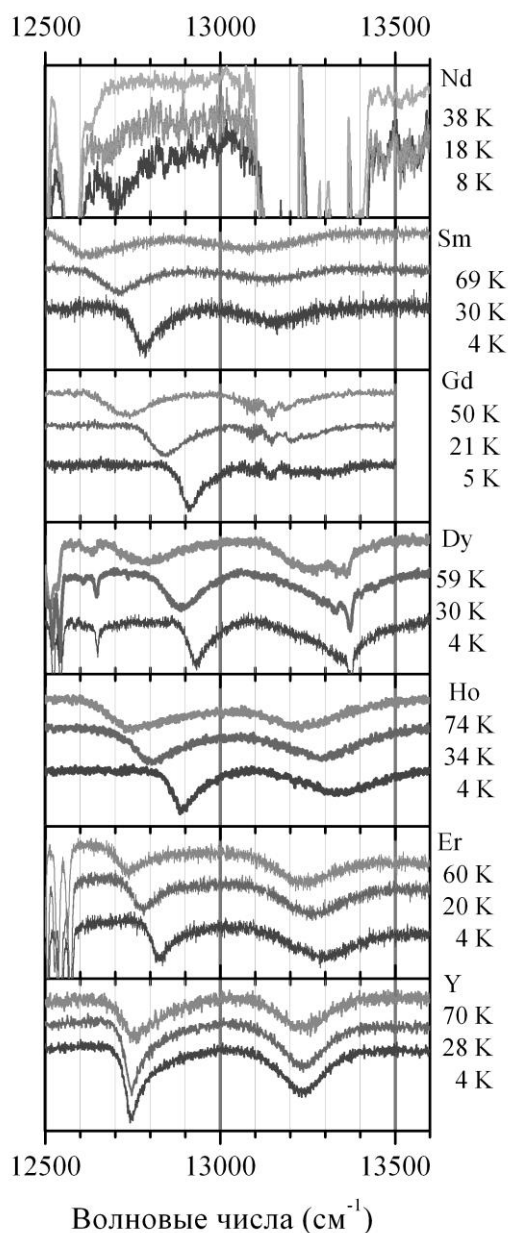


Рис.2. Спектры пропускания R_2BaNiO_5 в области перехода ${}^3A \rightarrow {}^1E$ в ионах Ni^{2+}

взаимодействие d -состояний никеля в поле H_{eff}^R . Не исключено также, что возникающая при упорядочении стрикция может вызвать сдвиг энергетических уровней никеля. Стрикционные

На рис. 3 представлены две линии, относительно узкие в сравнении с широкими полосами $d-d$ переходов, и в то же время более широкие в сравнении с линиями $f-f$ переходов редкой земли, для различных соединений R_2BaNiO_5 . Мы относим наблюдаемые линии к запрещенному переходу ${}^3A \rightarrow {}^1E$ в ионах Ni^{2+} . E -состояние является дублетом, который может быть расщеплен из-за существенных искажений октаэдра. Положение полос при $T > T_N$ зависит от соединения (от R) вследствие разной силы КП. Наиболее интересным фактом является сильный сдвиг указанных полос после АФМ упорядочения (см. рис. 2, 3). В иттриевом никелате обе полосы не меняют своего положения вплоть до самых низких температур.

Присутствие внутреннего магнитного поля в АФМ-фазе вызывает сдвиг полос в других представленных на рис. 2 соединениях. Причиной сдвига скорее всего является

явления наблюдались в случае $\text{Ho}_2\text{BaNiO}_5$ и $\text{Dy}_2\text{BaNiO}_5$.

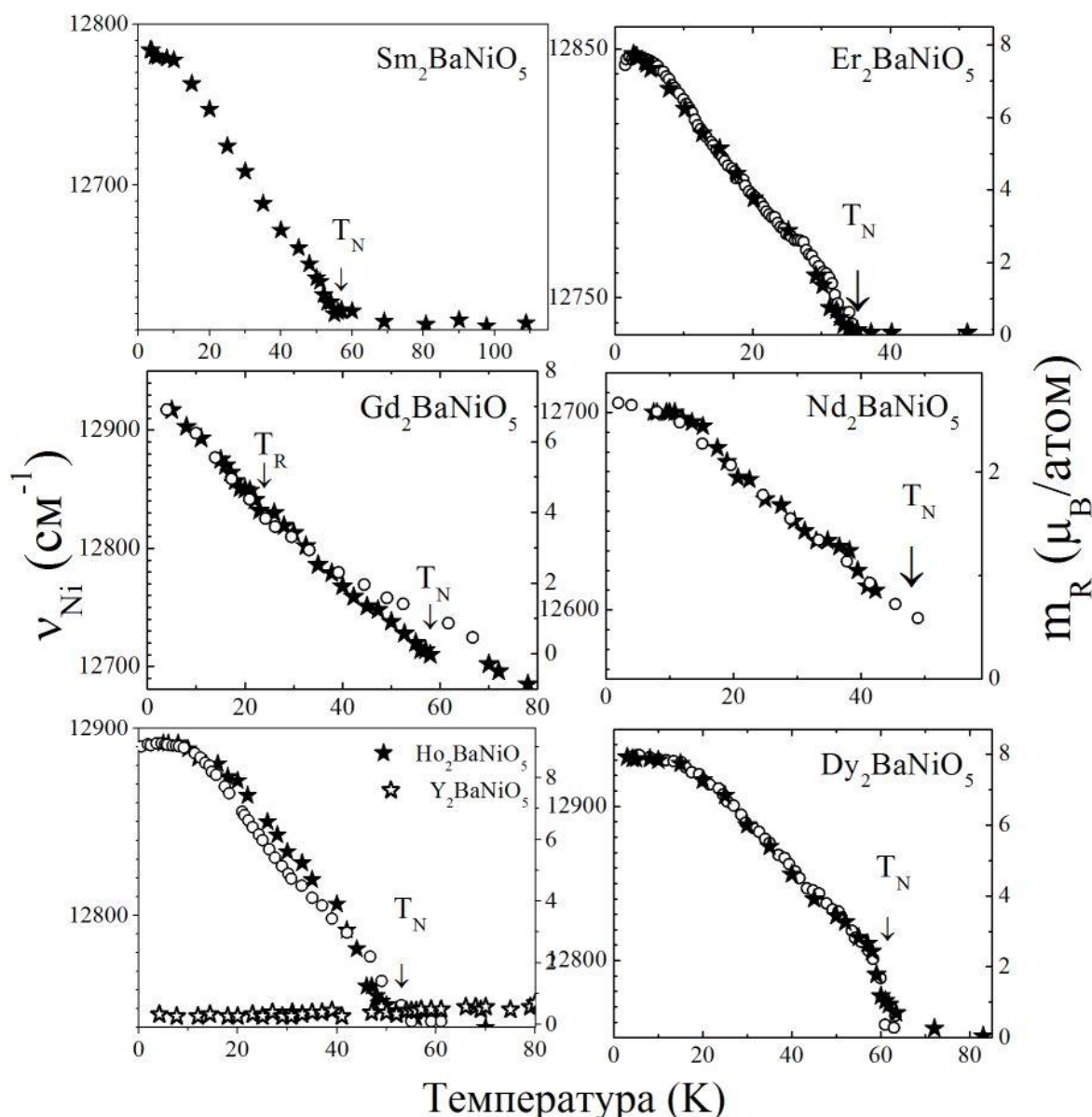


Рис.3. Сравнение температурных зависимостей сдвигов ν_{Ni} (Т) (звездочки) низкочастотной полосы перехода $^3\text{A} \rightarrow ^1\text{E}$ в ионах Ni^{2+} и магнитных моментов m_{R} (Т) (кружочки) [6] R ионов в R_2BaNiO_5

Другой интересной особенностью поведения спектра никеля является пропорциональность температурных зависимостей сдвига полос и величины магнитного момента РЗ иона (см. рис. 3). Это говорит о том, что сдвиг полосы пропорционален магнитному полю, создаваемому на никеле РЗ магнитной подсистемой. Никель не чувствует поля ближайших ионов никеля, что, с одной стороны подтверждает выводы работы [5],

формула (3), с другой стороны ставит вопрос о том почему зануляется поле $d-d$ взаимодействий? Авторы работы [5] говорят о том, что $d-d$ взаимодействия уже учтены в гамильтониане гейзенберговского типа, описывающего образование магнитных возбуждений холдейновской цепочки. Для объяснений наших данных мы также можем предположить, что для вычисления энергетического спектра иона Ni^{2+} в данной системе нельзя рассматривать никель как отдельный ион, нужно учесть тот же гамильтониан и найти энергии коллективных состояния для 1D цепочки. В результате возникнет 1D зона состояний никеля, образованная из E-состояний никеля в октаэдрическом кристаллического поля.

В заключение, в данной работе мы приводим первое наблюдение полос поглощения никеля в цепочечных никелатах R_2BaNiO_5 в спектральной области, соответствующей запрещенному переходу ${}^3A \rightarrow {}^1E$ для иона никеля в октаэдрическом КП. Полосы являются отличным индикатором магнитного упорядочения. Найденные температуры фазового перехода находятся в полном согласии с литературными данными. Сдвиг полос в АФМ-фазе пропорционален полю, создаваемому на никеле РЗ магнитной подсистемой. Это возможно, если энергетические состояния никеля становятся коллективными состояниями для цепочки после учета гамильтониана обменного $d-d$ взаимодействия.

Авторы выражают признательность РФФИ (грант №12-02-00858).

Литература

1. F.D.M. Haldane, Phys. Rev. Lett. 50, 1153 (1983).
2. G.G. Chepurko, et.al., Phys. Lett. A, 157, 1, (1991).
3. M.N. Popova, et.al., Phys. Rev. B, 68, 155103, (2003).
4. M.N. Popova, et.al., Phys. Rev. B, 71, 024414, (2005).
5. A. Zheludev, Phys. B, 241-243, (1998).
6. E. Garcia-Matres, et.al., Journal of Solid State Chemistry, 103, 322-333 (1993).
7. M.N. Popova, et.al., J.Alloys comp., 380, 84–88 (2004).

FERMI SEAMANIFESTATION IN OPTICAL SPECTRA OF DOPED ^3He DROPLETS

Hizhnyakov V.¹, Benedek G.²

¹*Institute of Physics, University of Tartu, Tartu, Estonia*

²*Donostia International Physics Center, Universidad del País Vasco, Paseo M.
de Lardizàbal 4, 20018 Donostia/San Sebastian, Spain*

Nanometric droplets of quantum liquids ^4He and ^3He can be obtained in a supersonic beam and doped by single molecules sitting at the droplet center. Vibronic interaction in Fermi liquid ^3He droplets has a unique feature: besides the collective excitations of the system (phonons), the molecule electronic transitions involved in optical absorption and emission also interact with the quasi-particles, resulting in a coupling with the Fermi particle-hole excitations. In this work the effects of these excitations on the optical spectrum of a glyoxal-doped ^3He droplet is considered (experimental data, see [1]). It is found that due to the finite value of the density of states, the contribution of the low energy particle-hole excitations in the optical spectrum diverges at $T \rightarrow 0$. This property of the optical transitions has close analogy with the Kondo effect, -the divergence of the cross-section of the scattering of low energy electron-hole excitation in metals on localized spins. A nonperturbative theory is proposed that takes explicitly the low-energy excitations into account [2]. It is shown that the divergence mentioned causes a finite homogeneous width of the zero-phonon line, its strong asymmetry and a gapless sideband, in agreement with the experimental observation (see Fig.).

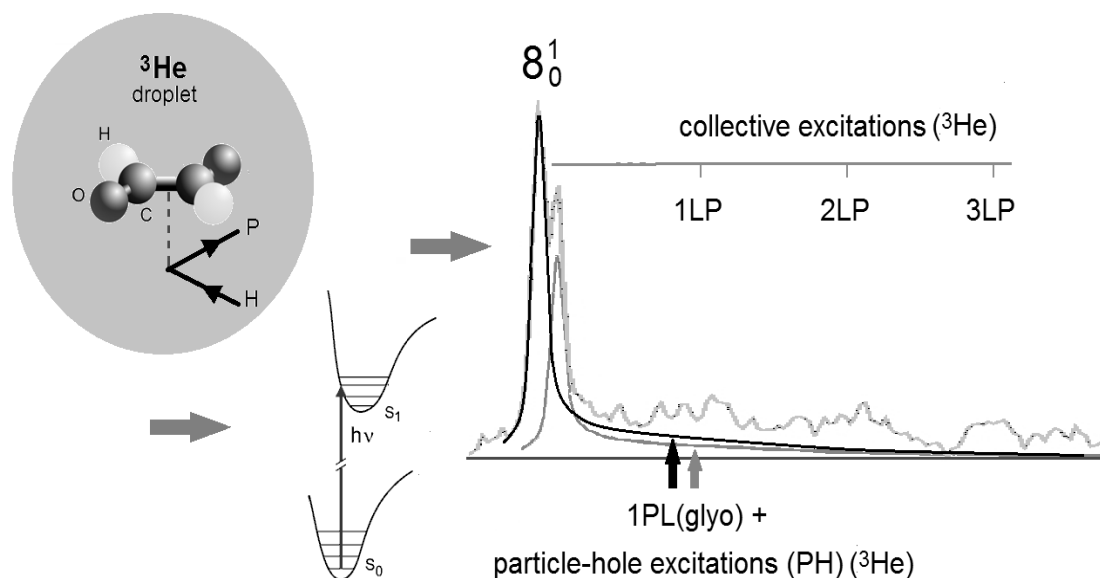


Fig. The optical spectrum of a glyoxal molecule inside a ^3He droplet reveals the excitations of the surrounding Fermi liquid as a gapless sideband of the zero-phonon line [2]

The research was supported by Estonia grants SF0180013s07 and GLOFY7741 by the European Union grant TK114, and by the Ikerbasque Foundation under the project ABSIDES, Donostia / San Sebastián, Spain.

References

1. N. Poertner, J. P. Toennies, A. F. Vilesov, G. Benedek, and V. Hizhnyakov, *Europhys. Lett.* 88 (2009) 26007.
2. G. Benedek, and V. Hizhnyakov, *Chem. Phys. Lett.*, 2012 (in press).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕНТРОВ РЕКОМБИНАЦИИ В НАНОЧАСТИЦАХ ZnO МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ, ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**Вакалов Д.С., Крандиевский С.О., Михнев Л.В., Ясная М.А.,
Блинов А.В.**

*Северо-Кавказский федеральный университет (СКФУ),
Россия, 355028, г. Ставрополь, пр. Кулакова 2,
e-mail: megadims@gmail.com*

Оксид цинка является одним из перспективных полупроводниковых соединений типа A^2B^6 . На основе одномерных наноструктур ZnO разработаны светоизлучающие УФ диоды и лазеры. Наногетероструктуры на базе оксида цинка используются в качестве материалов для газовых сенсоров и фотодетекторов.

В последние годы наблюдается интерес к исследованию «видимой» люминесценции наночастиц ZnO. Однако, несмотря на большое количество публикаций, посвященных этой проблеме, вопрос о влиянии тех или иных собственных дефектов на возникновение люминесценции до сих пор остается достаточно спорным. Исследование одних лишь спектральных люминесцентных характеристик не дает достаточной информации для решения такой задачи.

Для этих целей нами была разработана универсальная установка для исследования свойств широкозонных материалов [1], позволяющая проводить измерения спектральных оптических, фотоэлектрических и люминесцентных характеристик. С помощью данной установки были проведены комплексные исследования свойств наночастиц оксида цинка с целью идентификации положения отдельных центров рекомбинации и их влияния на люминесцентные свойства наночастиц ZnO.

Синтез наночастиц оксида цинка осуществлялся методом золь-гель [2]. В качестве исходного прекурсора был использован ацетат цинка. Полученные во время синтеза гели просушивались

на воздухе при температурах 125 °С (образец 1), 225 °С (образец 2), 400 °С (образец 3) и 750 °С (образец 4) до образования порошка.

Для определения ширины запрещенной зоны (ΔE_g) были проведены измерения спектров диффузного отражения наночастиц ZnO. Значения ΔE_g для образцов 1-4 составили 3,45 эВ, 3,29 эВ, 3,27 эВ и 3,25 эВ, а размеры частиц, измеренные методом малоуглового рентгеновского рассеяния, – 12 нм, 30 нм, 38 нм и 52 нм, соответственно. Наблюдаемое уменьшение значения ΔE_g с увеличением размера наночастиц, объясняется квантово-размерным эффектом [3]. Для определения ширины запрещенной зоны наночастиц полупроводниковых соединений A^2B^6 авторами [4] была предложена полуэмпирическая зависимость ΔE_g от размера (диаметра) частиц:

$$\Delta E_g = \tilde{N}_1 + \frac{\tilde{N}_2}{d} + \frac{\tilde{N}_3}{d^2}, \quad (1)$$

где C_1 , C_2 и C_3 – эмпирические коэффициенты. Мы предлагаем использовать эту же зависимость для определения размеров наночастиц ZnO по значению ширины запрещенной зоны. Полученные нами экспериментальные данные, позволили определить численные значения эмпирических коэффициентов, которые составили: $C_1 = 3,2$, $C_2 = 2,52$ и $C_3 = 5,76$. Теоретические расчеты и экспериментальные данные представлены на рис. 1.

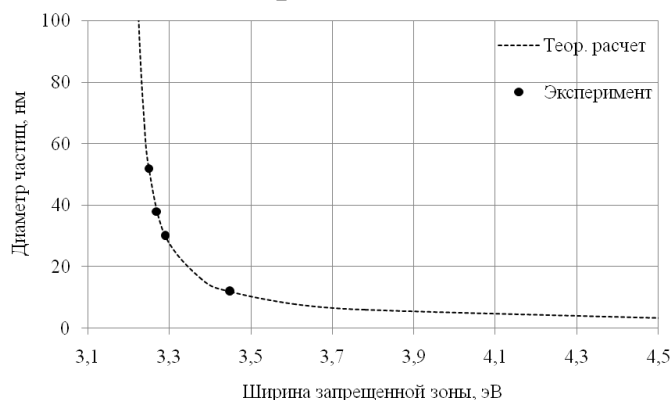


Рис. 1. Теоретическая (пунктирная линия) и экспериментальная (жирные точки) зависимость ΔE_g ZnO от размера наночастиц

Таким образом, зная численные значения коэффициентов и используя выражение (1), можно рассчитать размеры наночастиц ZnO по известным значениям ΔE_g .

Для идентификации отдельных центров рекомбинации,

ответственных за возникновение люминесценции в наночастицах оксида цинка, были проведены измерения спектральных распределений фотолюминесценции, фотовозбуждения и фотопроводимости. Измерение спектров фотолюминесценции наночастиц оксида цинка (рис. 2) осуществлялось при возбуждении квантами света с энергией, равной ширине запрещенной зоны соответствующих образцов.

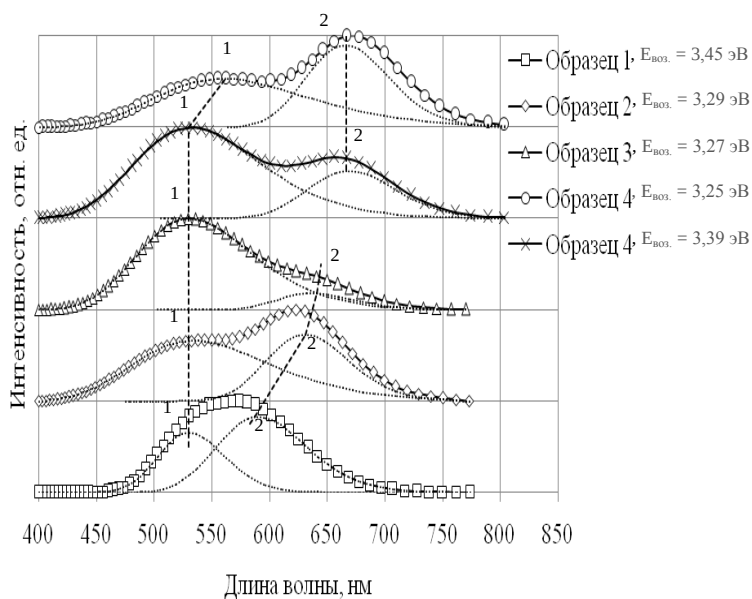


Рис. 2. Спектры люминесценции наночастиц оксида цинка

Как видно из рисунка, каждый спектр состоит из двух элементарных полос, при этом наблюдается изменение величины вклада и положения максимумов отдельных полос при увеличении температуры обработки. Как известно [5], термическая обработка наночастиц оксида цинка при температуре выше 500 °С приводит к значительному увеличению разброса частиц по размерам, в результате чего возможно образование нескольких фракций частиц дифференцированных по размеру, а, следовательно, с разной шириной запрещенной зоны. Этим объясняется различие спектров люминесценции образца 4 при $E_{\text{воз.}} = 3,39$ эВ и $E_{\text{воз.}} = 3,25$ эВ.

Совместный анализ спектров фотовозбуждения и фотопроводимости со спектрами люминесценции позволил определить положение энергетических уровней собственных точечных дефектов в запрещенной зоне наночастиц ZnO и составить зонную диаграмму (рис. 3).

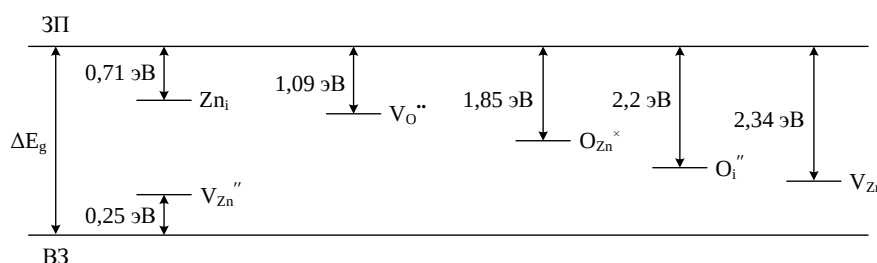


Рис. 3. Положение энергетических уровней собственных дефектов в наночастицах ZnO

В результате сопоставления данных, представленных на зонной диаграмме, с энергетическими характеристиками отдельных полос излучения было обнаружено, что положение энергетических уровней собственных точечных дефектов в наночастицах ZnO, относительно краев зон, не зависит от ширины запрещенной зоны. Также были определены люминесцентные переходы, реализующиеся в наночастицах оксида цинка при фотовозбуждении (таблица 1). Кроме того, сопоставление величины вклада элементарных люминесцентных полос с относительной величиной отдельных пиков фотопроводимости показало, что дефектный уровень, идентифицированный как цинк в междоузлии (Zn_i), является центром тушения люминесцентной полосы 2.

Таблица 1. Основные характеристики элементарных люминесцентных полос наночастиц оксида цинка

№ Образца	$E_{\text{воз.}}, \text{эВ}$	Полоса	Относитель- ный вклад	$\lambda_{\text{люм.}}, \text{нм}$	$E_{\text{люм.}}, \text{эВ}$	Переход
Образец 1	3,45	1	0,65	530	2,34	$ЗП \rightarrow V_{Zn}'$
		2	0,83	587	2,11	$V_O'' \rightarrow V_{Zn}''$
Образец 2	3,29	1	0,66	530	2,34	$ЗП \rightarrow V_{Zn}'$
		2	0,73	635	1,95	$V_O'' \rightarrow V_{Zn}''$
Образец 3	3,27	1	1	530	2,34	$ЗП \rightarrow V_{Zn}'$
		2	0,18	642	1,93	$V_O'' \rightarrow V_{Zn}''$
Образец 4	3,39	1	0,99	562	2,2	$ЗП \rightarrow O_i''$
		2	0,52	667	1,85	$ЗП \rightarrow O_{Zn}^x$

	3,25	1	0,53	530	2,34	$3\text{П} \rightarrow \text{V}_{\text{Zn}}$
		2	0,9	667	1,85	$3\text{П} \rightarrow \text{O}_{\text{Zn}}^{\times}$

В результате комплексного исследования свойств наночастиц оксида цинка экспериментально были определены численные значения коэффициентов для выражения зависимости ширины запрещенной зоны от диаметра наночастиц ZnO. Полученные результаты дают возможность оценивать размеры наночастиц оксида цинка с известным значением ΔE_g . Было определено положение центров рекомбинации, связанных с собственными дефектами в наночастицах ZnO, а также показано, что положение этих центров не зависит от величины запрещенной зоны.

Литература

1. С.Э. Хорошилова, М.А. Ясная, А.В. Блинов и др. // XI международная научная конференция «Химия твердого тела: наноматериалы, нанотехнологии», г. Ставрополь, Россия, 22-27 апреля, 2012 г., с. 283-285.
2. Д.С. Вакалов, С.О. Крандиевский, Л.В. Михнев // Вестник СевКавГТУ. 2011. №4(29). С. 6–11.
3. L.E. Brus // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80. № 9. P. 4403-4410.
4. R. Viswanatha, S. Sapra, B. Satpati et. al. // J. Mater. Chem. 2004. Vol. 14. № 4. P. 661-668.
5. V. Noack, A. Eychmüller // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. № 3. P. 1411-1417.

КЕРАМИКА $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$ - АКТИВНАЯ СРЕДА ДВУХМИКРОННЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ

Ляпин А.А.^{1*}, Гарибин Е.А.², Круглова М.Н.³, Рябочкина П.А.¹,
Сахаров Н.С.³, Ушаков С.Н.⁴, Федоров П.П.⁴

¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Россия,
430005, г. Саранск, ул. Большевикская, 68, тел. +7 (8342) 24-24-44

²ЗАО «Инкром», Россия, 193171, г. Санкт-Петербург, ул. Бабушкина, д. 36,
кор. 1, тел. +7 (812) 560 12 01

³Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Россия, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, тел. +7 (831) 462-
30-90

⁴Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991, г.
Москва, ул. Вавилова, 38, +7 (499) 135-4148

*e-mail: andrei_lyapin@mail.ru

Введение

Оптические характеристики прозрачных керамик позволяют использовать их для различных практических приложений в видимом и ИК-диапазонах длин волн. Керамика может превосходить соответствующие монокристаллы по своим физическим свойствам, функциональным и эксплуатационным характеристикам. В ряде случаев технология изготовления керамик более экономична по сравнению с процессом выращивания монокристаллов традиционным ростовым методом.

В настоящее время большие успехи достигнуты в разработке технологий получения лазерных оксидных керамик с РЗ ионами [1, 2]. На основе керамики $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$ созданы лазеры, работающие в непрерывном режиме, с выходной мощностью 100 кВт [3].

Для ряда практических применений представляют интерес фторидные материалы, в том числе и фторидные керамические материалы с РЗ ионами. Однако, в отличие от оксидной прозрачной керамики, традиционные технологии получения керамики из порошков пока не позволяют получать образцы фторидной керамики высокого оптического качества [4]. Фторидную оптическую керамику можно получать методом горячего формования (метод глубокой пластической деформации), который был разработан в Институте общей

физики им. А.М. Прохорова РАН и ФГУП НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова» [5].

Имеется ряд публикаций, в которых исследовались структурные и спектрально-люминесцентные свойства фторидной керамики активированной редкоземельными ионами, полученной методом горячего формования [5, 6]. В работах [7,8] нами представлены результаты исследования структурных, спектрально-люминесцентных и генерационных свойств керамики $\text{CaF}_2:\text{Tm}$.

В настоящей работе представлены некоторые результаты исследования структуры и спектрально-люминесцентных свойств керамики $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$ и их сравнительного анализ с монокристаллами аналогичного состава.

Описание объектов исследования и экспериментальных методик

Образцы керамики и монокристаллов $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$ были получены в Институте общей физики им. А.М. Прохорова РАН и ФГУП НИТИОМ ВНЦ «ГОИ им. С.И. Вавилова».

Выращивание монокристаллов твердых растворов $\text{Ca}_{1-x}\text{Ho}_x\text{F}_{2+x}$ производилось методом вертикальной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в вакуумированной камере в графитовых тиглях с графитовым нагревателем сопротивления и графитовыми тепловыми экранами. Образцы керамики и $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$ были получены методом горячего формования.

Для проведения экспериментальных исследований структуры керамики $\text{CaF}_2\text{-HoF}_3$ использовался растровый электронный микроскоп Jeol JSM-6490 производства компании JEOL (Япония).

Для регистрации спектров поглощения ионов Ho^{3+} в исследуемых кристаллах и керамике использовался сканирующий двулучевой спектрофотометр с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950.

Для проведения люминесцентных исследований фторидных монокристаллов и керамики, активированных ионами Ho^{3+} , использовалась установка на базе монохроматора МДР-23. Для возбуждения люминесценции ионов Ho^{3+} на уровень $^5\text{F}_4+^5\text{S}_2$ использовался лазерный диод с $\lambda_{\text{изл}} \sim 532$ нм. Для синхронного

детектирования сигнала при регистрации спектров люминесценции использовался синхронный усилитель SR-810.

Результаты экспериментов

Микрофотографии структуры поверхности керамики CaF_2 -1 мол.% HoF_3 , полученные методом растровой электронной микроскопии приведены на рисунке 1.

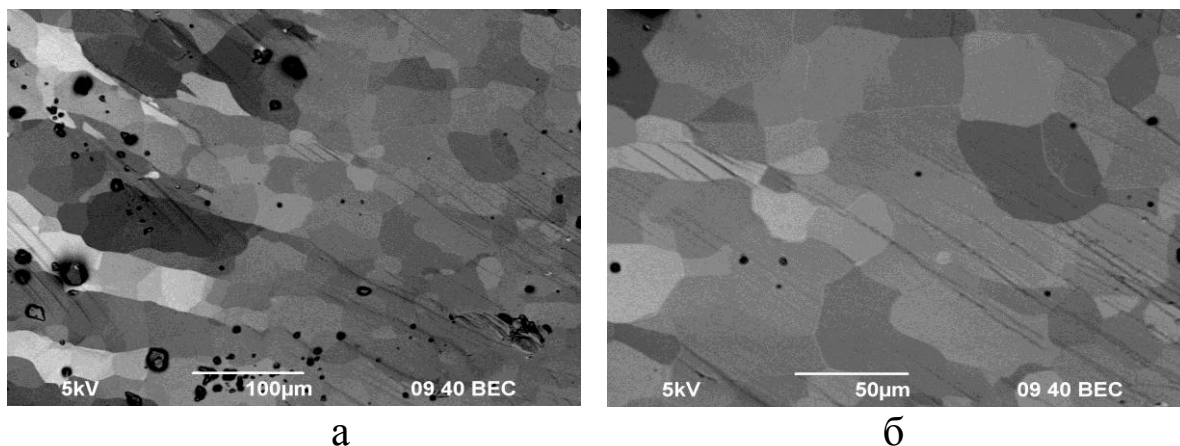


Рис.1. Микрофотографии поверхности керамики CaF_2 -1 мол. % HoF_3 с различным увеличением

Из микрофотографий поверхностей керамики CaF_2 -1 мол. % HoF_3 , видно, что зеренная структура этих керамик сильно неоднородна. Из анализа приведенных фотографий, можно сделать вывод, что кристаллиты сильно отличаются по размеру: самые мелкие имеют размер, не превышающий 10 мкм, наиболее крупные достигают 100 мкм.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения керамик CaF_2 -1 мол.% HoF_3 и монокристалла аналогичного состава в единицах сечения при $T=300$ К, обусловленные переходом $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_4 + ^5\text{S}_2$ ионов Ho^{3+} . Из рисунка 2 видно, что форма спектра является одинаковой для монокристалла и керамики CaF_2 -1 мол.% HoF_3 .

Спектральные зависимости сечений поглощения и люминесценции для переходов $^5\text{I}_8 \leftrightarrow ^5\text{I}_7$ ионов Ho^{3+} при $T=300$ К представлены на рисунке 3. Из рисунка видно, что данные зависимости для монокристаллов и керамики CaF_2 -1 мол.% HoF_3 являются одинаковыми.

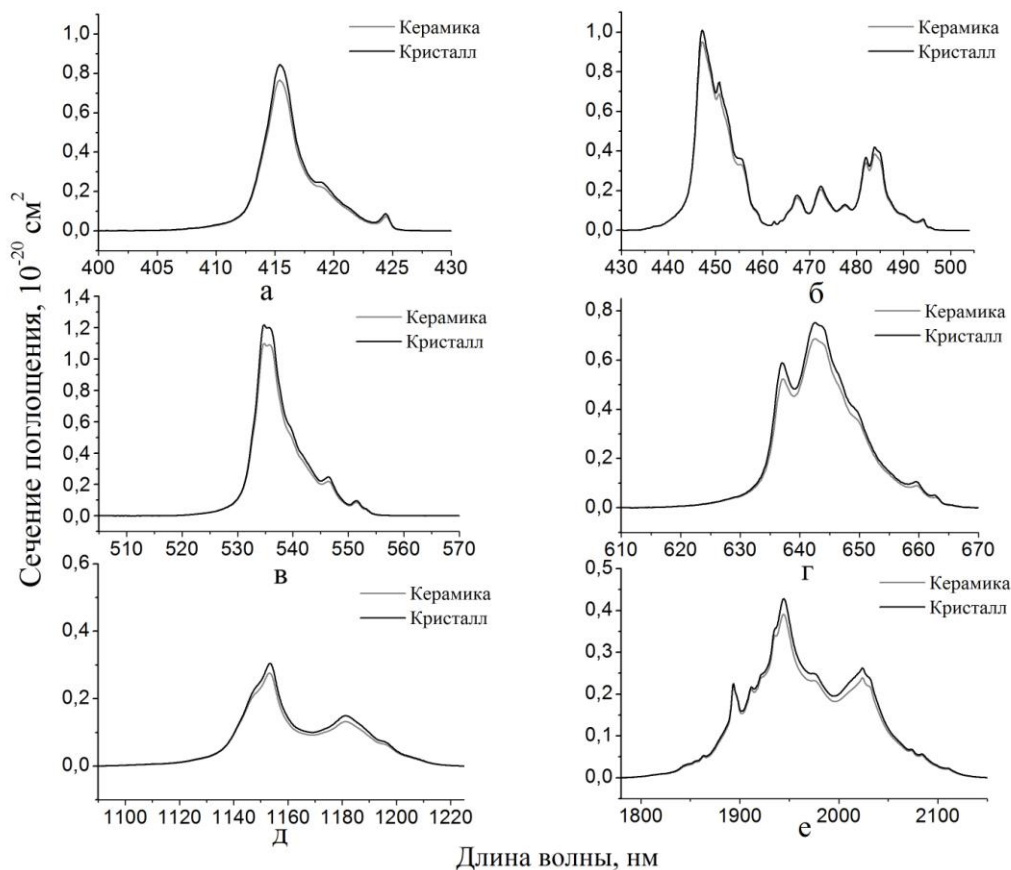


Рис.2. Спектры поглощения монокристалла и керамики на основе CaF_2 -1 мол.% HoF_3 , переходы а) $^5I_8 \rightarrow ^5G_5$, б) $^5I_8 \rightarrow ^3K_8 + ^5F_2 + ^5F_3 + ^3F_3$, в) $^5I_8 \rightarrow ^5F_4 + ^5S_2$, г) $^5I_8 \rightarrow ^5F_5$, д) $^5I_8 \rightarrow ^5I_6$, е) $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$, $T=300\text{ K}$

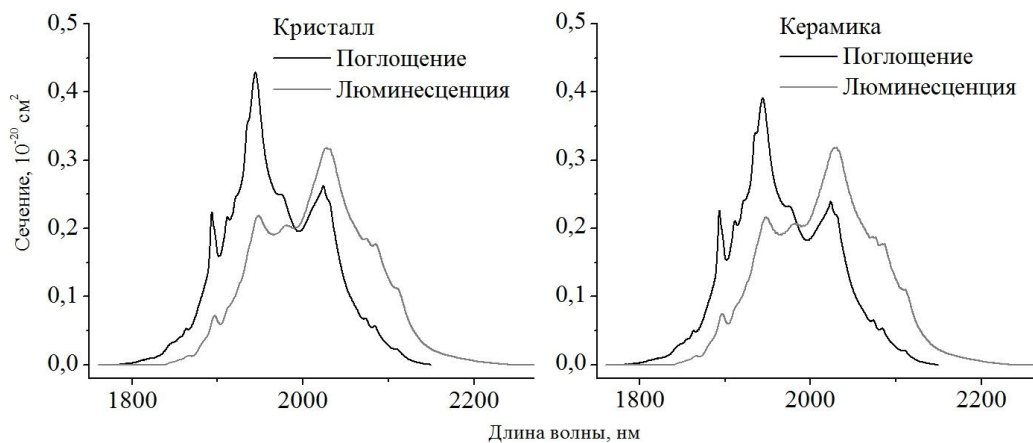


Рис. 3. Спектры поглощения и люминесценции для монокристаллов и керамики CaF_2 -1 мол.% HoF_3 , переход $^5I_8 \leftrightarrow ^5I_7$, $T=300\text{ K}$

Используя спектральные зависимости сечений поглощения и люминесценции для переходов $^5I_8 \rightarrow ^5I_7$ и $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} получена зависимость сечения усиления σ_g от длины волны λ предполагаемого лазерного перехода $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$. На рис. 4

представлены зависимости $\sigma_g(\lambda)$ для значений параметра относительной инверсной населенности P , равного 0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1. Из рисунка следует, что для монокристалла и керамики CaF_2 -1 мол.% HoF_3 область усиления соответствует диапазону длин волн 2125-2225 нм.

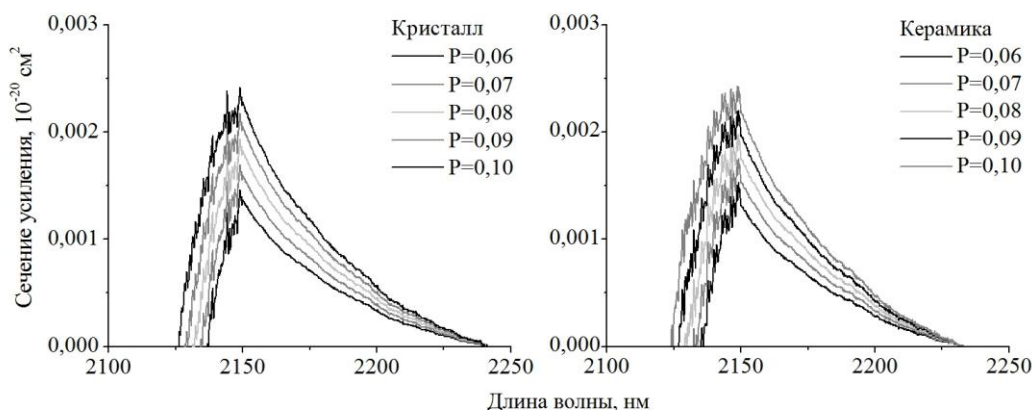


Рис.4. Спектральная зависимость сечения усиления $\sigma_g(\lambda)$ переход $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ для монокристаллов и керамики CaF_2 - 1 мол.% HoF_3

Заключение

В данной работе исследовались структурные и спектрально-люминесцентные свойства монокристаллов и керамик CaF_2 , активированных ионами Ho^{3+} , с целью использования этих материалов в качестве активных сред твердотельных лазеров двухмикронного диапазона длин волн.

В работе получены следующие результаты:

- 1) при изучении микроструктуры керамики CaF_2 -1 мол.% HoF_3 выявлено, что ее зеренная структура организована иерархическим образом. Самые мелкие зерна имеют размер, не превышающий 10 мкм, наиболее крупные достигают 100 мкм;
- 2) установлено, что спектры поглощения переходов с основного состояния $^5I_8$ на возбужденные мультиплеты $^5G_5$, $^3K_8 + ^5F_2 + ^5F_3 + ^3F_3$, $^5F_4 + ^5S_2$, $^5F_5$, $^5I_6$, $^5I_7$ ионов Ho^{3+} в монокристаллах и керамике на основе CaF_2 -1 мол.% HoF_3 имеют аналогичный вид;
- 3) для керамики и монокристалла на основе CaF_2 -1 мол.% HoF_3 , получена спектральная зависимость сечения люминесценции для перехода $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Tm^{3+} . Область

усиления для монокристаллов и керамики при значении относительной инверсной населенности $P=0,06; 0,07; 0,08; 0,09; 0,1$ соответствует спектральному диапазону 2125 – 2225 нм;

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы, государственный контракт № 14.740.11.0071.

Литература

1. Лазерная керамика из оксида иттрия, активированного неодимом/ Багав С.Н., Осипов В.В, Иванов В.И. и др.// Квантовая электроника.-2008. - Том 38; № 4. - С. 840-844.
2. Kaminski A.A., Kravchenko V.B., Kolupov Yu. L.// Phys. Stat. Sol.-2007. V. 204 (7) - P. 2411.
3. Mandal A, Klimek D. E./ CLEO/QELS. -2010.
4. Оптическая фторидная нанокерамика/ Федоров П.П., Осико В.В., Басиев Т.Т. и др./Российские нанотехнологии. 2007. Том 2; № 5-6. - С. 95-105.
5. Наноструктура оптической фторидной керамики/ М.Ш. Акчурин. Р.В. Гайнутдинов, Е.А. Гарибин и др.// Перспективные материалы. 2010. - №5.
6. Efficient laser based on $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-YbF}_3$ nanoceramics/ Т. Т. Basiev, М. Е. Doroshenko, Р. Р. Fedorov et all.// Optics Letters.- 2008.- V. 33, - № 5. P. 521-523.
7. Наноструктурированная керамика $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ -потенциальная среда для двухмикронных лазеров/ Ф.А. Больщиков, Е.А. Гарибин, П.Е. Гусев и др.// Квантовая электроника. 2011.- Том .41; №3.
8. Структура, спектрально – люминесцентные и генерационные свойства наноструктурированной керамики $\text{CaF}_2\text{:Tm}$ / П.А. Рябочкина, А.А. Ляпин, В.В. Осико и др.// Квантовая электроника.-2012 (в печати).

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА СОСТАВА $70\text{GeO}_2\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$

Нищев К.Н.^А, Панов А.А.^{А*}, Пыненков А.А.^А, Фирстов С.В.^В

^АНациональный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарев, 430005, Россия, Саранск,
ул. Большевистская, д.68, +7 (8342)24-24-44

^ВНаучный центр волоконной оптики Российской академии наук, 119333
Россия, Москва, ул. Вавилова, д.38, +7 (499) 135-7449

* e-mail: akrill88@yandex.ru

Непрерывный быстрый рост объема информации, передаваемой по волоконно-оптическим линиям связи, приведет в перспективе к их перегрузке из-за использования довольно узкой спектральной области (1520 – 1600 нм). Для расширения спектральной полосы передачи сигнала необходимо разработать широкополосные оптические усилители. Решением этой проблемы является освоение спектрального диапазона 1200-1520 нм (включающий телекоммуникационные диапазоны О, Е и S). Для этой цели наиболее перспективным является использование волоконных световодов, легированных ионами висмута. Интерес к таким средам возник после изготовления методом MCVD первых волоконных световодов, легированных висмутом и получения лазерной генерации в диапазоне 1150 – 1300 нм [1, 2].

В последнее время широкополосная люминесценция в ближней инфракрасной области спектра (1100 – 1600 нм) наблюдалась в целом ряде стекол. Можно отметить стекла на силикатной, фосфатной, боратной и германатной основе [3]. Кроме этого широкополосная ИК люминесценция была продемонстрирована в оксидных и халькогенидных кристаллах [4], легированных висмутом. При этом наблюдается существенное влияние, как состава, так и технологических параметров синтеза стекла на спектрально-люминесцентные характеристики люминесценции (смещение максимума, изменение контура и ширины люминесценции).

В целом ряде работ были предложены физические модели активного висмутового центра, ответственного за ИК

люминесценцию. Ионы Bi^+ , Bi^{2+} , Bi^{5+} , Bi-кластеры, нейтральное и отрицательно заряженные димеры Bi_2 и Bi_2^- , радикалы BiO и т.д. были предложены в качестве активных оптических центров [5]. В настоящее время в литературе обсуждается возможность одновременного присутствия нескольких активных центров в стекле или наличие нескольких конфигураций одного иона, находящегося в разных окружениях. Однако ни одна гипотеза не нашла достоверного подтверждения.

В качестве объекта исследования в данной работе было выбрано висмутгерманатное стекло состава $70\text{GeO}_2\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$, мол.%, синтез которого осуществлялся в течение различного времени. (Таблица 1).

Таблица 1. Состав и технологические параметры синтеза стекла

№	Состав шихты, мол. %	Температурно-временной режим синтеза стекла	Цвет стекла
1	$70\text{GeO}_2\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$	$T_{\text{пл}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, 10 мин	красно-желтый
2	$70\text{GeO}_2\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$	$T_{\text{пл}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, 30 мин	красный
3	$70\text{GeO}_2\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$	$T_{\text{пл}} = 1200\text{ }^\circ\text{C}$, 80 мин	красный

Для приготовления стекла использовались химические реактивы GeO_2 (квалификации Ч.) и Bi_2O_3 (квалификации ХЧ.). Навеска шихты каждого стекла составляла 30 г. Предварительно реактивы смешивались с использованием планетарной мельницы Fritsch «Pulverisette 6» в ступке из карбида вольфрама до получения однородного состава. Синтез стекла проводился обычным методом плавления порошковой шихты в корундовых тиглях на воздухе. По истечении времени варки расплав стекла выливался на, предварительно нагретую до $300\text{ }^\circ\text{C}$, массивную стальную изложницу, на которой образцы стекла остывали до комнатной температуры. Отжиг полученных образцов не проводился.

Для проведения спектрально-люминесцентных исследований были приготовлены образцы стекла размером

10x10x2 мм³, которые были отполированы до оптического качества.

Измерения спектров поглощения проводились на двухлучевом спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 950 в спектральном диапазоне 350-1500 нм с разрешением 1 нм. Спектры и кинетики затухания люминесценции регистрировались с использованием спектрофлюориметра Edinburgh Instruments FLS920.

Учитывая тот факт, что синтез висмутгерманатных стекол осуществлялся в корундовых тиглях и состав шихты исходных компонентов может не соответствовать номинальному составу стекла, были проведены исследования элементного состава полученных образцов с помощью рентгенофлуоресцентного волнового спектрометра THERMO FISHER SCIENTIFIC модель ARL Perform'X.

Таблица 2. Результаты элементного анализа полученных образцов висмутгерманатных стекол

Состав стекла, мол. %	70GeO ₂ -30Bi ₂ O ₃ T _{пл} =1200 °C 10 мин.	70GeO ₂ -30Bi ₂ O ₃ T _{пл} =1200 °C 30 мин.	70GeO ₂ -30Bi ₂ O ₃ T _{пл} =1200 °C 80 мин.
GeO ₂	68.96	65.63	64.12
Bi ₂ O ₃	25.71	25.12	23.97
Al ₂ O ₃	4.04	7.63	9.69
SiO ₂	2.29	1.62	2.22

Результатам элементного анализа висмутгерманатных стекол свидетельствуют о вхождении оксидов алюминия и кремния в состав стекла из материала корундового тигля. При этом наблюдается увеличение концентрации оксидов алюминия и кремния с увеличением времени синтеза. Результаты оптического поглощения представлены на рис.1. Для спектров оптического поглощения стекла 70GeO₂-30Bi₂O₃ можно отметить увеличение оптической плотности с увеличением времени синтеза стекла. При этом плечо в районе 500 нм, наблюдаемое на спектре поглощения стекла со временем варки, составлявшим 10 мин, переходит в широкую полосу поглощения при увеличении

времени синтеза, не изменяя положения максимума на спектре. Наличие полос поглощения с максимумами на 500 и 800 нм согласуются с результатами полученными ранее [6, 7].

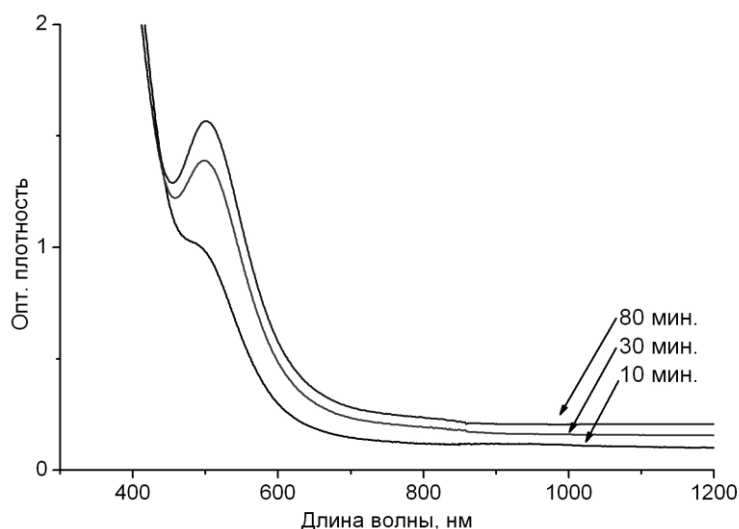


Рис.1. Спектры оптического поглощения серии стекла состава $70\text{GeO}_2\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$

Были исследованы спектры возбуждения для исследуемой стекольной системы, результаты представлены на рис. 2.

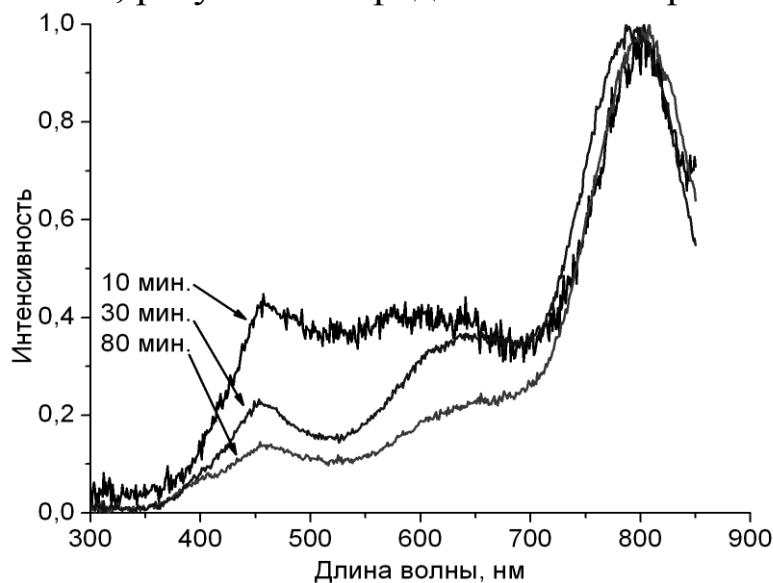


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции серии стекла состава $70\text{GeO}_2\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ на длине волны 1300 нм

Спектры возбуждения всех стекол имеют сложный контур на котором можно выделить три максимума с центрами на 450, 650 и 800 нм. При этом для длины волны люминесценции равной

1300 нм максимум интенсивности приходится на 800 нм, что позволяет использовать для возбуждения коммерческие полупроводниковые диоды. Похожий спектр возбуждения наблюдался в работе [7].

В соответствии со спектром возбуждения были проведены измерения люминесценции (рис. 3).

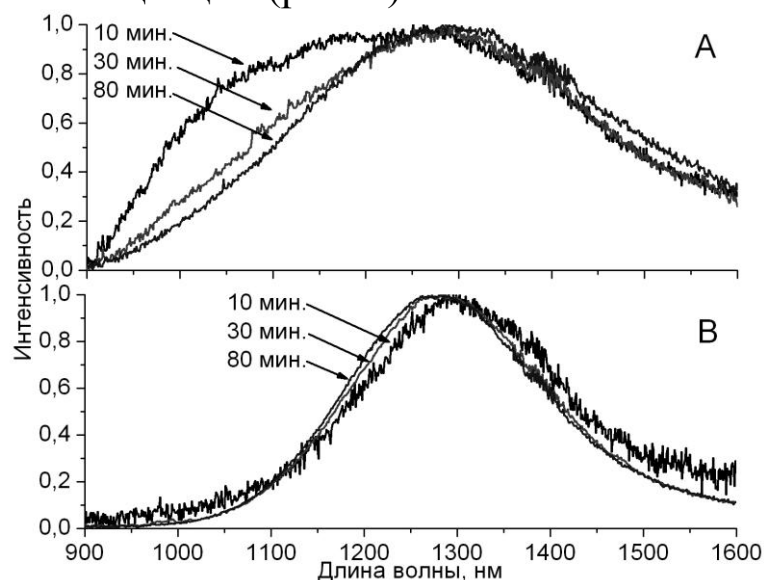


Рис. 3. Спектры люминесценции серии стекла состава $70\text{GeO}_2\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3$ при возбуждении с $\lambda_{\text{в}}=500$ нм (А) и $\lambda_{\text{в}}=800$ нм (В)

Можно отметить об отличии спектра люминесценции с $\lambda_{\text{в}}=500$ нм для образца, синтез которого осуществлюли в течение 10 мин. Для данного образца наблюдается рост люминесценции в коротковолновой области (900–1200 нм). В то же время при возбуждении с $\lambda_{\text{в}}=800$ нм на спектрах люминесценции существенных изменений не наблюдается. Стоит отметить, что максимум люминесценции не смещается при изменении возбуждения от 500 к 800 нм, при этом пик люминесценции приходится на 1300 нм, что хорошо согласуется со спектральным диапазоном телекоммуникационных волокон (О-диапазон).

Также были проведены измерения кинетики затухания люминесценции для исследуемых образцов (рис. 4). Кинетики затухания люминесценции исследуемых образцов отличаются от экспоненциальной зависимости. При этом можно выделить два участка, быструю компоненту с характеристическим временем $\tau \sim 5$ мкс и медленную не экспоненциальную компоненту с

характеристическим временем $\tau \sim 150$ мкс.

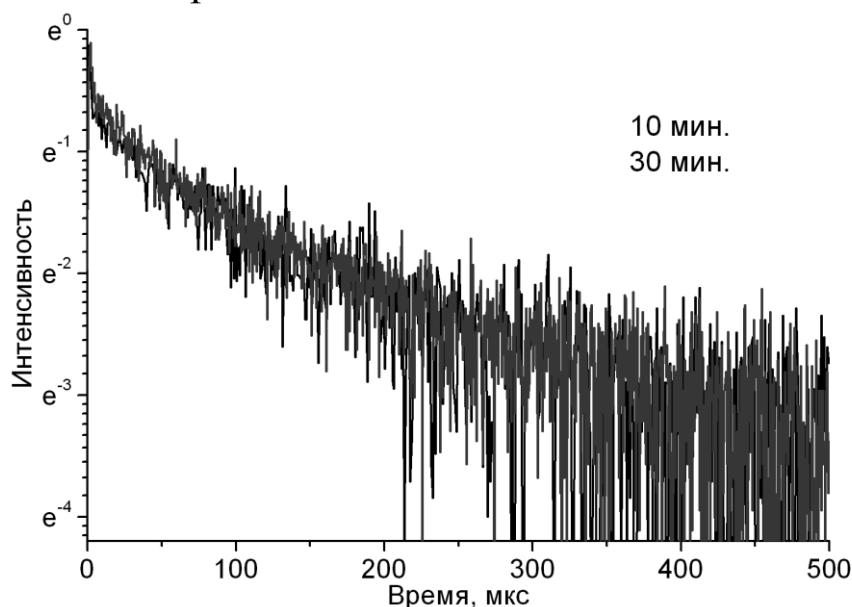


Рис. 4. Кинетики затухания люминесценции серии стекла состава 70GeO_2 - $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ при $\lambda_{\text{в}}=800$ нм на длине волны 1300 нм

Стоит отметить, что характеристическое время медленной компоненты меньше чем обычно наблюдается для висмутгерманатных стекол [3, 7].

Таким образом, в работе получены основные результаты:

1. В исследуемой серии стекла состава 70GeO_2 - $30\text{Bi}_2\text{O}_3$ мол. % наблюдается широкополосная люминесценция в ближней ИК области спектра. Максимум люминесценции приходится на 1300 нм, что хорошо согласуется со спектральным диапазоном телекоммуникационных волокон (О-диапазон).

2. Исходя из спектров возбуждения, можно отметить, что для длины волны люминесценции равной 1300 нм максимум интенсивности приходится на 800 нм, что позволяет использовать для возбуждения коммерческие полупроводниковые диоды.

Авторы работы выражают благодарность Ляпину А.А. за помощь в проведении спектроскопических исследований, а также Мамину Б.Ф. за помощь в определении элементного состава синтезированных стекол.

Литература

1. Е.М. Дианов, В.В. Двойрин, В.М. Машинский и др. Непрерывный висмутовый волоконный лазер // Квантовая электроника, 35, №12 – 2005.
2. Е.М. Дианов, С.В. Фирстов, В.Ф. Хопин и др. Висмутовые волоконные лазеры и усилители, работающие в области 1,3 мкм // Квантовая электроника, 38, №7 – 2008.
3. T. Murata, T. Mouri. Matrix effect on absorption and infrared fluorescence properties of Bi ions in oxide glasses // Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007), 2403–2407 pp.
4. A.G. Okhrimchuk, L.N. Butvina, E.M. Dianov et al. Near-infrared luminescence of RbPb₂Cl₅:Bi crystals // Opt. Lett. 33, № 19 (2008)
5. M. Peng, G. Dong, L. Zhang et al. Discussion on the origin of NIR emission from Bi-doped materials // Journal of Non-Crystalline Solids, Article in press (2010).
6. X. Guo, H.J. Lia, L.B. Sua et al. Near Infrared Broadband luminescence in Bi₂O₃–GeO₂ Binary Glass System // Laser spectroscopy (2011).
7. Xin Guo, Hongjun Li, Liangbi Su et al. Study on multiple near-infrared luminescent centers and effects of aluminum ions in Bi₂O₃–GeO₂ glass system // Optical Materials, Article in press (2011).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО КРЕМНЕЗЕМА С-80 ИЗ НАНОЧАСТИЦ Ag И МОЛЕКУЛ РОДАМИНА 6Ж НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ПЛАЗМОННОЙ ЭНЕРГИИ

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

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

² ФГБОУ ВПО "Калининградский государственный технический университет", 236000, г. Калининград, Советский проспект 1, e-mail: bellaktriss@mail.ru, vslezhkin@mail.ru

В настоящее время особый интерес представляют плазмонные свойства наночастиц серебра и их практическое применение. С фундаментальной и практической точек зрения важность плазмонных свойств кластеров наночастиц в отличие от отдельных наночастиц обусловлена размерами наночастиц и расстоянием между ними. Изменение любого из этих параметров приводит к существенному изменению плазмонных свойств наночастиц и позволяет обеспечивать взаимодействие кластеров плазмонных наночастиц с атомами, молекулами и другими наноразмерными устройствами [1].

В настоящей работе спектрофотометрическими методами исследовалось влияние структуры адсорбционного слоя на поверхности пор кремнезема С-80, а также концентрации наночастиц серебра и молекул родамина 6Ж (Р6Ж) на процессы переноса плазмонной энергии в порах кремнезема С-80.

Методика синтеза наночастиц серебра в водном растворе, а также оптические характеристики и размеры полученных наночастиц серебра в гидрозоле, описана в работах [2, 3]. В работе использовали кремнезем - силохром С-80 с удельной площадью поверхности 80 м²/г, диаметром пор 40 нм, размером фракций 0,2 – 0,35 мм. В качестве молекулярного зонда на кремнеземе С-80 использовали краситель Р6Ж. Адсорбционный слой на поверхности кремнезема создавали двумя способами. 1-й способ: адсорбцию наночастиц Ag (средний размер 30 - 35 нм) из гидрозоля на С-80 проводили дважды в течение 40 мин, каждый

раз меняя раствор на свежий, а затем проводили адсорбцию молекул Р6Ж в течение 5 мин. 2-й способ: сначала осуществляли из раствора адсорбцию на С-80 молекул Р6Ж в течение 5 мин, а затем – дважды адсорбцию наночастиц Ag в течение 40 мин, каждый раз меняя раствор на свежий. Адсорбцию производили при комнатной температуре, а затем сушили образцы в печи в течение 40 мин. Исходная концентрация наночастиц Ag в гидрозоле составляла $C_0 = 0,8 \cdot 10^{-7}$ моль/л, концентрация раствора Р6Ж - $3 \cdot 10^{-5}$ М. Масса навески кремнезема - 3 мг, объем раствора гидрозоля - 5 мл.

Из рис.1 видно, что при максимальной концентрации наночастиц Ag в порах кремнезема при обоих способах формирования адсорбционного слоя наблюдается тушение быстрой флуоресценции молекул Р6Ж наночастицами Ag. Однако при втором способе адсорбции молекулы Р6Ж занимают почти все адсорбционные центры в порах кремнезема, что существенно влияет на процессы переноса энергии электронного возбуждения молекул Р6Ж и наночастиц Ag. Максимальное тушение быстрой флуоресценции молекул Р6Ж наблюдается вблизи полосы поглощения наночастиц Ag.

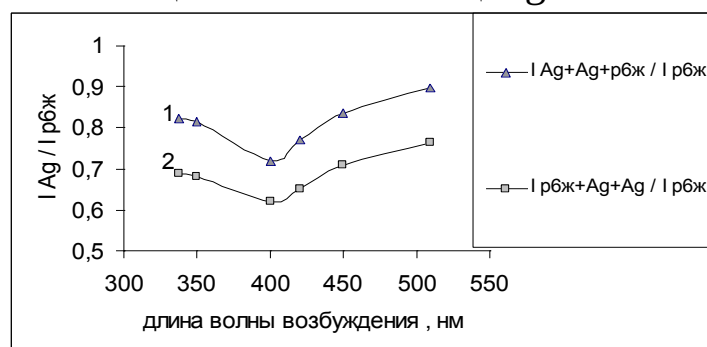


Рис.1. Отношение интенсивности в максимуме флуоресценции молекул Р6Ж в присутствии наночастиц серебра в порах кремнезема С-80 к интенсивности флуоресценции Р6Ж без серебра как функция длины волны возбуждения для разных адсорбционных слоев

На рис. 2 представлены отношения интенсивностей в максимуме флуоресценции молекул Р6Ж для случая, когда адсорбционный слой формировался при различных концентрациях золя серебра – от $0,125 C_0$ до $1 C_0$. Как видно из хода графиков, с увеличением концентрации наночастиц Ag в

порах кремнезема С-80 наблюдается тушение быстрой флуоресценции Р6Ж, а при концентрациях золя Ag (0,125-0,5) C_0 наблюдается плазмонный перенос энергии наночастиц Ag на молекулы Р6Ж – увеличивается квантовый выход. С увеличением концентрации Р6Ж в порах кремнезема С-80 при одинаковом способе адсорбции (рис.2, 3) наблюдается увеличение переноса плазмонной энергии наночастиц Ag на молекулы Р6Ж, как следствие плазмонного резонанса на наночастицах Ag.

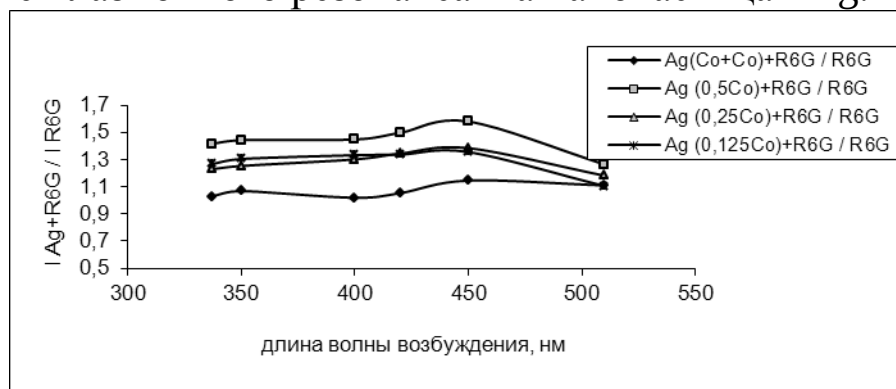


Рис.2. Отношение интенсивности в максимуме флуоресценции молекул Р6Ж в присутствии наночастиц серебра в порах кремнезема С-80 к интенсивности флуоресценции Р6Ж без серебра как функция длины волны возбуждения для различных концентраций раствора золя Ag для 1-го способа адсорбции; концентрация молекул Р6Ж в порах С-80 - $11,57 \cdot 10^{-3}$ моль/нм²

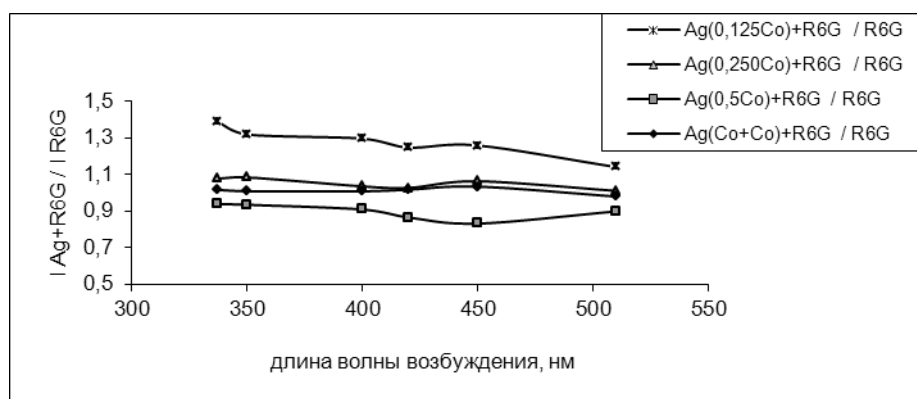


Рис.3. Отношение интенсивностей в максимуме флуоресценции молекул Р6Ж в присутствии наночастиц Ag в порах кремнезема С-80 к интенсивности флуоресценции Р6Ж без Ag как функция длины волны возбуждения для различных концентраций раствора золя Ag до адсорбции на С-80 для 1-го способа адсорбции, концентрация молекул Р6Ж в порах С-80 - $2,26 \cdot 10^{-3}$ моль/нм²

На рис. 4 и 5 представлены спектры диффузного отражения по уравнению Кубелки-Мунка [4] для разных структур адсорбционных слоев из наночастиц Ag и молекул Р6Ж относительно чистого кремнезема С-80. В порах кремнезема С-80

образуются комплексы наночастиц Ag и молекул Р6Ж, причем эти комплексы существенно различаются при разных способах адсорбции – разных структурах адсорбционного слоя.

Об этом говорят в 1-м случае: уменьшение максимума на длине волны 530 нм с уменьшением концентрации наночастиц Ag в порах кремнезема; и во 2-м случае: увеличение максимума с уменьшением концентрации наночастиц Ag в порах кремнезема относительно спектра молекул Р6Ж без наночастиц Ag. С ростом концентрации молекул Р6Ж в порах кремнезема при разных способах сорбции характер спектра Кубелки-Мунка существенно не меняется.

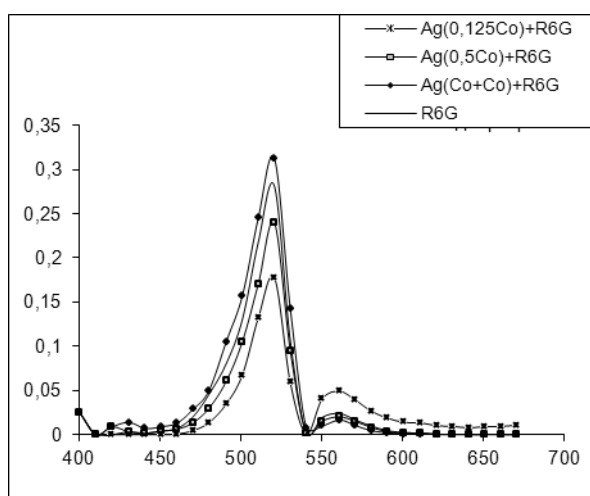


Рис.4. Спектр диффузного отражения по уравнению Кубелки-Мунка для 1-го способа адсорбции наночастиц Ag и молекул Р6Ж в порах кремнезема С-80

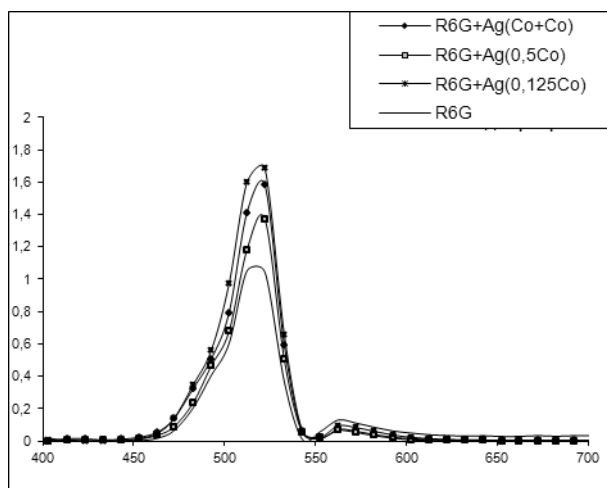


Рис.5. Спектр диффузного отражения по уравнению Кубелки-Мунка для 2-го способа адсорбции наночастиц Ag и молекул Р6Ж в порах кремнезема С-80

Литература

1.Климов В.В. Наноплазмоника/ В.В.Климов М.: Физматлит.- 2010.-480 с.

2. Тихомирова Н.С. Флуоресценция родамина 6Ж на наночастицах серебра, адсорбированных на силикагеле. / Н.С.Тихомирова, В.В. Брюханов, В.А.Слежкин// Материалы XVII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (18-24 сентября) /«Кубанский государственный университет», 2011, Краснодар, 2011.- С.223-227.

3. Сальседо К.А. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра/ К.А.Сальседо, В.В.Цветков, В.Д.Ягодовский //ЖФХ. - 1989. - Т.LXIII. - №12. – С. 3295-3299.

4. Кортюм Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения / Г.Кортюм, В.Браун, Г.Герцог // УФН, 1965. -Т.85.- В.2.- С. 365-380.

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОТО-ТЕРМО- РЕФРАКТИВНОГО СТЕКЛА

Иванов С.А., Игнатьев А.И., Никоноров Н.В., Асеев В.А.

*199034, Россия, г. Санкт-Петербург, НИИ Нанопотоники и
оптоинформатики, тел. (812) 337-68-81
+7 911 016 31 71, ykkaroh@gmail.com, nikonorov@oi.ifmo.ru*

Проведено сравнение спектральных и голографических характеристик голограмм, записанных в классическом и модифицированном фото-термо-рефрактивном (ФТР) стекле. Показано, что голограммы в модифицированном ФТР стекле не имеют дополнительной полосы поглощения в сине-зеленой области спектра, как это имеет место в классическом ФТР стекле. Это позволяет записывать в модифицированном ФТР стекле чисто фазовые голограммы. Голограммы в модифицированном ФТР стекле имеют прирост показателя преломления в 2 раза больший, чем в классическом ФТР стекле.

Фото-термо-рефрактивные (ФТР) стекла являются перспективным материалом для создания объемных амплитудно-фазовых голограмм. В настоящее время элементы на ФТР стекле эффективно используются в лазерной технике, оптической связи, системах записи, хранения и обработки информации, технике локации и навигации.

Классические ФТР стекла и оптические элементы на их основе имеют следующие достоинства: высокий прирост показателя преломления ($\Delta n \sim 5 \times 10^{-4}$), высокая дифракционная эффективность (до 99%), большая толщина голограммы (несколько мм), что позволяет создавать сверхузкополосные спектральные (полуширина $\Delta \lambda \sim 0.1$ нм) и пространственные (0,8 мрад) фильтры, неограниченный срок хранения голограммы (десятки лет), высокая термическая, механическая и оптическая

прочность (эти характеристики близки к промышленному оптическому стеклу К8).

Классическое ФТР стекло имеет существенный недостаток – большие оптические потери ($>0.5 \text{ см}^{-1}$), обусловленные полосой поглощения коллоидного серебра с $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ нм}$. Это заметно ограничивает работу голограммы в сине-зеленой области спектра. Сегодня с этой полосой можно бороться при помощи последующего нелинейно-оптического обесцвечивания импульсным лазером на длине волны 532 нм.

В настоящей работе приведены результаты оптимизации состава классического ФТР стекла с целью свести к минимуму вклад наведенного поглощения на коллоидных наночастицах серебра и проведено сравнение спектральных и голографических характеристик голограмм, записанных в классическом и модифицированном ФТР стекле.

С целью уменьшения наведенных оптических потерь в видимой области спектра, обусловленных полосой поглощения коллоидных наночастиц серебра в сине-зеленой области спектра, был модифицирован классический состав ФТР стекла. Проведено сравнение спектральных и голографических характеристик голограмм, записанных в классическом и модифицированном ФТР стекле. Показано, что голограммы на модифицированном ФТР стекле не имеют дополнительной полосы поглощения в сине-зеленой области спектра, как это имеет место в случае классического ФТР стекла. Это позволяет записывать чисто фазовые голограммы на ФТР стекле, которые могут работать в широком спектральном диапазоне. Помимо высокой прозрачности в коротковолновом диапазоне, голограммы на модифицированном ФТР стекле имеют прирост показателя преломления в 2 раза больший ($\Delta n \sim 10^{-3}$), чем для классического ФТР стекла. Более того, максимальный прирост показателя преломления ($\Delta n = 10.2 \times 10^{-4}$) для модифицированного ФТР стекла достигается при экспозициях в 7 раз ниже, чем у классического состава ФТР стекла ($\Delta n = 4.5 \times 10^{-4}$).

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

Кузьмичева Г.М.¹, Еремин А.В.¹, Рыбаков В.Б.², Субботин К.А.³,
Жариков Е.В.³, Лис Д.А.³

¹Московская государственная академия тонкой химической технологии

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³Институт общей физики Российской академии наук, 119991, Москва,
ул.Вавилова, д.38. lisdenis@lsk.gpi.ru

Одним из важных преимуществ кристаллов со структурой шеелита является высокая вероятность электродипольных межштарковских переходов в этих кристаллах, в результате которых повышается интенсивность полос люминесценции и оптического поглощения. Анализ известных значений, доступных для прямых измерений параметров (пиковое сечение поглощения и время жизни люминесценции) позволяет проследить тенденцию к заметному увеличению вероятности таких переходов в двойных шеелитоподобных молибдатах по сравнению с соответствующими вольфрамиатами (табл.1).

Кристалл, активированный ионами Yb ³⁺	Пиковое сечение поглощения ² F _{7/2} - ² F _{5/2}	Время жизни люминесценции ² F _{5/2} , мс	Литература
NaLa(MoO ₄) ₂	2.2	0.28	[1]
NaLa(WO ₄) ₂	1.6	0.22	[2]
NaGd(MoO ₄) ₂	2.2	0.28	[1]
NaGd(WO ₄) ₂	1.7	0.32	[3]

Таблица 1. Пиковые сечения поглощения и времена жизни люминесценции ионов Yb³⁺ в шеелитоподобных кристаллах

Причиной такой тенденции может быть более высокая интенсивность электронно-колебательного взаимодействия между редкоземельным ионом и ближайшим окружением – тетраэдрами молибдена – по сравнению с тетраэдрами вольфрама

и/или более высокая степень искажения координационных полиэдров, окружающих редкоземельный активатор. Выявление степени искажения координационных полиэдров в двойных вольфраматах и молибдатах различного состава и сопоставление их между собой позволит остановиться на одной из предложенных причин.

Цель настоящей работы – исследование специфики строения фаз $\text{NaR}(\text{MO}_4)_2$, где R^{3+} – редкоземельные ионы, $\text{M}^{6+} - \text{W}^{6+}, \text{Mo}^{6+}$.

В работе проанализированы структурные характеристики как номинально чистых кристаллов $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaGd}(\text{MoO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{WO}_4)_2$, $\text{NaLa}(\text{MoO}_4)_2$, так и активированных ионами редкоземельных элементов (как известные из литературных данных, так и полученные нами). Методика роста кристаллов (кристаллы выращены методом Чохральского в направлении, перпендикулярном к оси 4-го порядка, в слабоокислительной атмосфере) и особенности рентгеноструктурного анализа (четырёхкружный дифрактометр CAD-4, комнатная температура, MoK_α -излучение, графитовый монохроматор) одинаковы для всех исследуемых нами шеелитоподобных двойных вольфраматов и молибдатов и достаточно подробно изложены в работах [4,5].

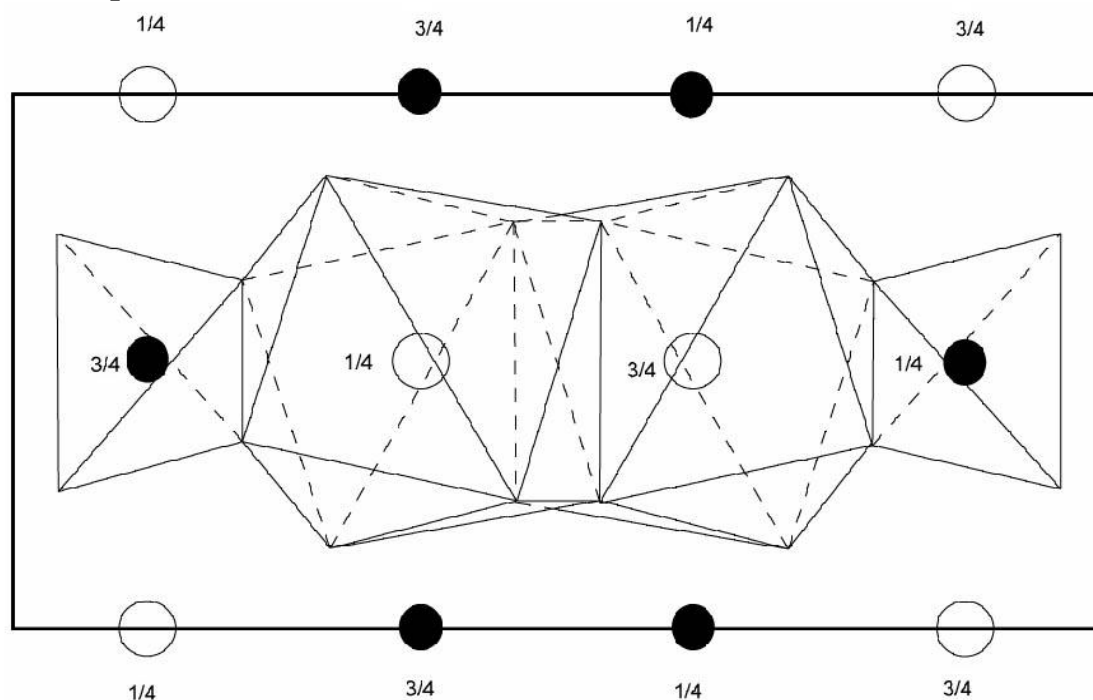


Рис.1. Проекция структур шеелита на плоскость XZ

Фазы с общей формулой $\text{NaR}(\text{MO}_4)_2\text{R}'$ (R, R' – редкоземельные металлы, $\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) относятся к семейству шеелита CaWO_4 с параметрами ячейки $a_0=5.2$, $c_0=11.3$ Å. В данном типе структуры (рис.1) атомы Na и R (R') занимают додекаэдрические позиции Ca^{2+} с двумя разными межатомными расстояниями (d , Å) катион-анион $d_{1(\text{Na,R-O})}$ и $d_{2(\text{Na,R-O})}$ (K – степень искаженности полиэдра, $K= d_{1(\text{Na,R-O})}/d_{2(\text{Na,R-O})}>1$). Атомы M занимают позиции вольфрама и находятся в центре тетраэдра MO_4 с одинаковыми четырьмя расстояниями M-O, но с двумя разными углами валентной связи $\alpha_{1(\text{O-M-O})}$ и $\alpha_{2(\text{O-M-O})}$ (N – степень искажения тетраэдра, $N=\alpha_{1(\text{O-M-O})}/\alpha_{2(\text{O-M-O})}>1$). Отклонения кристаллической структуры от структуры типа шеелита могут быть вызваны разницей в размерах (выше критических) ионов Na (или других щелочных металлов) и R (например $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$) или существенными различиями величин их электростатичности (например $\text{NaBi}(\text{WO}_4)_2$).

Проанализировав структурные характеристики кристаллов были выявлены следующие тенденции:

1. С увеличением размера додекаэдрической позиции:
 - параметры элементарной ячейки увеличиваются, так как $r_{\text{La}}>r_{\text{Gd}}$, причем параметр ячейки c у молибдатов больше, чем у вольфрамовых;
 - величина K увеличивается, а величина N уменьшается. Додекаэдрическая позиция более искажена в структуре NLM по сравнению со структурой NGM (наиболее правильный восьмивершинник $(\text{NaR})\text{O}_8$ в структуре NGW, а наиболее искаженный – в структуре NLW). Самое большое искажение тетраэдра наблюдается в структуре NGW, а самое маленькое – в NLW;
 - межатомные расстояния Mo-O ($d_{(\text{Mo-O})}\sim 1.77$ Å) и W-O ($d_{(\text{W-O})}\sim 1.79$ Å) в тетраэдрах MO_4 соответствующих структур равны сумме ионных радиусов M и кислорода и практически не зависят от состава додекаэдрической позиции.
2. При увеличении размера тетраэдра (при переходе от молибдатов к вольфраматам):
 - параметр элементарной ячейки c уменьшается с увеличением ионного радиуса катиона M в тетраэдре MO_4 , параметр ячейки a

уменьшается для NGM и увеличивается для NLM;

- величина K остается постоянной для NGM и увеличивается для NLM, а величина N при переходе от молибдатов к вольфраматам для NGM практически не меняется, а для NLM уменьшается.

Полученные результаты показали, что степень искажения координационных полиэдров зависит не только от вида катиона в тетраэдрической позиции (ионы W^{6+} и Mo^{6+}), но и от катиона R^{3+} в додекаэдрической позиции. Отсюда следует, что нельзя сделать общий вывод, что у молибдатов с разными катионами R^{3+} в додекаэдрической позиции степень искажения полиэдров больше, чем у аналогичных вольфраматов, т.е. разная величина удельной интенсивности люминесценции не может быть объяснена только различиями в степенях искажения полиэдров.

Литература

1. Voron'ko Yu.K., Subbotin K.A., Shukshin V.E. et al. // Optical Mat. 2006. V.29. P.246.
2. Serrano M.D., Esteban-Betegon F., Zaldo C. // J.Cryst. Growth. 2005. V.275. P. e819.
3. Воронько Ю.К., Жариков Е.В., Лис Д.А. и др. // Неорганические материалы. 2003. Т.39. №12. С.1509.
4. Жариков Е.В., Кузьмичева Г.М., Лис Д.А., и др. // Неорганические материалы. 2003. Т.39. №2. С.200.
5. Суворова Е.И., Кузьмичева Г.М., Морозкин А.В. и др. // Неорганические материалы. 2007. Т.42.

ОБЩНОСТЬ И РАЗЛИЧИЯ ФОТОДИНАМИЧЕСКОГО И СВЕТОКИСЛОРОДНОГО ЭФФЕКТОВ

Иванов А.В., Евстигнеев В.Л., Уткина М.В.

ФГБУ Российский онкологический центр им. Н.Н. Блохина РАМН

Фотодинамический эффект (ФДЭ) лежит в основе фотодинамической терапии (ФДТ), активно развивающейся медицинской технологии. Он заключается в повреждении клеток в результате цепи реакций, запускаемых возбужденными молекулами накопленного в клетках фотосенсибилизатора (Φ), передающего возбуждение на молекулярный кислород, переходящий в высокореакционное синглетное состояние. Считается, что в основном именно синглетный кислород инициирует цитотоксический эффект при ФДТ, хотя в биосистемах при этом вероятен и сброс возбуждения молекулы $^1\text{O}_2$ в водную матрицу, приводящий к изменению её динамической структуры. В то же время генерация синглетного кислорода светом в биосистемах возможна и без сенсибилизации. Для этого необходимо узкополосное (квазимонохроматическое) излучение в определенных спектральных интервалах видимого и ближнего ИК диапазона, соответствующих полосам поглощения растворенного в водной среде молекулярного кислорода. Ранее нами в цикле исследований на эритроцитах человека [1] были сняты спектры действия, которые практически совпали с основными полосами спектра поглощения молекулы O_2 с максимумами при 587, 639, 762, 1264 нм. Из сравнения этих спектров следует, что наблюдавшиеся биологические эффекты (изменение упругости мембраны эритроцитов) обусловлены прямой фотогенерацией синглетного кислорода, причём наиболее эффективным является излучение в полосе 1264 нм. Акцептором фотонов, запускающим наблюдаемые биологические эффекты во всех исследованных спектральных участках видимого и ближнего ИК диапазона является молекула кислорода. Присутствуя во всех живых

биосистемах, кислород является универсальным неспецифическим первичным фотоакцептором. Обнаруженное явление было предложено называть светокислородным эффектом (СКЭ) [2]. СКЭ – активирование или необратимое повреждение клеток за счёт генерации синглетного кислорода при действии излучения внутри полос поглощения молекулярного кислорода.

Фотодинамический и светокислородный эффекты объединяют:

- первичный фотопродукт $^1\text{O}_2$
- зависимость от концентрации O_2 в тканях
- идентичность динамики развития повреждения в клетках
- возможность получения гибели клеток

Они различаются:

- квантовым выходом генерации $^1\text{O}_2$
- концентрацией активных форм кислорода в результате фотовоздействия
- локализацией $^1\text{O}_2$ в тканях (локальной концентрацией в микроструктурах ткани)
- преимущественными путями дезактивации $^1\text{O}_2$

Эти различия обуславливают преимущественные области практического использования этих эффектов: ФДЭ – для деструктивных воздействий при терапии опухолей, СКЭ – для стимулирующего действия в терапевтических приложениях [3].

Литература

1. Захаров С.Д., Иванов А.В. Светокислородный эффект и перспективны́й применения в терапии опухолей //Квантовая электроника, 1999, т. 29, №3, с. 192-214.

2. Zakharov S.D., Ivanov A.V. Light-oxygen effect as a physical mechanism for activation of biosystems by quasi-monochromatic light (a review) // Biophysics, 2005, v.50, Suppl.1, p.64-83.

3. Захаров С.Д., Иванов А.В., Корочкин И.М., Данилов В.П. Прямое возбуждение фотонами эндогенного молекулярного кислорода–фотофизический акт терапевтического действия лазерного излучения. //Лазерная медицина, 2006, т.10, вып.1, с.4-9.

ПОРОГОВЫЕ СВОЙСТВА ФПУ, ПОСТРОЕННЫХ НА БАЗЕ СЕРИЙНЫХ ФОТОДЕТЕКТОРОВ

Петрухин Г.Д.

ИКСИ Академии ФСБ РФ. г.Москва

В ряде случаев успех физического эксперимента, результатом которого является излучение оптического потока того или иного спектрального состава, зависит от надежной фиксации (измерения) этого потока. Роль измерителя выполняет фотоприемное устройство (ФПУ), которое в простейшем случае представляет комбинацию фотодетектора и последующего за ним электронного (в случае фотоэлектронных умножителей вторично-эмиссионного) усилителя.

Теория работы и расчета ФПУ достаточно хорошо описаны в соответствующей литературе. Однако, количественные оценки, в частности, чувствительности ФПУ требуют знания технических параметров как собственно фотодетекторов, так и последующих за ним усилителей. Кроме того, перед разработчиком ФПУ иногда стоит и проблема выбора способа приема: прямое фотодетектирование, прием с предварительным усилением непосредственно оптического сигнала, оптическое гетероденирование, прием с переносом информации с одной оптической частоты на другую (обычно более высокую частоту).

В докладе делается попытка дать более или менее объективную количественную оценку пороговой чувствительности ФПУ, в которых используются серийные фотодетекторы (фотодиоды, р-і-n фотодиоды, лавинные фотодиоды и ФЭУ), при различных способах приема. Необходимость такой оценки вызвана существенным улучшением параметров серийных фотодетекторов (в частности, квантовый выход фотокатодов достиг 43 %, т.е. приблизился вплотную к теоретическому пределу), снижению темновых токов у полупроводниковых фотодетекторов до пикоампер, коэффициента шума интегральных усилителей (при полосе пропускания в несколько сот мегагерц) до 1,7-3дб, появлением

высокоэффективных нелинейных кристаллов и относительно малошумящих оптических усилителей. При расчетах использовались параметры фотодетекторов фирмы Hamamatsu.

В докладе приводятся полученные количественные результаты и даются рекомендации в каких случаях от простейшего ФПУ, реализующего способ прямого детектирования, следует переходить к другим способам приема и когда это делать нецелесообразно. Отмечается, что на длинах волн светового потока, соответствующих области максимальной спектральной чувствительности полупроводниковых фотодетекторов, возможна уверенная фиксация трех-пяти фотонов, даже без использования охлаждения. Применение оптических усилителей целесообразно, если их коэффициент шума не превышает трех-пяти дБ. Прием с переносом информации на более высокую оптическую несущую (up conversion) из-за технических ограничений может быть реализован только для приема импульсных сигналов, следующих с частотой повторения не более нескольких десятков герц.

УНИВЕРСАЛЬНЫЙ РЕГИСТРАТОР СИГНАЛА ФОТОЭЛЕКТРОННОГО УМНОЖИТЕЛЯ

Игнатьев Б.В.

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

Фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) в зависимости от интенсивности регистрируемого оптического излучения работает в двух режимах. При высокой интенсивности оптического излучения режим токовый (аналоговый), а при низкой – режим счета фотонов (цифро-частотный). В первом случае для регистрации выходного сигнала ФЭУ необходим усилитель постоянного тока и аналого-цифровой преобразователь (АЦП) с низким быстродействием. Во втором – импульсный усилитель, дискриминатор и цифровой счетчик фотоотсчетов ФЭУ. Для реализации обоих режимов работы ФЭУ обычно используют два различных устройства. Если использовать современные быстродействующие АЦП, время преобразования которых меньше длительности импульса фотоотсчета, то возможно создание универсального регистратора сигналов ФЭУ.

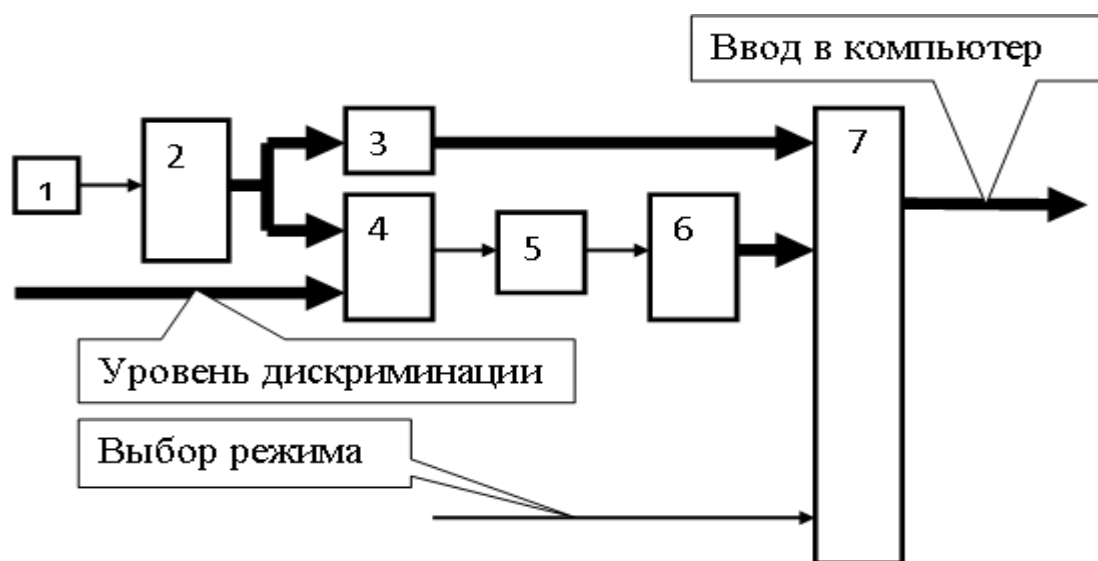


Рис.1.

Упрощенная схема устройства приведена на рис.1. Сигнал от

ФЭУ (1) подается на быстродействующий АЦП (2), отцифрованные данные с которого подаются на цифровой интегратор 3 и цифровой компаратор 4. Компаратор 4 вырабатывает высокий логический уровень, если сигнал ФЭУ превышает уровень дискриминации. Далее формирователь импульсов 5 вырабатывает импульс, который регистрируется счетчиком 6. Перед началом регистрации интегратор 3 и счетчик 6 обнуляются. После окончания заданного время накопления сигнала результат заносится в компьютер через мультиплексор 7. В зависимости от логического уровня на входе «Выбор режима» мультиплексора 7 определяется способ обработки сигнала ФЭУ (для токового режима или для режима счет фотонов).

Подобная система была реализована на базе прибора «ОСЦИГЕН» [1] и использовалась для регистрации спектров люминесценции и комбинационного рассеяния света в кристаллах. Переключение режимов позволяет регистрировать сигналы высокой и низкой интенсивности в процессе записи одного спектра и использовать весь динамический диапазон ФЭУ.

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.

ПАРАМЕТРЫ ИНТЕНСИВНОСТИ ДЖАДДА-ОФЕЛЬТА И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

Исаев В.А., Клименко В.А., Клиневский А.В., Лебедев А.В.,
Плаутский П.Г.

*Кубанский государственный университет, Краснодар,
ул.Ставропольская, 149, e-mail: vlisaev@rambler.ru*

Важнейшей характеристикой оптических спектров примесных центров в кристаллах является интенсивность спектральных линий. Интенсивности в спектрах излучения связаны с энергией, излучаемой возбужденными частицами, а в спектрах поглощения связаны с коэффициентами поглощения исследуемого вещества, которые в свою очередь зависят от энергии, поглощаемой частицами этого вещества.

Для расчета интенсивностей вынужденных дипольных переходов необходимо знание всех энергий и собственных функций конфигураций $4f_{n-1}$ примесных ионов, а также нечетной части потенциала кристаллического поля, что представляет собой крайне сложную задачу. Применяя методы тензорной алгебры Рака, Джадд и Офельт решили данную проблему следующим образом. В соответствии с теорией Джадда–Офельта сила осциллятора вынужденного дипольного перехода $J \rightarrow J'$ определяется выражением:

$$f_{JJ'} = \left(\frac{8\pi^2 mc}{3hn^2 \lambda(2J+1)} \right) [\chi^{ed} s_{JJ'}^{ed} + \chi^{md} s_{JJ'}^{md}], \quad (1)$$

где m и e — масса и заряд электрона, $\bar{\lambda}$ — средняя длина волны межмультиплетного перехода $J \rightarrow J'$, n — показатель преломления кристалла, $\chi^{ed} = n(n^2 + 2)^2/9$, $\chi^{md} = n^3$, $s_{JJ'}^{ed}$ и $s_{JJ'}^{md}$ — силы линии электродипольного и магнитодипольного переходов соответственно. При этом сила линий для электродипольного перехода равна:

$$s_{JJ'}^{ed} = \sum_{t=2,4,6} \Omega_t |\langle 4f^N J || U^{(t)} || 4f^N J' \rangle|^2, \quad (2)$$

где Ω_t ($t = 2, 4, 6$) — параметры интенсивности, $U^{(t)}$ — соответствующие матричные элементы редуцированных тензорных операторов угловых моментов второго, четвертого и шестого рангов. Параметры интенсивности Ω_t определяются следующим выражением:

$$\Omega_t = (2t + 1) \sum_{k,m} |A_{km}|^2 Z^2(k, t) / (2k + 1), \quad (3)$$

где $Z(k, t)$ — величина, пропорциональная матричным элементам различных степеней радиуса, вычисленного с помощью радиальных частей волновых функций состояний, принадлежащих основной и возбужденной конфигурациям противоположной четности и обратно пропорциональная энергетическому зазору между ними, A_{km} — нечетный параметр кристаллического поля.

Сила линий для магнитодипольного перехода $s_{JJ'}^{md}$ рассчитывается по формуле

$$s_{JJ'}^{md} = \left(\frac{h}{4\pi mc} \right)^2 |\langle 4f^N J \| L + 2S \| 4f^N J' \rangle|, \quad (4)$$

где $L + 2S$ — магнитодипольный оператор перехода $J \rightarrow J'$.

С другой стороны, значения сил осцилляторов $f_{JJ'}$ межмультиплетных переходов $J \rightarrow J'$ определяются экспериментально для конкретного кристалла по формуле

$$f_{JJ'} = \frac{mc^2}{\pi e^2 N \lambda^2} \int k(\lambda) d\lambda, \quad (5)$$

где $\int k(\lambda) d\lambda$ — интегральные коэффициенты поглощения для переходов между основным и возбужденными состояниями РЗ-ионов, N — концентрация ионов активатора.

Определив из интегральных коэффициентов поглощения экспериментальные значения сил осцилляторов, можно составить систему линейных уравнений относительно Ω_t , затем из условия минимума среднего квадратичного отклонения между экспериментальными и расчетными значениями сил осцилляторов найти значения параметров интенсивности конкретного РЗ-иона в данной кристаллической матрице.

Параметр Ω_2 наиболее чувствителен к степени асимметрии кристаллического поля, в котором находится РЗ-ион, а также к изменению энергетического зазора между $4f^n$ - и $4f^{n-1}5d$ -

состояниями РЗ-иона, в то время как параметр Ω_6 наиболее чувствителен к изменению электронной плотности $4f$ - и $5d$ -оболочек. Параметр Ω_4 изменяется в результате одновременного влияния указанных факторов, что часто затрудняет установление причины его изменения.

В настоящей работе исследовалась взаимосвязь между оптическими и структурными особенностями кристаллов со структурой шеелита на примере вольфраматов и молибдатов стронция и бария. С этой целью был проведен анализ работ по расчету параметров Джадда-Офелята.

Стереоатомный анализ данных соединений проводился с помощью программного комплекса TOPOS. Для некоторых твердых растворов значения параметров Вороного-Дирихле были получены путем аппроксимации с учетом линейной зависимости между параметрами полиэдров и концентрацией активаторов. В числе параметров, характеризующих структурные особенности соединений, учитывались: объем полиэдра Вороного-Дирихле, площадь общей грани ПВД, величина второго момента G_3 , были получены расчеты параметров элементарной ячейки, координационных чисел каждого из атомов, значения внутренних и внешних радиусов атомов (согласно методу пересекающихся сфер) и некоторые другие данные.

Для получения значений параметров интенсивности Джадда-Офелята были изучены спектры поглощения следующих соединений: $\text{SrWO}_4\text{:Nd}$ [1], $\text{PbWO}_4\text{:Nd}$ [2], $\text{CaMoO}_4\text{:Nd}$ [3], $\text{BaWO}_4\text{:Er}$ [4], $\text{SrMoO}_4\text{:Er}$ [5], $\text{PbMoO}_4\text{:Er}$ [6].

Результаты исследований зависимости структурных параметров и параметров интенсивности Джадда-Офелята для соединений, активированных неодимом (Nd), приведены в таблице 2.

Таблица 2

Формула кристалла	Заме щ. атом	$V_{\text{ПВД}},$ $\text{\AA}^3$	$S_{\text{ПВД}},$ $\text{\AA}^2$	$G_3,$ относит. ед.	$\Omega_2,$ 10^{-20} см^2	$\Omega_4,$ 10^{-20} см^2	$\Omega_6,$ 10^{-20} см^2
----------------------	--------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------	--	--	--

SrWO ₄ (Nd ³⁺) 0,850*10 ²⁰ ₃ см ⁻¹	Sr	14,791 8,526	34,057 26,318	0,081284203 0,090204336	12,39	2,48	2,80
PbWO ₄ (Nd ³⁺) 2,723*10 ²⁰	Pb	14,817 9,178	33,841 28,385	0,081006996 0,094629198	7,13	3,35	2,69
CaMoO ₄ (Nd ³⁺) 1,175*10 ¹⁹ см	Ca	11,761 8,074	29,341 24,844	0,081377536 0,088047288	14,65	4,63	3,87

Анализ полученных данных показал, что:

- параметр Ω_2 линейно возрастает с ростом значения второго момента G_3 замещаемого атома;
- существует зависимость между концентрацией неодима и параметрами Джадда-Офелта;
- значения параметра Ω_6 уменьшаются при увеличении объема полиэдра Вороного-Дирихле для замещаемого атома;
- при увеличении $S_{ПВД}$ значения Ω_4 уменьшаются;
- параметр Ω_2 также увеличивается при уменьшении значений параметра G_3 для атома, входящего в анионный комплекс (Мо и W). Параметры интенсивности для кристаллов, активированных ионами эрбия (Er), приведены в таблице 3.

Таким образом, при анализе вычисленных параметров было установлено, что:

- значения параметров Ω_4 и Ω_6 уменьшаются при увеличении концентрации активатора;
- при изменении кристаллической матрицы (уменьшение значений $V_{ПВД}$ и $S_{ПВД}$ и увеличение значения G_3) происходит увеличение параметров Ω_4 и Ω_6 ;
- параметр Ω_2 наиболее чувствителен к изменению значений второго момента полиэдра Вороного-Дирихле и наблюдается прямая зависимость между этими показателями.

В ходе выполнения работы были получены и изучены спектры поглощения и пропускания кристаллов со структурой шеелита. В результате анализа полученных данных были выявлены следующие зависимости:

Таблица 3

Формула кристалла	Замещ. атом	$V_{ПВД}$, $\text{\AA}^3$	$S_{ПВД}$, $\text{\AA}^2$	G_3 , относит. ед.	Ω_2 , 10^{-20} см^2	$\Omega_4, 10^{-20}$ см^2	Ω_6 , 10^{-20} см^2
$\text{BaWO}_4(\text{Er}^{3+})$ $C_{Er} = 2\%$	Ba	17,739 8,913	38,178 27,708	0,081128173 0,092601620	0,3926	0,0721	0,0028
$\text{SrMoO}_4(\text{Er}^{3+})$ $C_{Er} = 0,27\text{wt}\%$	Sr	14,826 8,427	34,063 26, 225	0,081263877 0,090671748	0,76	1,96	0,39
$\text{PbMoO}_4(\text{Er}^{3+})$ $C_{Er} = 0,45\%$	Pb	15,293 8,479	34,774 26,363	0,081250444 0,090766899	4,10	0,51	0,20

- для кристаллов, активированных эрбием, значения параметров интенсивности Ω_4 и Ω_6 уменьшаются с увеличением концентрации активатора;

- параметр Ω_2 наиболее чувствителен к изменению значений второго момента полиэдра Вороного-Дирихле (G_3) и наблюдается прямая зависимость между этими параметрами;

- изменение параметров кристаллической матрицы ($V_{ПВД}$, $S_{ПВД}$ и G_3) влияет на изменение параметров Ω_4 и Ω_6 , причем значения Ω_4 и Ω_6 возрастают при уменьшении объема полиэдров Вороного-Дирихле и площади общей грани $S_{ПВД}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» Министерства образования и науки РФ (ГК № 16.513.11.3080).

Литература

1. G.Jia. Thermal and optical properties of $\text{Nd}^{3+}:\text{SrWO}_4$: a potential candidate for eye-safe $1.517 \mu\text{m}$ Raman lasers/G.Jia, C.Tu, A.Brenier//China Fujian Institute of Research of the Structure of Matter, 2005.

2. Yujin Chen. Effect of annealing treatment on spectroscopic properties of a Nd³⁺-doped PbWO₄ single crystal/Yujin Chen, Yanfu Lin, Zundu Luo// J. Opt. Soc. Am. B/Vol. 22, No. 4/ April 2005.
3. L.H.C. Andrade. Spectroscopic study of floating zone technique-grown Nd³⁺-doped CaMoO₄/ L.H.C. Andrade, D. Reyes Ardila, L.B. Barbosa//Eur. Phys. J. Appl. Phys. 29, 55–64 (2005).
4. Zang Jingcun. Spectral Properties and Upconversion Luminescence of Er, Yb:BaWO₄ crystal/Zang Jingcun, Xie Liyan// Journal of Rare Earths 25 (2007) 578-584.
5. Xinghua Maa. Optical properties of Er³⁺:SrMoO₄ single crystal/Xinghua Maa, Jianfu Li, Zhaojie Zhu//Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008.
6. N. R. Agamalyan. Intensities of Optical Transitions of Er³⁺ Ions in a PbMoO₄ Crystal/ N. R. Agamalyan, R. B. Kostanyan, and T. V. Sanamyan//Institute for Physical Research, Academy of Sciences of Armenia, 2000.

СОЗДАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА ЛИТИЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ТЯЖЕЛЫМИ ИОНАМИ НА УСКОРИТЕЛЕ ДЦ-60

Здоровец М.В.

*Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
г.Астана, Республика Казахстан, zdorovets_mv@enu.kz*

Кристаллы фторида лития являются перспективным материалом для создания на их основе дозиметрических приборов, с помощью которых можно определять тип облучающих ионов и накопленную дозу облучения. В выполненных ранее исследованиях было показано, что методами оптической абсорбционной спектроскопии по типу созданных облучением центров окраски (простых и сложных центров окраски – F-центров) и их концентрациям можно определить тип ионов и поглощенную дозу [1,2]. Эти исследования были выполнены на примере тяжелых ионов криптона и ксенона. В настоящих исследованиях способности кристаллов фторида лития к детектированию типа облучения и определению дозы облучения расширены на другие типы облучающих ионов – углерод, азот, кислород.

Исследовались кристаллы фторида лития, выращенные в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова и содержащие примеси кислорода от 6.5×10^{-5} до 2×10^{-3} вес.%. Объекты для исследования приготовлены выкалыванием образцов нужного размера из выращенного блока монокристаллического фторида лития. Приготовленные образцы представляют собой пластины размерами 10 мм × 10 мм × 1 мм.

Облучение кристаллов фторида лития ионами углерода $^{12}\text{C}^{2+}$ с энергией 16.8 МэВ проводилось на высокоэнергетическом канале ускорителя ДЦ-60. Температура облучения не превышала 50⁰С. Диапазон флюенсов составил от 1.2×10^{13} до 1×10^{14} ион/см² с током в пучке 8.3 нА/см² (что соответствует потоку ионов 2.6×10^{10} ион/см² с).

Методами оптической абсорбционной спектроскопии

исследована кинетика накопления простых и сложных электронных центров окраски (F-центры) в кристаллах фторида лития, облученных ионами углерода с энергией 16.8 МэВ. Диапазон флюенсов ионов углерода составил от 1.2×10^{13} до 1×10^{14} ион/см² с током в пучке 8.3 нА/см².

Проведены исследования кинетики накопления простых и сложных электронных центров окраски в кристаллах фторида лития в зависимости от интенсивности облучения ионами кислорода с энергией 16.8 МэВ. Интенсивность облучения задавалась плотностью ионного тока. Исследования проведены для двух плотностей ионного тока равных 10 нА/см² и 40 нА/см². Из анализа кривых зависимостей эффективности накопления центров окраски от флюенса установлено, что насыщения по электронным центрам в исследованном интервале флюенсов происходит, но не столь выражено, чем для более тяжелых ионов криптона и ксенона. Картина носит переходный характер по сравнению с кристаллами, облученными ионами углерода, где практически отсутствует агрегация дефектов. Очевидно, что здесь начинается перекрывание треков и создание дефектного ядра трека.

На рисунке 1 представлены спектры поглощения фторида лития, облученного ионами кислорода для семи различных значений флюенсов.

Также был проведен эксперимент по изучению зависимости накопления электронных центров окраски в зависимости от плотности ионного потока при постоянном флюенсе для ионов кислорода. По результатам эксперимента, мы получили такую же зависимость, как и при облучении ионами ксенона, зависимость от плотности тока имеет вид $N_F \sim \phi^{1/3}$, что подтверждает рисунок 2.

Более детальный анализ должен учитывать процесс агрегации F-центров. Однако можно предположить, что более высокая концентрация F-центров будет приводить и к более высокой концентрации агрегатов.

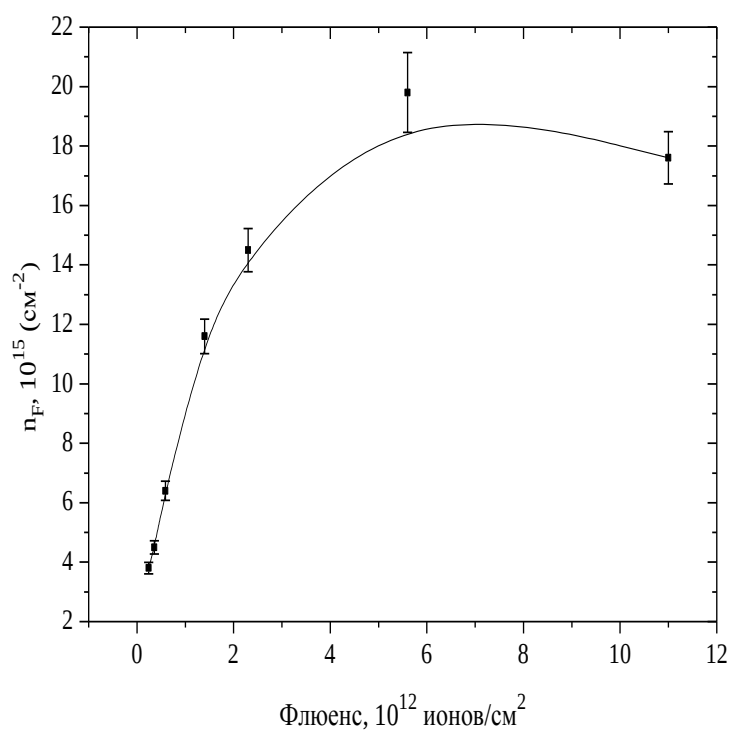
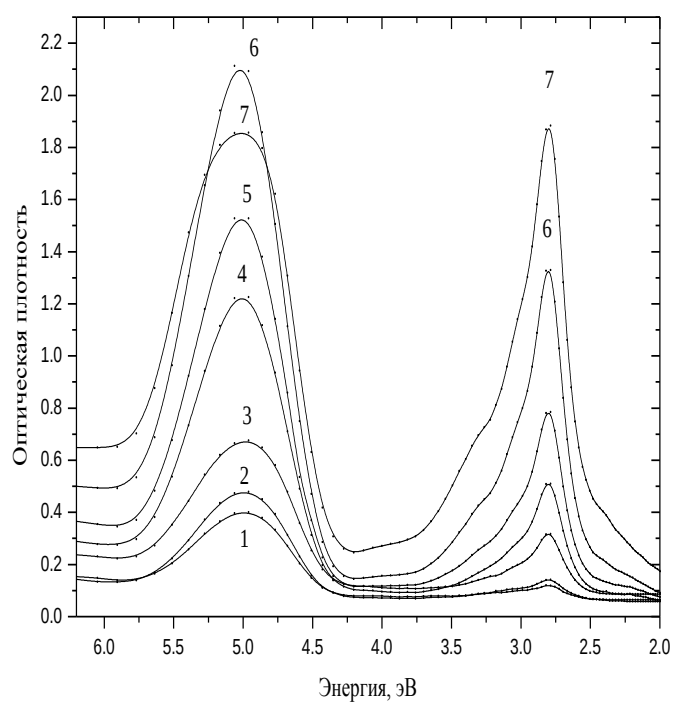


Рис. 1. Спектры поглощения и концентрация F-центров фторида лития в зависимости от флюенса ионов кислорода

Отметим, что зависимость объемной концентрации F-центров от плотности ионного потока $n_F \sim \varphi^{\frac{1}{3}}$ демонстрирует

сильное взаимодействие первичных Н-центров с образованием молекул фтора F_2 , что частично объясняет увеличение эффективности создания электронных центров окраски.

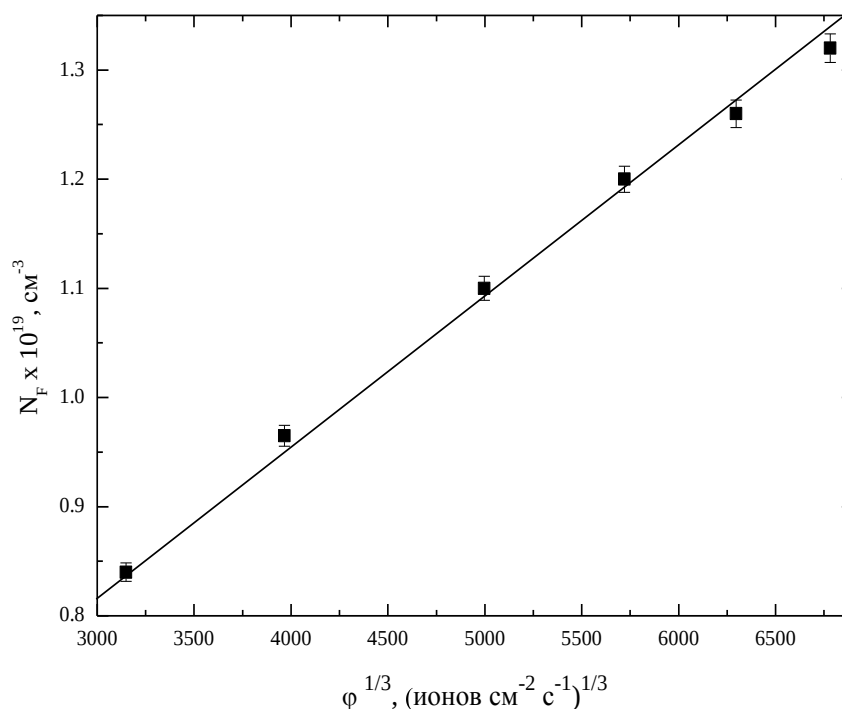


Рис. 2. Зависимость концентрации F-центров от интенсивности потока ионов кислорода при постоянном заданном флюенсе

Анализ зависимостей эффективности накопления центров окраски от флюенса облучения ионами углерода в диапазоне флюенсов от 1.2×10^{13} до 1×10^{14} ион/см² показал, что насыщения по электронным центрам в исследованном интервале флюенсов не происходит. В этом состоит существенное отличие облучения легкими ионами от облучения тяжелыми ионами, такими как криптон и ксенон. Для более тяжелых ионов криптона и ксенона насыщение центрами окраски ярко проявляется уже при флюенсе $\sim 10^{12}$ ион/см². Установлено, что с увеличением массы иона – кислород вместо углерода – насыщение центрами окраски начинает проявляться при флюенсах $\sim 2 \times 10^{13}$ ион/см², т. е. на порядок величины больших, чем для ионов криптона.

Показано, что эффективность образования сложных центров окраски зависит от энергии ионов. При бомбардировке кристаллов фторида лития ионами больших энергий области

повреждения от падающих ионов – треки – перекрываются, что является причиной формирования сложных центров окраски.

Литература

1. Zdorovets M.V., Akylbekov A.T. Dauletbekova A.K. Color center creation in LiF crystals irradiated with Xe, Kr and N ions: dependence on fluence and beam current density. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section B. – 2010. – V.268. – P.3005-3008.

2. Dauletbekova A., Akilbekov A., Zdorovets M. et al. Color centers and nanodefects in LiF crystals irradiated with 150 MeV Kr ions // Nucl. Instr. Meth. B. – 2012. doi:10.1016/j.nimb.2011.12.030.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МОЛЕКУЛАХ СОЕДИНЕНИЙ РЯДА $C_6H_5-(CH=CH)_N-C_6H_5$ С $N=1-4$

Компанеев В.В., Васильева И.А.

*Московский педагогический государственный университет
Москва, 119992, ГСП-2 ул. Малая Пироговская, дом 29
e-mail: kompaneev@gmail.com*

Настоящая работа посвящена количественному анализу параметров внутримолекулярных взаимодействий формирующих сопряженные тонкоструктурные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции дифенилполиенов с числом двойных связей в полиеновой цепи от 1 до 4 при 4.2 К в парафиновых матрицах. Относительные интегральные интенсивности вибронных переходов были получены с помощью модельных спектров по методике описанной в работе [1]. Моделирование спектров было выполнено путем представления каждой из вибронной полосы бесфононной линией и фононным крылом с определенными параметрами (ширинами, фактором Дебая-Валлера). Был проведен расчет параметров франк-кондоновского и герцберг-теллеровского взаимодействий формирующих тонкоструктурные спектры [3] стильбена (СБ), дифенилбутадиена (ДФБ), дифенилгексатриена (ДФГ) и дифенилоктатетраена (ДФО) и выполнено сравнение полученных значений параметров внутримолекулярных взаимодействий между соединениями для основных мод.

Цепочечные молекулы представляют собой основную структурную единицу громадного класса веществ – природных и синтетических полимеров. Этим обусловлено появление большого количества теоретических и экспериментальных работ, посвященных спектрально-люминесцентным свойствам дифенилполиенов. Поэтому представляет интерес сравнительный анализ количественной оценки вклада внутримолекулярных взаимодействий в формирование тонкоструктурных спектров соединений ряда $C_6H_5-(CH=CH)_n-C_6H_5$, отличающихся длиной

полиеновой цепи.

Между сопряженными спектрами СБ наблюдается относительно небольшое нарушение зеркальной симметрии как по распределению интенсивности, так и по частотам. Из-за близко расположенных в шкале энергий двух низкоэнергетических возбужденных состояний у ДФБ,ДФГ и ДФО тонкая структура проявляется в спектре флуоресценции и на небольшом коротковолновом участке спектра возбуждения флуоресценции на сплошном фоне. В области наложения двух электронных переходов, тонкая структура в спектре возбуждения флуоресценции отсутствует.

Определить значения относительных интегральных интенсивностей каждой вибронной полосы по экспериментальным спектрам можно только с большой погрешностью. Поэтому значения относительных интенсивностей полос в спектрах дифенилполиенов были рассчитаны по методике, описанной в работе [1]. Методика основывается на моделировании полного спектра серией вибронных полос состоящих из узкой бесфононной линии (БФЛ), моделируемой функцией Лоренца, и широкого фононного крыла (ФК), чья форма определялась функцией Гаусса с определенными параметрами (ширинами, фактором Дебая-Валлера). Совпадение экспериментального и моделируемого спектров удалось получить при следующих параметрах:

Соединение	Фактор Дебая-Валера, η	Ширина БФЛ $\Gamma_{\text{БФЛ}}, \text{см}^{-1}$	Ширина ФК $\Gamma_{\text{ФК}}, \text{см}^{-1}$
СБ [2]	0,2	12	144
ДФБ	0,2	18	108
ДФГ	0,2	8	80
ДФО	0,15	8	80

Малая величина фактора Дебая-Валера позволяет говорить о сильном электрон-фононном взаимодействии молекул дифенилполиена с матрицей растворителя.

По формулам, рассчитанным в работе [3] для каждого вибронного перехода были рассчитаны параметры a и α (ФС- и НТ- взаимодействий, соответственно).

Таблица 1. Сравнение дифенилполиенов с числом двойных связей в цепи от 1 до 4

СБ			ДФБ			ДФГ			ДФО		
ω , см ⁻¹	$J_{\text{Fiso(Abs)}}$	$a/2$ (α)	ω , см ⁻¹	$J_{\text{Fiso(Abs)}}$	$a/2$ (α)	ω , см ⁻¹	$J_{\text{Fiso(Abs)}}$	$a/2$ (α)	ω , см ⁻¹	$J_{\text{Fiso(Abs)}}$	$a/2$ (α)
						20(22)	0,47(0,50)	0,70(0,01)	30(30)	0,30(0,55)	0,64(0,10)
						95(93)	0,18(0,19)	0,43(0,01)	75(52)	0,04(0,17)	0,31(0,11)
112(91)	0,11(0,09)	0,32(-0,02)				117(115)	0,28(0,26)	0,52(-0,01)			
			141(154)	0,22(0,54)	0,60(0,13)	141(141)	0,30(0,22)	0,51(-0,04)			
									161(177)	0,06(0,06)	0,24(0,00)
224(206)	0,70(0,61)	0,81(-0,03)				221(223)	0,35(0,19)	0,51(-0,08)			
			244(225)	0,78(0,73)	0,87(-0,01)	241(241)	0,30(0,20)	0,50(-0,05)	271(271)	0,13(0,33)	0,47(0,11)
			294(295)	0,36(0,38)	0,61(0,01)						
312(320)	0,08(0,24)	0,38(0,10)	338(338)	0,41(0,01)	0,37(-0,27)	344(350)	0,21(0,48)	0,57(0,12)	(322)	(0,07)	
			381(375)	0,17(0,38)	0,38(-0,04)	372(372)	0,19(0,39)	0,53(0,09)	(376)	(0,04)	
422(401)	0,29(0,43)	0,59(0,06)				412	0,16				
						(486)	(0,31)		493(505)	0,06(0,16)	0,32(0,08)
521(517)	0,05(0,23)	0,35(0,12)	(521)	(0,21)		555(543)	0,14(0,58)	0,57(0,19)	529(529)	0,05(0,09)	
576(576)	0,01(0,23)	0,28(0,18)				577(577)	0,12(0,40)	0,49(0,14)			
629(611)	0,12(0,23)	0,41(0,07)				603(603)	0,01(0,47)	0,39(0,29)	(613)	(0,03)	
(682)	(0,13)	0,23(0,13)									
748(742)	0,06(0,12)	0,30(0,05)							(758)	(0,05)	
(794)	(0,15)	0,24(0,14)							(794)	(0,05)	
(849)	(0,21)	0,28(0,18)	831	0,10					(844)	(0,04)	
876(897)	0,13(0,10)	0,33(-0,02)							(880)	(0,02)	
1014(993)	0,25(0,22)	0,48(-0,02)	1008	0,10		997	0,09	0,26(-0,04)	985(985)	0,24(0,22)	0,48(-0,01)
1088(1066)	0,11(0,18)	0,38(0,05)									
1129	0,11	0,21(-0,11)				1138	0,24	0,53(0,04)			
(1151)	(0,11)		1146	0,22	0,49(0,02)	1162	0,17		1146	0,34	0,57(-0,02)
1187(1187)	0,36(0,18)	0,51(-0,09)				1198	0,18		1170	0,13	
(1261)	(0,30)	0,34(0,20)	1299	0,35	0,62(0,03)	1252	0,31	0,57(0,01)	1232	0,16	0,46(0,06)
1337(1335)	0,28(0,18)	0,48(-0,05)				1307	0,24		1307	0,09	
1425(1453)	0,38(0,30)	0,58(-0,03)	1433	0,18					1409	0,11	
1501	0,17	0,25(-0,15)									
1532	0,17	0,26(-0,16)	1548	0,28							
1603(1608)	0,47(0,52)	0,70(0,02)	1592	0,52	0,68(-0,04)	1584	0,54	0,70(-0,04)	1582	0,77	0,75(-0,12)
1653	0,58	0,43(-0,33)	1618	0,52	0,37(-0,35)	1616	0,46	0,43(-0,25)	1612	0,30	0,39(-0,16)

В таблице 1 приведены характеристики нормальных колебаний исследуемых дифенилполиенов и рассчитанные параметры внутримолекулярных взаимодействий. Из десятков основных нормальных колебаний, проявляющихся в спектрах гомологов можно выделить 6 полос, которые являются общими для соединения вне зависимости от числа двойных связей в его полиеновой цепи. Для общих полос совпадают интерпретации колебаний. Кроме того, четко видно отличие величин рассчитанных параметров для СБ, в молекуле которого нижайшее возбужденное состояние симметрии V_u и для остальных соединений у которых это состояние симметрии A_g .

Таким образом, при сравнении параметров внутримолекулярных взаимодействий молекул-гомологов мы пришли к выводу, что вариации вибронных параметров незначительны, а значит не зависят от количества двойных связей

исследуемых дифенилполиенов, если исключить молекулу СБ. Это утверждение верно по крайней мере в пределах системы 4 сопряженных π -связей.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России №16.740.11.0465 в рамках федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

Литература

1. Н.Л. Наумова, И.А. Васильева, И.С. Осадько, А.В. Наумов. — Исследование вибронного взаимодействия в примесных центрах по сопряженным спектрам поглощения и флуоресценции с плохо разрешенной структурой. — Опт. и спектр., 2005, т.98, №4, с. 586-594.

2. Компанеец В.В., Войтова Н.А., Васильева И.А. Анализ незеркальности сопряженных тонкоструктурных спектров на примере стильбена и 1,4-дистирилбензола. – Материалы XVII Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 18 – 24 сентября 2011 год, стр.55- 58.

3. Osad'ko I.S., Selective Spectroscopy of Single Molecules. Berlin: Springer series in Ghemical Physics. 2002. v.69.; Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.,Физматлит, 2000.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МАГНИТНОМ НАНОКОМПОЗИТЕ

Пухов К.К.

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

Введение

Для нанокompозитов ключевой проблемой является в настоящее время выяснение физических причин изменения скорости спонтанного излучения оптических центров (ОЦ) и установление закономерностей спонтанного излучения в нанокompозите.

Ранее [1-6] мы рассматривали излучательные характеристики ОЦ в нанокompозитах с магнитными проницаемостями среды и наночастиц $\mu = 1$. Здесь это ограничение снимается. Рассматриваемый нанокompозит состоит из диэлектрической среды с включениями диэлектрических наночастиц эллипсоидальной формы. Наночастицы активированы оптическими центрами (ОЦ) малого радиуса (например, РЗ ионами и/или ионами группы железа). Нанозеллипсоиды одинаковы по составу и форме, равновероятно ориентированы в окружающей среде. Их размеры много меньше длины волны, распространяющейся в нанокompозите на частоте, резонансной с частотой перехода. Предварительно дадим сводку формул для дипольных переходов в вакууме и в объемной среде. Это поможет понять, какие физические факторы определяют изменение излучательных характеристик ОЦ объемных кристаллов при переходе к наночастицам. Помимо того, такое сопоставление дает возможность эвристического толкования физического содержания формул для излучательных характеристик ОЦ, иногда довольно сложных.

Электродипольные переходы в объемной среде

В дипольном приближении связь между ОЦ и

электрическим полем задается гамильтонианом

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

где $\hat{\mathbf{d}}$ - оператор электрического дипольного момента ОЦ, а $\hat{\mathbf{E}}$ - оператор электрического поля в месте расположения ОЦ. В вакууме

$$\hat{\mathbf{E}} = \hat{\mathbf{E}}^{(\text{vac})} = i \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sqrt{(2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}/V)} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma} \left[a_{\mathbf{k}, \sigma} - a_{\mathbf{k}, \sigma}^+ \right], \quad (2)$$

где $\mathbf{k}$ - волновой вектор; σ - индекс поляризации; $a_{\mathbf{k}, \sigma}$ и $a_{\mathbf{k}, \sigma}^+$ есть, соответственно, операторы уничтожения и рождения фотонов; $\mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma}$ - вектор поляризации и V - объём квантования. Частота фотона $\omega_{\mathbf{k}}$ связана с волновым числом $k = |\mathbf{k}|$ дисперсионным соотношением $\omega_{\mathbf{k}} = ck$, где c есть скорость света в вакууме. Взаимодействие (1) приводит к полученному Дираком выражению [7] для скорости спонтанного электродипольного перехода (ЭД) в двухуровневом ОЦ в вакууме, а именно:

$$A_0^{(\text{ed})} = \left(4\pi^2 \omega |\mathbf{d}|^2 / 3\hbar \right) \rho_{\text{vac}}(\omega), \quad (3)$$

где ω и $\mathbf{d}$, соответственно, частота и электрический дипольный момент перехода, а

$$\rho_{\text{vac}}(\omega) = \omega^2 / \pi^2 c^3 \quad (4)$$

есть плотность фотонных состояний в вакууме.

Квантование электромагнитного поля в диэлектрической среде было впервые проведено Гинзбургом [8]. В среде вместо выражения (2) имеем:

$$\hat{\mathbf{E}} = i \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sqrt{(2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}/V\varepsilon)} \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma} \left[a_{\mathbf{k}, \sigma} - a_{\mathbf{k}, \sigma}^+ \right], \quad (5)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость среды. Дисперсионное соотношение теперь имеет вид $\omega_{\mathbf{k}} = ck/n$ с показателем преломления среды $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ (μ - магнитная проницаемость), что приводит к изменению плотности фотонных состояний:

$$\rho_{\text{bulk}}(\omega) = n^3 \rho_{\text{vac}}(\omega) \quad (6)$$

С учётом выражений (1), (5)-(6) находим для скорости ЭД перехода двухуровневого ОЦ в объёмном кристалле [9]:

$$A_{\text{bulk}}^{(\text{ed})} = (n^3 / \varepsilon) A_0^{(\text{ed})} = \varepsilon^{1/2} \mu^{3/2} A_0^{(\text{ed})} \quad (7)$$

Т.о., выявляются две основные физические причины, приводящие к изменению скорости спонтанного перехода при перемещении ОЦ из вакуума в среду. **Во-первых**, как видно из уравнения (6), меняется плотность фотонных состояний. **Во-вторых**, как видно из сравнения выражений (2) и (5), изменяется амплитуда нулевых колебаний электрического поля, ответственных за спонтанный распад, что даёт $[E/E^{(vac)}]^2 = 1/\varepsilon$. Вместе эти две причины приводят к множителю $(1/\varepsilon)n^3 = \varepsilon^{1/2} \mu^{3/2}$ в формуле (7). Первый фактор, как источник изменения скорости спонтанного перехода, начал учитываться со времени появления в 1946 г. работы Парсела [10]. Второй фактор, однако, часто игнорируется.

Следует еще, конечно, учесть, что микроскопическое электрическое поле $E^{(loc)}$, действующее в месте расположения ОЦ, отличается от макроскопического поля E в кристалле. По этой причине для ОЦ малого радиуса скорость спонтанного ЭД перехода в объёмном кристалле содержит фактор $f_L = (E^{(loc)}/E)^2$ (поправка на локальное поле) [11]:

$$A_{bulk}^{ed} = \varepsilon^{1/2} \mu^{3/2} f_L A_0^{ed} \quad (8)$$

Магнитнодипольные переходы в объемной среде

В дипольном приближении связь между ОЦ и магнитным полем задается гамильтонианом

$$H_{int} = -\hat{\mathbf{m}}\hat{\mathbf{B}}, \quad (9)$$

где $\hat{\mathbf{m}}$ - оператор магнитного дипольного момента ОЦ, $\hat{\mathbf{B}}$ - оператор магнитного поля в месте расположения ОЦ. В вакууме

$$\hat{\mathbf{B}} = i \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sqrt{(2\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}/V)} [\mathbf{s} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma}] [\hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma} - \hat{a}_{\mathbf{k}, \sigma}^+], \quad (10)$$

где $\mathbf{s} = \mathbf{k}/k$.

Взаимодействие (9) дает для скорости спонтанного магнитно-дипольного (МД) перехода в двухуровневом ОЦ в вакууме:

$$A_0^{md} = \left(4\pi^2 \omega |\mathbf{m}|^2 / 3\hbar\right) \rho_{vac}(\omega) = 4\omega^3 |\mathbf{m}|^2 / 3\hbar c^3, \quad (11)$$

где $\mathbf{m}$ есть магнитный дипольный момент перехода.

В объемной среде

$$\hat{\mathbf{B}} = i \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \sqrt{(2\pi\mu\hbar\omega_{\mathbf{k}}/V)} [\mathbf{s} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}, \sigma}] [\hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}, \sigma} - \hat{\mathbf{a}}_{\mathbf{k}, \sigma}^+] \quad (12)$$

и, соответственно, скорость спонтанного МД перехода равна

$$A_{bulk}^{md} = 4\mu^{5/2} \varepsilon^{3/2} \omega^3 |\mathbf{m}|^2 / 3\hbar c^3. \quad (13)$$

Скорость электродипольных переходов в наноэллипсоидах

Для определения скоростей излучательных переходов в ОЦ, находящихся в описанном выше нанокompозите, необходимо найти эффективные проницаемости ε_{eff} и μ_{eff} нанокompозита. Такая необходимость вызвана тем, что, во-первых, они определяют показатель преломления нанокompозита $n_{eff} = \sqrt{\varepsilon_{eff} \mu_{eff}}$ и, следовательно, задают плотность фотонных состояний в нанокompозите $\rho_{nano}(\omega) = n_{eff}^3 \rho_{vac}(\omega)$. Во-вторых, от этих величин зависят амплитуды нулевых колебаний электрического и магнитного полей (см. формулы (5) и (12) соответственно). Для определения этих величин воспользуемся моделью эффективной среды и средних полей Максвелла Гарнетта [12, 13]. В этой модели, выражение для ε_{eff} рассматриваемого нанокompозита дается выражением [13]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{med} \left[1 + \frac{xg^{(e)}(\varepsilon - 1)}{(1 - x) + xg^{(e)}} \right]. \quad (14)$$

Здесь $\varepsilon = \varepsilon_{nps} / \varepsilon_{med}$; ε_{nps} и ε_{med} - диэлектрические проницаемости наночастицы и среды соответственно; x - объёмная доля наночастиц в нанокompозите (фактор заполнения); $g^{(e)} = (g_a^{(e)} + g_b^{(e)} + g_c^{(e)})/3$, где $g_{\alpha}^{(e)} = 1/[1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}]$ ($\alpha = a, b, c$) есть главные значения тензора деполяризации $\hat{\mathbf{g}}$, записанного в главных осях эллипсоида a, b, c , и N_{α} - коэффициенты деполяризации ($N_a + N_b + N_c = 1$) [14]. Здесь и далее будем использовать индексы nps и med для электрических и магнитных величин, относящихся к наночастицам (*nanoparticles*) и среде (*medium*) соответственно.

Следуя подходу Максвелла Гарнетта [12, 13], для определения μ_{eff} будем исходить из системы уравнений для средних полей магнитной индукции и намагниченностей:

$$\langle \mathbf{B} \rangle = (1-x) \langle \mathbf{B}^{(med)} \rangle + x \langle \mathbf{B}^{(nps)} \rangle, \quad (15a)$$

$$\langle \mathbf{M} \rangle = (1-x) \langle \mathbf{P}^{(med)} \rangle + x \langle \mathbf{P}^{(nps)} \rangle. \quad (15b)$$

Будем предполагать, что макроскопическое магнитное поле $\mathbf{B}^{(nps)}$, действующее внутри выделенного, отдельного наноэллипсоида рассматриваемого ансамбля наноэллипсоидов, связано с усредненным значением $\langle \mathbf{B}^{(med)} \rangle$ соотношением

$$\mathbf{B}^{(nps)} = \mu[(1-x)\hat{\mathbf{g}}^{(m)} + x\mathbf{g}^{(m)}] \langle \mathbf{B}^{(med)} \rangle. \quad (16)$$

Здесь $\mu = \mu_{nps} / \mu_{med}$; $\hat{\mathbf{g}}^{(m)}$ есть тензор размагничивания, главные значения которого, записанные в главных осях эллипсоида a, b, c равны $g_{\alpha}^{(m)} = 1/[1 + (\mu - 1)N_{\alpha}]$ ($\alpha = a, b, c$); $\mathbf{g}^{(m)} = (g_a^{(m)} + g_b^{(m)} + g_c^{(m)})/3$ [14]. Из уравнений (15) и (16) получаем для μ_{eff} выражение, аналогичное выражению (14) для ε_{eff} ,

$$\mu_{eff} = \mu_{med} \left[1 + \frac{xg^{(m)}(\mu - 1)}{(1-x) + xg^{(m)}} \right]. \quad (17)$$

Отметим, что выражение (17) можно было бы выписать сразу, заменив в формуле (14) диэлектрические проницаемости среды на магнитные. Этот вывод основан на эквивалентности макроскопических уравнений Максвелла для электрических и магнитных полей в отсутствии токов и свободных электрических зарядов [15]. Для нанокомпозита из сферических частиц $N_a = N_b = N_c = 1/3$ и выражения (14) и (17) приобретают вид:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{med} \left[1 + \frac{3x\beta^{(e)}}{1 - x\beta^{(e)}} \right], \quad (18a)$$

$$\mu_{eff} = \mu_{med} \left[1 + \frac{3x\beta^{(m)}}{1 - x\beta^{(m)}} \right], \quad (18b)$$

где $\beta^{(e)} = (\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$, а $\beta^{(m)} = (\mu - 1)/(\mu + 2)$.

Выражение (18a) представляет собой не что иное, как хорошо известное правило Максвелла Гарнетта [12].

Для отношения скорости спонтанного ЭД перехода в двухуровневом ОЦ, находящемся в данном наноэллипсоиде нанокомпозита (A_{ell}^{ed}) к скорости A_{bulk}^{ed} получаем

$$A_{ell}^{ed} / A_{bulk}^{ed} = \frac{n_{eff} \mu_{eff}}{n_{nps} \mu_{nps}} \left[(1-x) + xg^{(e)} \right]^{-2} * \left[(1-x)^2 \sum_{\alpha=a,b,c} [\gamma_{\alpha} g_{\alpha}^{(e)}]^2 + 2x(1-x)g^{(e)} \sum_{\alpha=a,b,c} \gamma_{\alpha}^2 g_{\alpha}^{(e)} + [xg^{(e)}]^2 \right], \quad (19)$$

где γ_{α} - направляющие косинусы дипольного момента перехода.

Для изолированного наноэллипсоида ($x \rightarrow 0$)

$$A_{ell}^{ed} / A_{bulk}^{ed} = \frac{n_{eff} \mu_{eff}}{n_{nps} \mu_{nps}} \sum_{\alpha=a,b,c} [\gamma_{\alpha} g_{\alpha}^{(e)}]^2. \quad (20)$$

Для нанокомпозита из сферических наночастиц выражение (19) приобретает вид:

$$A_{spher}^{ed} / A_{bulk}^{ed} = \frac{n_{eff} \mu_{eff}}{n_{nps} \mu_{nps}} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon - x(\varepsilon - 1)} \right]^2. \quad (21)$$

Наконец, для изолированной сферической наночастицы

$$A_{spher}^{ed} / A_{bulk}^{ed} = \varepsilon^{-1/2} \mu^{-3/2} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon} \right]^2. \quad (22)$$

Это выражение совпадает с формулой, полученной в работе [16]. Формулы (19)-(21) обобщают полученные нами ранее результаты [1-6], открывая возможность рассмотрения оптических свойств магнитных нанокомпозитов.

Скорость магнитнодипольных переходов в наноэллипсоидах

Из уравнений (15) и (16) следует что, оператор индукции магнитного $\hat{\mathbf{B}}^{(nps)}$ в месте расположения ОЦ (без учета поправки на локальное поле, которая учитывается в конечном выражении) будет иметь вид

$$\hat{\mathbf{B}}^{(nps)} = i\mu \left[(1-x) + xg^{(m)} \right]^{-1} * \sum_{k,\sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k\mu_{eff}}{V}} \left[(1-x)\hat{\mathbf{g}}^{(m)} + xg^{(m)} \right] \left[\mathbf{s} \times \mathbf{e}_{k,\sigma} \right] \left[\mathbf{a}_{k,\sigma} - \mathbf{a}_{k,\sigma}^+ \right]. \quad (23)$$

Сравнивая это выражение с (12), видим, что амплитуда нулевых колебаний в месте расположения ОЦ отлична от таковой в объемном кристалле и не только за счет появления μ_{eff} в формуле (23) для нанокомпозита вместо объемного значения μ в (12).

Применяя стандартную процедуру вычисления вероятности перехода, вызванного взаимодействием

$$H_{\text{int}} = -\hat{\mathbf{m}}\hat{\mathbf{B}}^{(nps)}, \quad (24)$$

находим для отношения скоростей МД переходов

$$A_{\text{ell}}^{md} / A_{\text{bulk}}^{md} = \frac{n_{\text{eff}}^3 \mu_{\text{eff}}}{n_{\text{nps}}^3 \mu_{\text{nps}}} \mu^2 \left[(1-x) + xg^{(m)} \right]^{-2} * \\ * \left[(1-x)^2 \sum_{\alpha=a,b,c} [\gamma_{\alpha} g_{\alpha}^{(m)}]^2 + 2x(1-x)g^{(m)} \sum_{\alpha=a,b,c} \gamma_{\alpha}^2 g_{\alpha}^{(m)} + [xg^{(m)}]^2 \right]. \quad (25)$$

Для изолированного наноэллипсоида ($x \rightarrow 0$)

$$A_{\text{ell}}^{md} / A_{\text{bulk}}^{md} = \frac{n_{\text{med}}^3}{n_{\text{nps}}^3} \mu \sum_{\alpha=a,b,c} [\gamma_{\alpha} g_{\alpha}^{(m)}]^2. \quad (26)$$

Для нанокompозита из сферических частиц (25) приобретает вид:

$$A_{\text{spher}}^{md} / A_{\text{bulk}}^{md} = \frac{n_{\text{eff}}^3 \mu_{\text{eff}}}{n_{\text{nps}}^3 \mu_{\text{nps}}} \mu^2 \left[\frac{3}{2 + \mu - x(\mu - 1)} \right]^2. \quad (27)$$

Наконец, для изолированной сферической наночастицы

$$A_{\text{spher}}^{md} / A_{\text{bulk}}^{md} = \varepsilon^{-3/2} \mu^{-1/2} \left[\frac{3}{2 + \mu} \right]^2. \quad (28)$$

Заключение

Впервые получены формулы для скоростей спонтанных ЭД и МД переходов в активированных эллипсоидальных наночастицах в магнитном нанокompозите. С помощью найденных формул можно рассчитывать такие важные лазерные характеристики магнитных нанокompозитов, как сечения вынужденного излучения и поглощения и др.

Работа поддержана РФФИ (проект 11-02-91152-ГФЕН_a).

Литература

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

[2] Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский, К.К. Пухов // Рос. нанотехнологии 3, 66 (2008).

- [3] К.К. Пухов // Материалы XIV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 5-11 октября 2008, с. 43-46.
- [4] К.К. Пухов // Материалы XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 20-26 сентября 2009, с. 194-198.
- [5] K. K. Pukhov // J. of Rare Earths 27, 637 (2009).
- [6] K. K. Pukhov, T.T. Basiev // Optical Materials 32, 1664 (2010).
- [7] П.А.М. Дирак, Принципы квантовой механики, – М.: Физматлит, 1960.
- [8] В.Л. Гинзбург // ЖЭТФ 10, 589 (1940).
- [9] В.Л. Гинзбург. Теоретическая физика и астрофизика. Дополнительные главы. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Наука, 1987.
- [10] E. M. Purcell // Phys. Rev. 69, 681 (1946).
- [11] M. Lax // J. Chem. Phys. 20, 1752 (1952).
- [12] J. C. Maxwell Garnett // Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A 203, 384 (1904); *ibid*, 205, 237 (1906).
- [13] C.F. Bohren and D.R. Huffman. Absorption and scattering of light by small particles. New York: Wiley, 1998.
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982.
- [15] А.К. Вейнберг // ДАН 169, 543 (1966). См. также V.B. Bregar and M. Pavlin // J. Appl. Phys. 95, 6289 (2004) и ссылки там.
- [16] H. Chew // Phys. Rev. A 38, 3410 (1988).

К ТЕОРИИ КООПЕРАТИВНОГО ОТРАЖЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ СВЕТА ОТ БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКОГО КОНДЕНСАТА

Аветисян Ю.А.¹, Трифонов Е.Д.²

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

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

В нашей работе [1] было обращено внимание на то, что при рассеянии света бозе-эйнштейновским конденсатом (БЭК) должно возникать отражение, которое принципиально отличается от обычного френелевского отражения. Если френелевское отражение обусловлено наведенной поляризацией в пограничном слое с толщиной порядка длины волны излучения, то отражение от БЭК вызывается поляризованностью во всем объеме конденсата. Имея когерентный характер, оно оказывается по интенсивности пропорциональным квадрату полного числа частиц в конденсате. В связи с этим в наших последующих работах, в которых была представлена уточненная теория этого явления (см., например, [2, 3]), оно было названо *кооперативным или сверхизлучательным объемным отражением* (СОО). По сути дела, СОО представляет собой кооперативное рассеяние света назад.

В последнее время возникла дискуссия при интерпретации этого явления, основанная на феноменологической теории, использующей дисперсию показателя преломления для «одетого» состояния [4, 5]. В связи с этим мы посчитали целесообразным представить более детальную теорию СОО, основанную на решении системы уравнений Максвелла-Шредингера.

Как и в работе [5], мы рассмотрели протяженный БЭК удлиненной формы: $L \gg D \sim \sqrt{S_{\perp}} \gg \lambda$, где L и D характерные продольный и поперечный размеры конденсата, $S_{\perp}$ - площадь его

поперечного сечения, λ - длина волны поля накачки, осуществлявшейся вдоль конденсата (оси Y). БЭК моделировался идеальным газом двухуровневых атомов, взаимодействующих с двумя модами электромагнитного поля: полем накачки и рассеянным в обратном направлении полем. Наш анализ состоял в численном решении предложенных полуклассических редуцированных уравнений Максвелла-Шредингера следующего вида:

$$i\dot{a}_n = \bar{E}^+ b_{n+1} - \bar{E}^- b_{n-1} + \varepsilon_n a_n, \quad (1)$$

$$i\dot{b}_{n+1} = -E^+ a_n - E^- a_{n+2} + (\varepsilon_{n+1} - \Delta) b_{n+1}, \quad (2)$$

$$E^+(y) = E^0 + i \int_0^y dy' 2P^+(y'), \quad E^-(y) = i \int_y^1 dy' 2P^-(y'). \quad (3)$$

Здесь величины $|a_n|^2$ описывают пространственное распределение атомов в основном электронном состоянии с импульсами поступательного движения $\hbar n\mathbf{k}$, где $\mathbf{k}$ - волновой вектор поля накачки, индексы $n = 0, \pm 2, \pm 4, \dots$ принимают как положительные, так и отрицательные четные значения, точкой и чертой над величиной обозначены производная по времени и комплексное сопряжение; $|b_{n+1}|^2$ - аналогичные характеристики для виртуально возбужденных атомов; E^0 , E^+ и E^- -- комплексные амплитуды поля накачки, проходящей и рассеянной в обратном направлении (отраженной) волн, соответственно, $\varepsilon_n = \hbar n^2 \mathbf{k}^2 / (2M)$ - частотные сдвиги, вызванные кинетической энергией отдачи атома, M - масса атома, $\Delta = \omega - \omega_{ba}$ - отстройка частоты поля накачки ω от частоты оптического перехода атома ω_{ba} . Комплексные амплитуды $P^\pm$, определявшиеся как квантово-механически средние значения соответствующих операторов амплитуд поляризованности $\hat{P}^\pm$, выражаются как

$$P^{\pm} = \sum_n b_{n\pm 1} \bar{a}_n . \quad (4)$$

В записанных уравнениях за единицы длины и времени выбраны, соответственно, продольный размер конденсата L и временной масштаб $\tau_R \equiv \hbar / (\pi k d^2 N_0 L)$, где d и N_0 - дипольный момент оптического перехода атомов и их концентрация. Амплитуды всех полей нормированы на $\tau_R d / \hbar$, амплитуды поляризованности $P^{\pm}$ нормированы на $N_0 d$, а имеющие размерность частоты параметры ε_n, Δ - на τ_R^{-1} . Амплитуды атомных волновых функций a_n, b_{n+1} , а также полей и поляризованностей полагаются медленно меняющимися во времени и в направлении своего распространения, координата u отсчитывается вдоль $\mathbf{k}$. По аналогии с работой [6], инициирование кооперативного отражения поля в рамках используемого полуклассического подхода осуществлялось заданием малой затравочной населенности состояния $a_2 = 1/\sqrt{N}$, где N – полное число атомов БЭК. Т.о. в качестве ненулевых начальных условий задавалось это значение a_2 и $a_0 = \sqrt{1 - (a_2)^2}$.

Если расстройку считать достаточно большой величиной, так что $|\Delta \cdot b_{n+1}| \gg |\dot{b}_{n+1}|$, то, пренебрегая быстрыми осцилляциями с частотой Δ , амплитуды b_{n+1} , соответствующие возбужденным электронным состояниям атома, можно адиабатически выразить через амплитуды основных электронных состояний. Такая процедура может быть названа приближением исключенных возбужденных состояний (ПИВС) и осуществима подстановками

$$b_{n+1} = (E^+ a_n + E^- a_{n+2}) / (\varepsilon_{n+1} - \Delta), \quad n = 0, \pm 2, \pm 4, \dots \quad (5)$$

Заметим, что выражения (5) для амплитуд возбужденных состояний являются не вполне корректными, поскольку от них зависят также величины $E^{\pm}$. Но, как оказывается, при достаточно

большом значении $|\Delta|$ эти выражения являются оправданными.

В предположении $\varepsilon_{n+1} \ll |\Delta|$ подстановка выражений (5) с отброшенными ε_{n+1} в уравнения (1) и (4), (что будет оправдано ниже), преобразует их к виду

$$i\dot{a}_n = \frac{1}{\Delta} \{E^- E^+ a_{n-2} + (E^+ E^+ + E^- E^-) a_n + E^+ E^- a_{n+2}\} + \varepsilon_n, \quad (6)$$

$$P^+ = -\frac{1}{\Delta} \sum_n \bar{a}_n (E^+ a_n + E^- a_{n+2}), \quad (7)$$

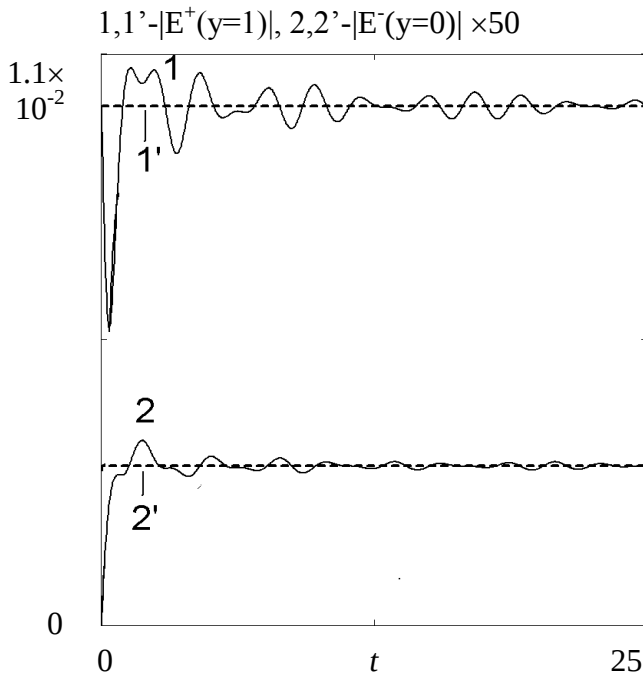
$$P^- = -\frac{1}{\Delta} \sum_n \bar{a}_n (E^+ a_{n-2} + E^- a_n). \quad (8)$$

При численном моделировании мы использовали значения параметров того же порядка, что и в эксперименте по изучению кооперативного рассеяния света на БЭК [7]. В этом эксперименте БЭК содержал около двух миллионов атомов рубидия и имел продольный и поперечный размеры порядка 200×15 (мкм). Накачка осуществлялась лазерным лучом с интенсивностью порядка 63 мВт/см^2 . Дипольный момент оптического перехода $d \sim 2 \times 10^{-29} \text{ К*м}$, соответствующая длина волны $\lambda \sim 780 \text{ нм}$, частотный сдвиг $\varepsilon_1 \sim 4.7 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$. Длительность продолжительного импульса составляла $T_p \sim 800 \text{ мкс}$, расстройка $\Delta = -4400 \text{ МГц}$. Для таких условий эксперимента временной масштаб $\tau_R \sim 10^{-10} \text{ с}$ и значения других параметров (в наших единицах) были порядка $E^0 \sim 8 \times 10^{-3}$, $\varepsilon_1 \sim 5 \times 10^{-6}$, длительность $T_p \sim 8 \times 10^6$, расстройка $\Delta \sim -3.4$, затравка $a_2 \sim 7 \times 10^{-4}$.

Заметим, что в работах [4, 5] дискутировался вопрос об области применимости ПИВС. Поэтому сначала мы выполнили сравнение результатов численного решения уравнений как без этого приближения (решение уравнений (1)-(4)), так и с его использованием (решение уравнений (3), (6), (7)). Соответствующие графики для начальной стадии импульса, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что учет возбужденных состояний приводит к появлению быстрых

осцилляций амплитуд полей с частотой $\sim \Delta$. Однако, с течением времени эти осцилляции сравнительно быстро затухают. Последнее становится понятным при аналитическом анализе ранней стадии процесса (до момента t_0 , пока истощение исходного состояния БЭК пренебрежимо мало). Так поведение амплитуды E^+ вполне удовлетворительно описывается приближенным решением

$$E^+(y, t) \sim E^0 [\exp(-i2y/\Delta) + i \frac{\exp(i\Delta t)}{\Delta} \sqrt{\frac{2y}{t}} J_1(2\sqrt{2yt})], \quad (9)$$



где J_1 – функция Бесселя 1-го порядка. Оценка (8), справедливая в области $y/|\Delta|^2 < t < t_0$, говорит о затухании осцилляций по закону $\sim |\Delta|^{-1} t^{-3/4}$.

Таким образом, при сравнительно больших значениях $|\Delta|$ ПИВС оказывается вполне приемлемым. Однако, при уменьшении величины $|\Delta|$ и длительности импульса

Рис. 1. Динамика амплитуд полей $E^\pm$, полученная для начальной стадии импульса в приближении исключенных возбужденных состояний (пунктирные кривые 1', 2') и без его использования (сплошные кривые 1, 2) при следующих значениях безразмерных параметров: $E^0 = 10^{-2}$, $\Delta = -3$, $\varepsilon_1 = 5 \times 10^{-6}$, $a_2(t=0) = 10^{-3}$

T_p точность ПИВС падает и оно становится неадекватным при $T_p \sim 1/|\Delta|^2$.

В типичных экспериментальных условиях расстройка по модулю на много порядков превышает характерные частотные сдвиги ε_{n+1} , вызванные кинетической энергией отдачи атома (так в работе [7] величина $|\Delta|/\varepsilon_1 \sim 10^6$). Тогда, как показали расчеты,

пренебрежение этими сдвигами ε_{n+1} по сравнению с Δ в уравнениях для виртуально возбужденных состояний (2), а в ПИВС -- в уравнениях (5), практически никак не сказывается на получаемом решении, что и оправдывает использованную выше аппроксимацию.

В то же время, пренебрежение частотными сдвигами ε_n в уравнениях для основных электронных состояний (1), а в ПИВС - в уравнениях (6), самым радикальным образом влияет на эволюцию отраженного поля, что проиллюстрировано на рис. 2. Видно, что при учете частотных сдвигов амплитуда отраженного поля на выходе $|E^-(y=0)|$ достигает сравнительно больших значений (кривая 2 фрагмента 2а), тогда как в пренебрежение этими сдвигами (т.е. при волевой подстановке в уравнения $\varepsilon_n \equiv 0$) отражение оказывается существенно подавленным (кривая 2 фрагмента 2б).

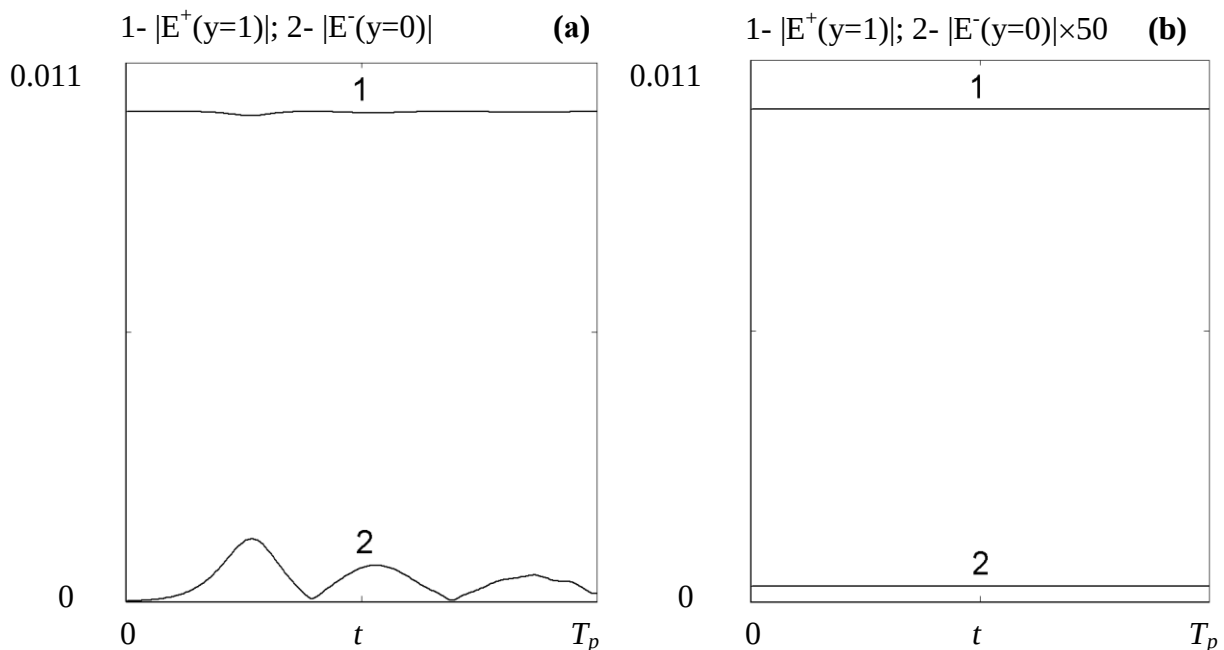


Рис. 2. Динамика амплитуд полей $E^\pm$, полученная в приближении исключенных возбужденных состояний с учетом частотных сдвигов ε_n (фрагмент (а)) и без их учета (фрагмент (б)) Длительность импульса накачки $T_p = 4 \times 10^6$, а значения других параметров те же, что и в подписи к рис.1

Такое поведение находит простое объяснение в рамках ПИВС. Матрица, представляющая «приведенный» оператор

Гамильтона $\hat{H}$ в уравнении Шредингера (6), является эрмитовой, что обеспечивает сохранение нормировки заселенностей состояний, соответствующих основному электронному состоянию с различными импульсами поступательного движения. Далее, матрица представляющая оператор амплитуды поляризованности $\hat{P}^-$ (вид которой определяется выражением квантово-механически среднего значения P^- согласно (8)) коммутирует с матрицей оператора $\hat{H}$ при условии $\varepsilon_n \equiv 0$: $[\hat{H}, \hat{P}^-] = 0$. Следовательно, амплитуда поляризованности отраженной волны не будет меняться с течением времени и сохранит свое начальное значение $\sim a_2(0)E^0 / \Delta \sim E^0 / (\Delta \sqrt{N})$. Это означает, что при пренебрежении энергиями отдачи между амплитудами поляризованности возникает гасящая интерференция, в результате которой не проявляется сверхизлучательное усиление отражения.

Нами также анализировались координатные зависимости атомно-полевых характеристик, что частично отражено на рис. 3.

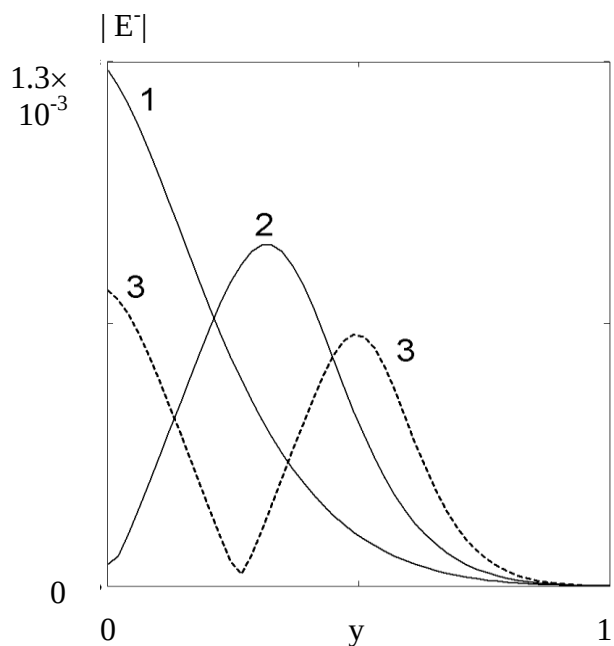


Рис. 3. Координатные зависимости $|E^-|$ в моменты 1-го максимума, 1-го минимума и 2-го максимума $|E^-(y=1)|$ (Рис 2 (а), кривая 2) представлены кривыми 1, 2 и 3, соответственно

Из рисунка видно, что распределение амплитуды отраженного поля в пределах БЭК характеризуется существенной неоднородностью, нетривиально эволюционирующей во времени.

Итак, наряду с уточнением области применимости приближения исключенных возбужденных состояний и анализом

пространственной неоднородности отраженного поля главным результатом настоящей работы является обнаружение существенного влияния учета частотных сдвигов ε_n на эволюцию отраженного поля.

До сих пор мы рассматривали режим продольной накачки БЭК удлиненной формы, акцентируя внимание на формирование кооперативно рассеянного в обратном направлении, т.е. кооперативно отраженного поля. Однако, и экспериментально (например, в [7]), и теоретически (например, в [1-3]), изучался режим поперечной накачки, когда БЭК возбуждался лазерным лучом, ортогональным его оси, а кооперативное рассеяние наблюдалось в противоположных направлениях вдоль конденсата. Наш предварительный аналитический и численный анализ соответствующей модели показал, что обнаруженная в настоящей работе определяющая роль эффектов отдачи при многократных возбуждениях атомов на формирование кооперативно отраженного поля в полной мере относится и к более общему случаю - формированию кооперативно рассеянного поля.

Литература

1. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, *Опт. и спек.*, 100, 317 (2006).
2. Ю.А. Аветисян, Е.Д. Трифонов, *ЖЭТФ*, 133, 495 (2008).
3. Yu.A. Avetisyan, E.D. Trifonov, *Laser Phys.*, 19, 545 (2009).
4. W. Ketterle, *Phys. Rev Lett.*, 106, 118901 (2011).
5. L. Dong, M.G. Payne, E.W. Hagley, *Phys. Rev Lett.*, 104, 050402 (2010).
6. G.R.M. Robb, N. Piovella, R. Bonifacio, *arXiv:cond-mat/0410077 v 1 4 Oct (2004)*.
7. D. Schneble et al., *Science*, 300, 475 (2003).

О ДВУХМАСШТАБНОМ МЕТОДЕ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В СРЕДЕ С ПОГЛОЩАЮЩИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

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

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

телефон (8452)221693, e-mail: yuaavetisyan@mail.ru

²*Саратовский государственный технический университет, Россия,
410054, Саратов, ул. Политехническая, 77, телефон (8452) 50-77-40, e-
mail: anyakunin@mail.ru*

³*Саратовский государственный университет, Россия, 410012, Саратов,
ул. Астраханская, 83, телефон (8452)210722, e-mail: tuchinvv@mail.ru*

Фотопоглощающие наноразмерные частицы нашли широкое применение в современной оптике и биофотонике [1-9]. Перспективность лечения онкологических заболеваний на основе лазерной гипертермии опухоли, допированной резонансно поглощающими наночастицами [1], обуславливает актуальность разработки прецизионных методов контроля тепловых полей в биоткани. Следует отметить, что в данном случае размеры поглощающих частиц и, соответственно, области локализации тепловых нагрузок измеряются десятками нанометров. Необходимость решения задачи одновременно в масштабах макро- (единицы и десятки миллиметров) и микрообластей (доли микрометров) приводит к неприемлемости существующих моделей расчета температурного поля для обеспечения эффективного управления процессами дозированной гипертермии биоткани. В этой связи ранее нами был предложен двухмасштабный подход [7], впоследствии развитый в работах [8,9]. Однако, этот метод расчета был ограничен возможностью анализа температурного поля на микроуровне только на начальной стадии процесса лазерного облучения. В настоящей работе мы предлагаем алгоритм расчета нестационарного температурного поля в среде с поглощающими наноразмерными частицами, свободный от указанного ограничения.

Наш анализ основывается на решении нестационарного

уравнения теплопроводности (см., например, [1, 7-9]), которое мы запишем в виде

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

Здесь T - температура, t - время, $\mathbf{J} \equiv -k \cdot \operatorname{grad}(T)$ - плотность теплового потока, c, ρ, k - локальные значения удельной теплоемкости, плотности и коэффициента теплопроводности среды, соответственно, $Q = \omega \varepsilon'' |E|^2 / 8\pi$ - усредненная за период оптических колебаний поля интенсивность тепловых источников, обусловленных поглощением излучения, ω и E - циклическая частота и локальное значение амплитуды электрического поля, ε'' - мнимая часть диэлектрической проницаемости среды.

Моделирование на макроуровне основывается на усредненном по физически малым объемам уравнении (1), что равносильно переходу к модели поглощающей среды в континуальном пределе. При этом уравнение (1) сохраняет свой вид с заменой локальных значений всех величин на усредненные по физически малым объемам v и обозначаемым далее чертой

над соответствующими величинами ($T \rightarrow \bar{T} \equiv v^{-1} \int_v dv T$ и т.д.).

Решение таким образом преобразованного уравнения позволяет изучать кинетику локально усредненного температурного поля для практически интересного случая макроскопически большого числа наночастиц, локализованных в макроскопически большой области среды.

Однако, при этом теряется, естественно, существенно важная информация о мелкомасштабной неоднородности прогрева среды и наночастиц. Для оценки этой неоднородности выберем в качестве объема усреднения v шар, центр которого совпадает с центром рассматриваемой наночастицы, а радиус равен среднему расстоянию между наночастицами $R_0 \sim N_0^{-1/3}$, где N_0 - их концентрация. Тогда, используя теорему Гаусса, из (1) получим

$$\frac{1}{v_s} \oint ds \mathbf{J} = f, \quad (2)$$

где введена величина $f = \bar{Q} - \overline{c\rho} \partial \bar{T} / \partial t$, которая полагается известной из предварительного решения задачи на макроуровне, $s \equiv 4\pi R_0^2$ - площадь поверхности рассматриваемого шара.

Точное значение плотности теплового потока $\mathbf{J}$ можно представить в виде $\mathbf{J} = \mathbf{r}_0 J_1 + \mathbf{J}_2$, где $\mathbf{r}_0$ - радиальный орт сферической системы координат с началом в центре рассматриваемой наночастицы, J_1 - радиально симметричная составляющая плотности теплового потока (не зависящая от

полярного угла θ и азимутального угла φ). Заметим, что $\bar{\mathbf{J}} = \bar{\mathbf{J}}_2$. В случае радиальной симметрии интенсивности тепловых источников (например, при использовании в качестве наночастиц сферических нанооболочек, облучаемых наносекундными и более длительными лазерными импульсами, см. [7-9]) и наличия только одной рассматриваемой наночастицы вектор $\mathbf{J}$ имеет только радиально симметричную составляющую: $\mathbf{J} = \mathbf{r}_0 J_1$. Разумеется, что несимметричность расположения других наночастиц, а также, в общем случае, и граничные условия (на границах всей облучаемой макрообласти) приведут к ненулевому значению составляющей $\mathbf{J}_2$. Заметим, однако, что если форма макрообласти не слишком асимметрична (более или менее близка к шарообразной) то в ее центральной части в первом приближении составляющей $\mathbf{J}_2$ можно пренебречь. Тогда из (2) следует:

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

В результате анализ распределения температурного поля как в пределах самой наночастицы, так и в непосредственной близости от нее (т.е. в микрообласти, представляющей собой шар радиусом R_0 , в центре которого расположена наночастица) осуществим при помощи решения уравнения (1) с граничным условием для

плотности теплового потока (3). При этом величина f определяется предварительным решением задачи на макроуровне методами, предложенными в [7-9].

Таким образом, в настоящей работе предложен алгоритм расчета нестационарного температурного поля в среде с поглощающими наноразмерными частицами, существенно уточняющий ранее разработанный двухмасштабный подход [7-9].

Литература

1. Valery V. Tuchin (ed.), Advanced Optical Cytometry: Methods and Disease Diagnoses, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
2. Н.Г. Хлебцов, Квант. электроника, 38, 504 (2008).
3. В.В. Климов. Наноплазмоника (Физматлит, Москва, 2009)
4. Ю.Н. Щербаков, А.Н. Якунин, И.В. Ярославский, В.В. Тучин, Опт. и спек., 76, 845 (1994).
5. Ю.Н. Щербаков, А.Н. Якунин, И.В. Ярославский, В.В. Тучин, Опт. и спек., 76, 851 (1994).
6. G.S. Terentyuk, G.N. Maslyakova, L.V. Suleymanova et al, J. Biomedical Optics, 021016, 1 (2009).
7. Ю.А. Аветисян, А.Н. Якунин, В.В. Тучин, Квант. электроника, 40, 1081 (2010).
8. Y.A. Avetisyan, A.N. Yakunin, V.V. Tuchin, J. Biophotonics, 5, 1–11 (2012) / DOI 10.1002/jbio.201100074.
9. Y.A. Avetisyan, A.N. Yakunin, V.V. Tuchin, Appl. Opt., 51, 88 (2012).

К ВОПРОСУ ОБ ЭФФЕКТЕ ЛИТТЛА-ПАРКСА В МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КОЛЬЦАХ

Третьяк Д.Н., Тумаев Е.Н.

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

Сверхпроводящие мезоскопические кольца диаметром несколько микрон и толщиной 40-70 нм, шириной 200-400 нм при температуре порядка $0.95T_c$ представляют собой уникальные сверхчувствительные приемники инфракрасного излучения, принцип действия которых основан на дискретности спектра токовых состояний сверхпроводящего кольца, вследствие чего даже незначительное внешнее воздействие приводит к их скачкообразной смене. Одним из проявлений дискретности токовых состояний является осциллирующая зависимость тока в сверхпроводящем кольце от потока внешнего магнитного поля проявляющаяся в эффекте Литтла-Паркса – осцилляциях тока при изменении величины внешнего магнитного поля (в опытах Литтла и Паркса была получена осциллирующая зависимость температуры перехода в сверхпроводящее состояние, которая, как показано в [1, 2], связана с осцилляциями скорости движения куперовских пар, т.е. сверхпроводящего тока). Результаты теоретических и экспериментальных исследований эффекта Литтла-Паркса для симметричных и асимметричных сверхпроводящих колец приведены в целой серии работ А.В. Никулова с сотрудниками ([3] и др.). Для исследования токовых состояний в сверхпроводящих кольцах используется уравнение Гинзбурга-Ландау [1, 2], точное решение которого, как показано в работе [4], удастся получить лишь для одномерного кольца. В настоящей статье приведены результаты численного исследования токовых состояний в симметричных сверхпроводящих кольцах конечной ширины.

Будем исходить из системы уравнений Максвелла-Гинзбурга-Ландау в безразмерной форме [5]

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

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

с граничными условиями

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

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

сверхпроводник, m – масса электрона, $\Psi_0 = \sqrt{\frac{\alpha |\tau|}{b}}$ – значение параметра порядка $\Psi(\mathbf{r})$ в отсутствие магнитного поля, $\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$,

T – температура сверхпроводника, T_c – критическая температура, $\alpha |\tau|$ и b – коэффициенты, входящие в разложение свободной

энергии сверхпроводника по параметру порядка $\Psi(\mathbf{r})$, $H_c = 2 \sqrt{\frac{\pi}{b}} \alpha \tau$

– критическое значение напряженности магнитного поля, при котором сверхпроводящее состояние исчезает, $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ – вектор-потенциал электромагнитного поля, $\mathbf{n}$ – вектор внешней нормали к границе Γ сверхпроводящего образца. В уравнениях (1)-(2) и условии (3) параметр порядка отнесен к величине Ψ_0 , вектор-потенциал отнесен к величине $\sqrt{2} H_c \delta$, и радиус-вектор $\mathbf{r}$ отнесен к глубине проникновения δ .

Для параметра порядка удобно выбрать (f, θ) -параметризацию, при которой параметр порядка записывается в виде

$$\Psi(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}) \exp[i\theta(\mathbf{r})].$$

Уравнение (1) при таком выборе $\Psi(\mathbf{r})$ распадается на два уравнения

$$-\frac{1}{\kappa^2} \nabla^2 f + f \mathbf{p}^2 - f + f^3 = 0, \quad (4)$$

$$\frac{1}{\kappa} f \nabla^2 \theta + 2 \mathbf{p} \nabla f = 0, \quad (5)$$

где величина $\mathbf{p}$, равная

$$\mathbf{p} = \frac{1}{\kappa} \nabla \theta - \mathbf{A},$$

играет роль обобщенного импульса. Граничное условие (3) запишется в виде

$$n \left(-\frac{i}{\kappa} \nabla f + f \mathbf{p} \right) = 0.$$

Для анализа токовых состояний рассмотрим кольцо радиуса R и исчезающе малой толщины, находящееся в перпендикулярном плоскости кольца внешнем однородном постоянном магнитном поле напряженностью H . В этом случае амплитуда параметра порядка $f(R) = \text{const}$, $\nabla = \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial \varphi}$ где $\mathbf{e}_\varphi$ – единичный вектор полярной системы координат (r, φ) , касательный к сверхпроводящему кольцу. Вектор-потенциал магнитного поля $\mathbf{A}$ складывается из потенциала внешнего поля A_e , равного $\frac{1}{2} H R \mathbf{e}_\varphi$, и потенциала A_i поля, создаваемого сверхпроводящим током. Тогда уравнение (4) приобретет вид

$$\mathbf{p}^2 - 1 + f^2 = 0, \quad (6)$$

а из уравнения (5) следует, что $\theta = n\varphi$, где n – целое число. Тогда обобщенный импульс равен

$$\mathbf{p} = \left(\frac{n}{\kappa R} - \frac{1}{2} H R - A_i \right) \mathbf{e}_\varphi,$$

и, согласно (6), квадрат амплитуды параметра порядка

$$f^2 = 1 - \left(\frac{n}{\kappa R} - \frac{1}{2} H R - A_i \right)^2. \quad (7)$$

Если ввести квант потока магнитного поля (флюксон) при помощи равенства $\Phi_0 = \pi \hbar c / e$, последнему равенству можно придать следующую форму

$$f^2 = 1 - \frac{1}{\kappa^2 R^2} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} - \kappa R A_i \right)^2.$$

Плотность тока в кольце, определяемая как правая часть уравнения (2), имеет только компоненту j_φ , которую можно записать в виде

$$j_\varphi = \frac{f^2}{\kappa R} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} - \kappa R A_i \right),$$

или

$$j_\varphi = \frac{1}{\kappa R} \left[1 - \frac{1}{\kappa^2 R^2} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} - \kappa R A_i \right)^2 \right] \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} - \kappa R A_i \right).$$

Последнее равенство показывает, что, вопреки общепринятому мнению, приведенному, например, на стр. 129 в [1], зависимость сверхпроводящего тока от потока внешнего магнитного поля имеет не линейный, а кубический характер даже при общепринятом пренебрежении собственным полем проводника с током. Этот вывод подтверждается численным интегрированием системы уравнений (1)-(3) для кольца конечной ширины.

Литература

- [1] M. Tinkham. Introduction to Superconductivity (2-nd ed.). McGraw-Hill Inc., 1996, 472 p.
- [2] П. Де Жен. Сверхпроводимость металлов и сплавов. М. «Мир», 1968, 282 стр.
- [3] В.Л. Гуртовой, С.В. Дубонос, А.В. Никулов и др. Зависимость величины и направления устойчивого тока от величины магнитного потока в сверхпроводящих кольцах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2007. Т. 132. С.1320-1339.
- [4] D.Y. Vodolazov, B.J. Baelus, F.M. Peeters. Stationary-phase slip state in quasi-one-dimensional rings // Physical Review B. 2002. 66. 054531. P.1-6.
- [5] А.А. Абрикосов. Основы теории металлов. М. «Наука», 1987, 520 стр.

КОМПАКТНЫЙ ИМПУЛЬСНЫЙ 1 ДЖ ИАГ:ND- ЛАЗЕР С ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ НАКАЧКОЙ

Евстигнеев В.Л.¹, Крымский М.И.¹, Тормозов А.М.¹ Шестаков А.В.,²
Шипилов Ю.А.², Шестаков А.А.²

¹ООО «МЭВ-технологии» г.Москва, ²ООО «ЭЛС-94» г.Москва

Представляемая работа направлена на создание эффективного компактного лазерного источника, формирующего импульсы излучения с энергией 1Дж, длительностью 10нс, частотой повторения 30Гц и энергетической расходимостью 1мрад. В истории развития квантовой электроники созданию лазеров с подобными характеристиками постоянно уделялось большое внимание в связи с их востребованностью в ряде прикладных задач, в частности в лазерной локации, нелинейной оптике и др.

На основе опыта предыдущих разработок и анализа данных, представленных в доступных научно-технических литературных источниках, при использовании компьютерного моделирования были предложены схмотехнические решения и осуществлен выбор элементной базы лазера.

После макетирования, экспериментальных исследований и оптимизации режимов работы было проведено конструирование и изготовлен экспериментальный образец оригинального лазерного устройства, которое превосходит по совокупности характеристик известные отечественные и зарубежные аналоги. На рис.1,2 представлен технический облик излучателя и источника питания лазера. Для отвода тепла от активных элементов и диодных матриц использовалось стандартное оборудование, обеспечивающее циркуляцию охлаждающей жидкости. При общей массе излучателя 7,5кг и размерах 450х320х160 были получены следующие выходные характеристики образца:

- энергия импульса – 980мДж;
- длительность импульса по уровню 0,1 – 12нс;
- частота повторения импульсов- 30Гц;

-энергетическая расходимость по уровню 0,1 -1,8.

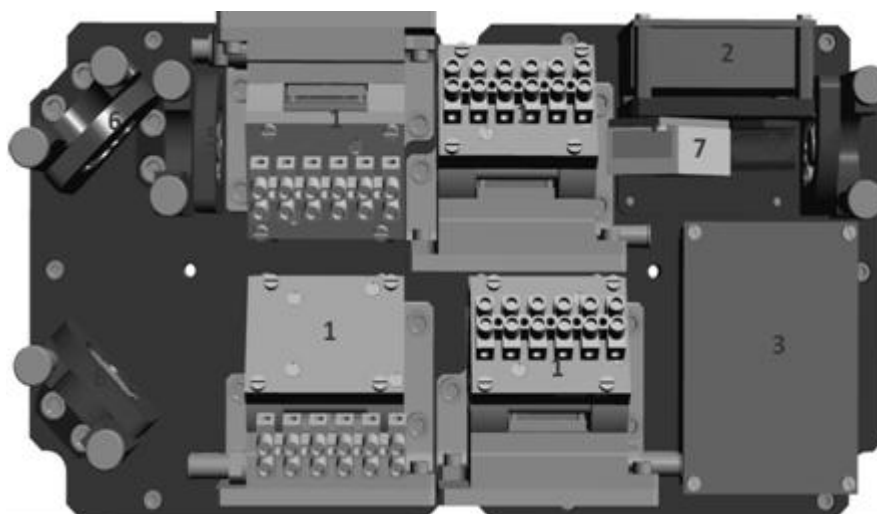


Рис. 1. Технический облик излучателя. 1- квантрон, 2- блок управления затвором, 3- плата питания затвора, 4-глухое зеркало, 5- выходное зеркало, 6- поворонные зеркала 45°, 7-электрооптический затвор, 8- поляризатор

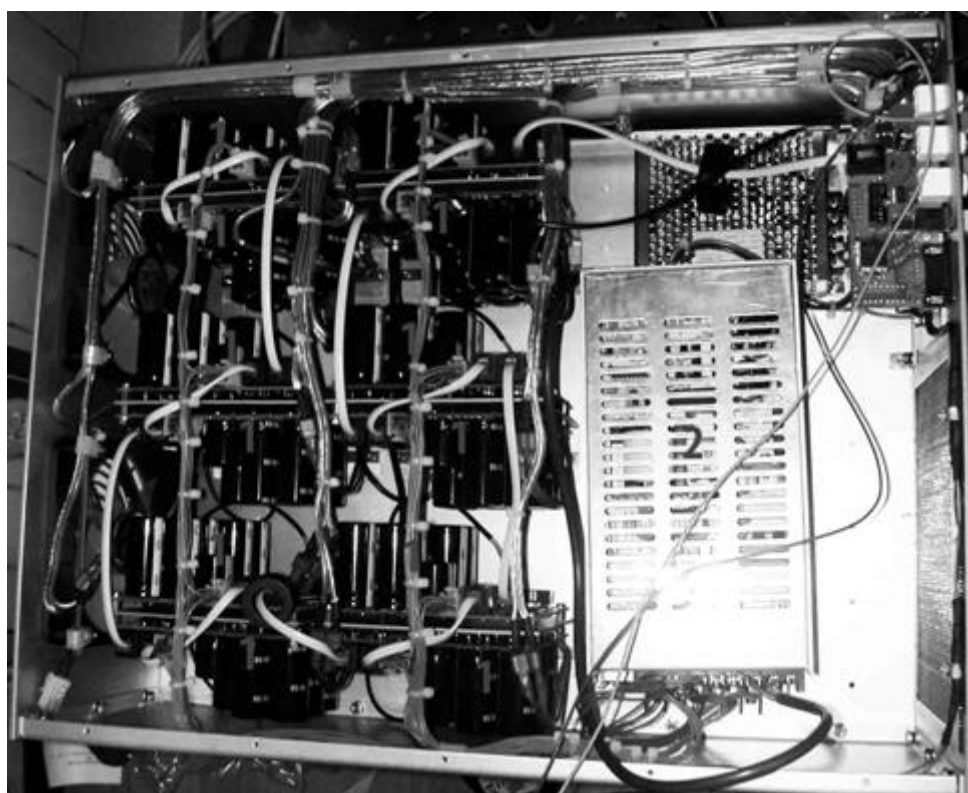


Рис. 2. Внешний вид ЛПУ. 1- платы питания матриц, 2 -первичный блок питания, 3- плата управления лазером

В ходе работы намечены пути дальнейшего

усовершенствования конструкции лазера в части улучшения его пространственно- энергетических и частотных характеристик, увеличения КПД и снижения массо-габаритных параметров. Однако, уже сегодня полученные результаты используются в ОКР по созданию не имеющего аналогов лазерного комплекса.

Авторы надеются, что представленная работа будет интересна исследователям и разработчикам, использующим лазеры данного класса.

ОСОБЕННОСТИ КРАЯ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ КРИСТАЛЛОВ ВИСМУТА И СПЛАВОВ ВИСМУТ-СУРЬМА, ЛЕГИРОВАННЫХ ДОНОРНЫМИ И АКЦЕПТОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 80-300 К

Мальцев А.С.

*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар,
Россия, asmaltsevua@yandex.ru*

Теория

Кристаллы Bi и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ – одноосные электропроводящие кристаллы. Их диэлектрическая проницаемость является тензором второго ранга с двумя независимыми компонентами $\varepsilon_{\perp}$ и $\varepsilon_{\parallel}$, соответствующими перпендикулярному и параллельному направлению электрического вектора падающей волны $\mathbf{E}$ по отношению к оптической оси кристалла C_3 [1]. Измерения спектров отражения в поляризованном ИК-излучении при $\mathbf{E} \perp C_3$ и $\mathbf{E} \parallel C_3$ (в этих случаях $\mathbf{k} \perp C_3$) позволяют независимым способом изучать оптические и связанные с ними электрофизические свойства кристаллов вдоль бинарной и тригональной оси. Если коэффициент отражения $R(\omega)$ определяется носителями заряда в точках L и T зоны Бриллюэна, то

$$\varepsilon_{\parallel} = \varepsilon_{\parallel}^{\infty} \left[1 - \omega_{pL}^2 / (\omega^2 + i\omega\tau_L^{-1}) - \omega_{pT}^2 / (\omega^2 + i\omega\tau_T^{-1}) \right], \quad (1)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{\perp}^{\infty} \left[1 - \omega_{pL}^2 / (\omega^2 + i\omega\tau_L^{-1}) - \omega_{pT}^2 / (\omega^2 + i\omega\tau_T^{-1}) \right], \quad (2)$$

где через $\omega_{pL,T}$ и $\tau_{L,T}$ обозначены соответствующие частоты плазменных колебаний и времена релаксации.

Эксперимент

Технология подготовки образцов, техника и методика эксперимента изложена в работе [2].

На рис.1,2 представлены спектры отражения образцов $\text{Bi} \langle \text{Te} \rangle$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x \langle \text{Te} \rangle$ в поляризованном излучении от плоскости, перпендикулярной плоскости скола при $T = 80$ К. Видно, что при $\mathbf{E} \perp C_3$ и $\mathbf{E} \parallel C_3$ наблюдаются два различных

минимума коэффициента отражения, т.е. спектры отражения в данной геометрии существенно анизотропны, что связано с анизотропией параметров τ , ω_p , ε^∞ . Спектры отражения всех образцов n -типа имеют общие закономерности:

1. Независимо от степени легирования теллуром частота минимума, соответствующая $E // C_3$, больше, чем для $E \perp C_3$.
2. Высокочастотные, по отношению к минимуму, участки спектров для $E \perp C_3$ приподняты по оси R выше, чем для $E // C_3$.
3. Для всех сплавов выполняется соотношение $R_{\min}^\perp > R_{\min}^\parallel$, что качественно указывает на выполнение соотношения $\varepsilon_\infty^\perp > \varepsilon_\infty^\parallel$, характерного для чистого висмута [3,4]. Кроме того, независимо от степени легирования $R_{\min}^\parallel / R_{\min}^\perp \approx \text{const}$, и $R_\infty^\parallel / R_\infty^\perp = \text{const}$, что указывает на отсутствие существенной анизотропии времени релаксации свободных носителей.

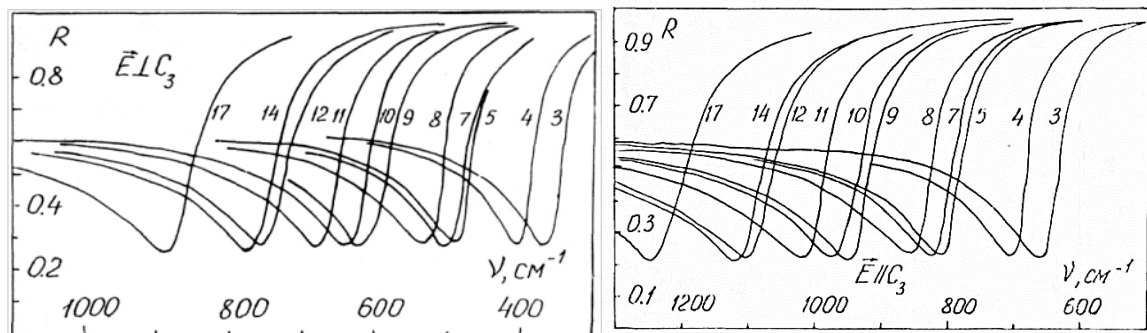


Рис.1. Спектры отражения поляризованного ИК-излучения монокристаллов $\text{Bi}\langle\text{Te}\rangle$ в геометрии $\mathbf{k} \perp C_3$ при $E \perp C_3$ и $E // C_3$ соответственно

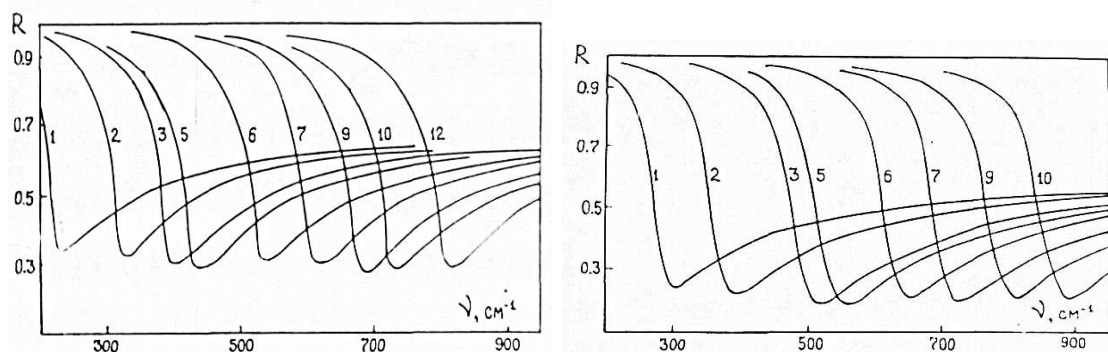


Рис. 2. Спектры отражения поляризованного ИК-излучения монокристаллов $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}\langle\text{Te}\rangle$ в тех же условиях

Легирование теллуром висмута не приводит к существенному изменению глубины $R_{\min}$ и для образцов с содержанием теллура более 0,05 ат% глубина минимумов

стабилизируется для обеих поляризаций электромагнитной волны. Поскольку $R_{\min} \approx m^* / \mu N$, где μ – подвижность носителей заряда, то при слабой зависимости $m^*(N)$ стабилизация $R_{\min}$ означает, что $\mu N \approx \text{const}$, т.е. для всех составов BiTe выполняются соотношения $(\omega_p \tau)^\square, (\omega_p \tau)^\perp \approx \text{const}$.

Изменение температуры сказывается как на изменении частот $\nu_{\min}^\square, \nu_{\min}^\perp$, соответствующих $R_{\min}$, так и на их анизотропии $A = (\nu_{\min}^\square / \nu_{\min}^\perp)^2$, причем для слаболегированных сплавов анизотропия изменяется сильнее. Добавление в висмут акцепторной примеси олова, в отличие от теллура, вызывает сложное относительное движение минимумов коэффициента отражения по частоте. Содержание олова в количестве 0,002 ат% приводит к сдвигу минимумов для обеих поляризаций в длинноволновую область и уменьшение их анизотропии по сравнению с образцами n-типа и чистым висмутом. Увеличение содержания олова до 0,02 ат% приводит к тому, что $\nu_{\min}^\square$ становится меньше, чем $\nu_{\min}^\perp$. Это явление мы назвали «инверсией минимумов». При комнатной температуре сохраняется расположение $\nu_{\min}$, характерное для сплавов BiTe. Дальнейшее увеличение концентрации олова ведет к росту анизотропии таких инвертированных минимумов. При содержании олова 0,04 ат% анизотропия плазменного отражения достигает рекордной величины, соответствующей $\Delta\lambda = 50$ мкм. При содержании Sn > 0,04 ат% $\nu_{\min}^\perp > \nu_{\min}^\square$ и при комнатной температуре. Еще большее содержание акцепторной примеси вызывает уменьшение анизотропии инвертированных минимумов, однако она остается достаточно большой.

Отличительной особенностью спектров плазменного отражения образцов, легированных оловом, является также немонотонность в зависимости положения минимумов от содержания акцепторной примеси для обеих поляризаций электромагнитной волны. В отличие от теллура, легирование акцепторными примесями приводит и к существенному росту величины $R_{\min}$, размытию минимумов в спектрах для обеих поляризаций электромагнитной волны и вызывает особенность в

виде расщепления плазменного минимума (рис.3), которая может быть объяснена влиянием межзонных переходов или неоднородным распределением примеси олова.

Нами исследовались также спектры отражения сплавов висмут-сурьма (рис.3), которые также оказались существенно анизотропными. При этом в спектральных зависимостях коэффициента отражения сплавов $(\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12})\text{Te}$ сохраняются основные закономерности в соотношениях между R_∞ , $R_{\min}$, $\nu_{\min}$ для обеих поляризаций, характерные для сплавов BiTe , но в диапазоне частот $(50-150) \text{ см}^{-1}$ поведение $R(\omega)$ отличается от чисто плазменного, что может быть объяснено вкладом фононного механизма в диэлектрическую функцию кристалла.

Выводы

1. В висмуте и сплавах висмут-сурьма имеет место значительная анизотропия ИК-спектров в области края плазменного отражения, которая определяется содержанием висмута и сурьмы, уровнем легирования донорными и акцепторными примесями, температурой.

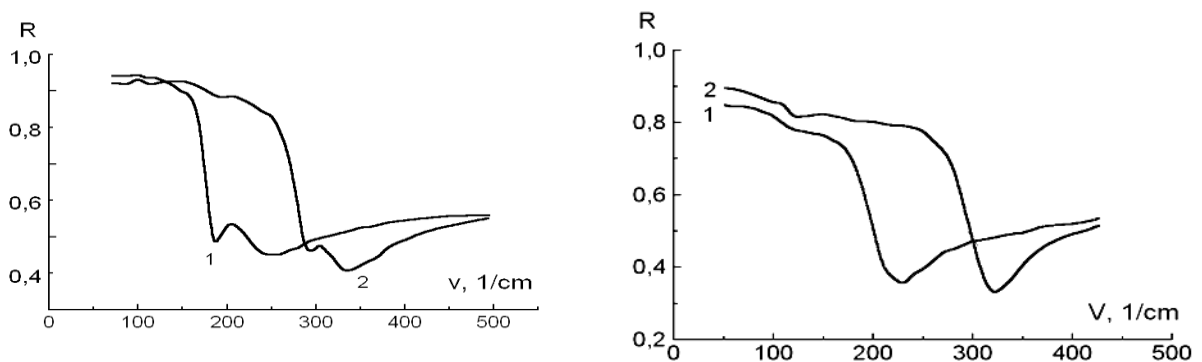


Рис.3. Спектры отражения $\text{Bi}\langle\text{Sn}_{0.05}\rangle$ и $\text{Bi}_{0.97}\text{Sb}_{0.03}\langle\text{Sn}_{0.08}\rangle$ при $T=80\text{K}$ для $\mathbf{E} \perp C_3$ (кривая 1) и $\mathbf{E} \parallel C_3$ (кривая 2)

2. Исследование анизотропии плазменного отражения в поляризованном излучении дает самостоятельную информацию об анизотропии и основных закономерностях энергетического спектра свободных носителей заряда.

3. В висмуте, легированном донорными примесями Te более 0,01 ат%, при $T=80 \text{ K}$ достигается состояние однозонности, и уровень Ферми находится только в зоне L_S - электронов. Значения частот

плазменного резонанса $\omega_p^\perp$ и $\omega_p^\parallel$ определяются только параметрами энергетического спектра свободных носителей заряда. Их зависимости от концентрации L_S -электронов в состоянии однозонности могут быть использованы для анализа закона дисперсии.

4. Спектры отражения кристаллов Bi и сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, сильно легированных акцепторными примесями Sn, имеют в области плазменного резонанса особенности, анализ которых требует дополнительных исследований.

Литература

1. Alstrom P., Nielsen H. The dielectric function of Bi based on a two-band model. J. Phys.C : Solid State Phys. 1981. 14. P.1153-1161.
2. Грабов В.М., Кудачин В.В., Мальцев А.С., Степанов Н.П. Диэлектрическая проницаемость Bi и сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, легированных донорными примесями. Известия вузов. Физика. 1990. №3. С.76-79.
3. Boile W.S., Brailsford A.D. Far Infrared Studies of Bismuth. Phys.Rev. 1960. V.120, N.6. P.1943-1949.
4. Gerlach E., Grosse P., Rautenberg M., Senske W. Dynamical Conductivity and Plasmon Excitation in Bi. Phys.St.Sol. (b). 1976. V.75, P.553-558.

Прим. ред. Значок $\square$, например, в выражении $R_\infty^\square / R_\infty^\perp = \text{const}$, по техническим причинам не удалось заменить на $\parallel$.

ПЛАЗМОН-МЕЖЗОННЫЙ РЕЗОНАНС СВОБОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ

Мальцев А.С.

*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар,
Россия, asmaltsevua@yandex.ru*

В работах [1-4] при изучении спектров плазменного отражения монокристаллов Bi , легированных акцепторной примесью Sn , наблюдается характерное поведение коэффициента отражения $R(\omega)$, названное авторами расщеплением плазменного минимума. Кроме того, при анализе спектров с помощью соотношений Крамерса-Кронига обнаружены существенные отклонения в поведении комплексной диэлектрической функции $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, и функции энергетических потерь $Z(\omega) = \varepsilon_2 / (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ от модели Друде. В работах [1, 3] было предположено, что это поведение связано с влиянием межзонных переходов в L -точке зоны Бриллюэна. При этом анализ проводился на основе квантовой теоретической модели из работы [5], разработанной в параболическом приближении валентной зоны и зоны проводимости. Однако это не совсем корректно, т.к. при малых уровнях легирования акцепторными примесями закон дисперсии носителей заряда в точке L зоны Бриллюэна Bi и сплавов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ существенно непараболический и анизотропен. Поэтому для выяснения частотной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости вещества используем классическое одноосцилляторное приближение Друде-Лорентца, отвечающему единственному межзональному переходу в предположении, что эффективные массы для валентной зоны и зоны проводимости

одинаковы [6]:
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty \cdot \omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)} + \frac{n \frac{e^2}{m^* \cdot \varepsilon_0} \cdot f_1}{(\omega_1^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_m)},$$

где n – концентрация осцилляторов, имеющих массу m^* , заряд e . Через f_1 обозначена сила осциллятора для межзонального перехода, ω_p – плазменная частота, ω_1 – частота межзонального перехода, и

γ_p, γ_m – константы затухания.

Рассмотрим ситуацию, когда ω_1 находится вблизи ω_p .

Пренебрегая затуханиями, получаем: $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - F_1 \frac{\omega_1^2}{\omega_1^2 - \omega^2}$,

где $F_1 = n f_1 e^2 / (\varepsilon_0 m^* \omega_1^2)$. Частоту продольных колебаний найдем, исходя из условия: $\varepsilon(\omega) = 0$, что дает два значения $\omega_{\Pi 1}$ и $\omega_{\Pi 2}$, вследствие чего при $\gamma_p, \gamma_m \rightarrow 0$ коэффициент отражения имеет два минимума, а действительная часть плазмон-межзонной диэлектрической функции дважды пересекает ось частот.

Сравнение экспериментальных данных с результатами расчета в рамках изложенной выше модели указывает их хорошее согласие.

Литература

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Мальцев А.С., Грабов В.М. Диэлектрическая функция и механизмы релаксации носителей заряда в электропроводящих кристаллах. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XVI Всероссийской конференции. Краснодар, 2010, с. 166-175.
5. Broerman J.G. Evidence for a Dielectric Singularity in HgSe and HgTe. Phys. Rev.B. 1970., V.2., № 6. P.1818-1821.
6. Дж. Займан. Принципы теории твердого тела. Изд. Мир, М., 1974, 472с.

МОДЕЛЬ МИГРАЦИОННО – УСКОРЕННОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ ПРИМЕСНЫМИ ИОНАМИ

Глушков Н.А.

*Научный Центр Лазерных материалов и технологий
Института Общей Физики РАН,
ул. Вавилова 38, корп. Д, 119991, ГСП-1, Москва, Россия
e-mail: innovation.gpi@gmail.com*

Тушение донорных возбуждений набором случайно расположенных акцепторов в условиях, когда параллельно с донор – акцепторными прыжками реализуются донор – донорные прыжки (миграционно – ускоренное тушение), является предметом как экспериментального, так и теоретического изучения более полувека. Построены теории, успешно описывающие перенос энергии в различных материалах, лазерных и люминесцирующих кристаллах и стеклах, рассматриваемых как бесконечная среда, в которой все позиции доноров и акцепторов равноправны [1-11].

В данной работе представлены аналитические выражения, способные описать кинетику миграционно – ускоренного тушения целиком для любой системы с произвольными базовыми параметрами (концентрациями акцепторов C_A и доноров C_D , и микропараметрами эффективности C_{DA} , C_{DD} в случае мультипольного характера взаимодействия) в рамках модели, в которой параллельно реализуются донор – акцепторные прыжки ($D \sim A$), однократные донор – донорные прыжки с последующим прыжком на акцептор ($D \sim D \sim A$) и цепочки из донор – донорных прыжков с последующим прыжком на акцептор ($D \sim D \sim D \sim A$).

Для систем с сильным акцепторным взаимодействием достаточно учесть однократные донор – донорные прыжки. Кинетика тушения первоначально возбужденного донора, заселившего i узел кристаллической решетки массивного кристалла описывается выражением

$$I_i(t) = \exp[-W_{iA}t - W_{iD}t] + \varphi_i(t), \quad (1)$$

член $\exp[-W_{iA}t - W_{iD}t]$, ($W_{iD} = \sum_k \frac{C_{DD}}{R_{ik}}$, $W_{iA} = \sum_j \frac{C_{DA}}{R_{ij}}$ при мультипольном характере взаимодействий) отвечает за донор – акцепторные и однократные донор – донорные прыжки с i донора, т.е. остальным донорам системы отводится роль акцепторов II типа в дополнение к классическим акцепторам I типа. Но, необходимо учитывать, что возбуждение после однократного донор – донорного прыжка не только остается в системе в отличие от донор – акцепторных прыжков, но и, попадая в новое акцепторное окружение, получает новую временную точку отсчета. За описание количества присутствующих в системе в момент времени t вторично возбужденных “прыжковых” доноров, образующихся за счет однократных донор – донорных прыжков с i донора, отвечает функция $\varphi_i(t)$, которая имеет вид

$$\varphi_i(t) = \int_0^t \{N_i(t_X) \cdot dt_X \cdot \langle \exp[-W_{rA}(t - t_X)] \rangle\}, \quad (2)$$

где функция прироста количества “прыжковых” доноров $N_i(t)$ в момент времени t за счет прыжков с i донора имеет вид

$$N_i(t) = \frac{d(I_i^{(A)} - I_i^{(A+D)})}{dt} = \frac{d}{dt} \exp[-W_{iA}t] - \frac{d}{dt} \exp[-W_{iA}t - W_{iD}t]$$

а $\langle \exp[-W_{rA}(t - t_X)] \rangle$ – функция классического статического тушения ансамбля доноров со случайным акцепторным окружением в момент времени $(t - t_X)$.

Кинетика тушения полного ансамбля доноров примет вид:

$$I(t) = \langle I_i(t) \rangle = \langle \exp[-W_{iA}t] \rangle \cdot \langle \exp[-W_{iD}t] \rangle + \langle \varphi_i(t) \rangle, \quad (3)$$

$$\langle \varphi_i(t) \rangle = \int_0^t \{ \langle N_i(t_X) \rangle \cdot dt_X \cdot \langle \exp[-W_{iA}(t - t_X)] \rangle \}$$

$$\langle N_i(t) \rangle = \frac{d}{dt} \langle \exp[-W_{iA}t] \rangle - \frac{d}{dt} \langle \exp[-W_{iA}t - W_{iD}t] \rangle$$

Для твердых тел с кристаллической структурой функции средних хорошо описываются функцией Голубова-Конобеева [12]:

$$I(t) = GK^{(A+D)}(t) + \int_0^{\left\{ \begin{smallmatrix} t; t \leq t^* \\ t^*; t \geq t^* \end{smallmatrix} \right\}} \left\{ \left[\frac{d}{dt_X} [GK^{(A)}(t_X) - GK^{(A+D)}(t_X)] \right] \cdot dt_X \cdot GK^{(A)}(t - t_X) \right\} \quad (4)$$

$$\langle \exp[-W_r^{(X)}t] \rangle = GK^{(X)}(t) = \exp[\sum_r \text{Ln}[1 - c_X(1 - \exp[-W_r^{(X)} \cdot t])]]$$

$$\langle \exp[-W_r^{(X)}t - W_r^{(Y)}t] \rangle = GK^{(X+Y)}(t) =$$

$$= \exp \left[\sum_r \text{Ln}[1 - c_X(1 - \exp[-W_r^{(X)} \cdot t])] + \sum_r \text{Ln}[1 - c_Y(1 - \exp[-W_r^{(Y)} \cdot t])] \right]$$

В момент времени t^* функция прироста “прыжковых” доноров $\langle N_i(t) \rangle$ изменяет знак и прирост доноров прекращается

$$\left[\frac{d}{dt_X} [GK^{(A)}(t^*)] = \frac{d}{dt_X} [GK^{(A+D)}(t^*)] \right]$$

Кинетика миграционно-ускоренного тушения, рассчитанная с помощью Ур.(4) была сопоставлена с кинетикой, полученной методом Монте-Карло моделирования (рис.1)

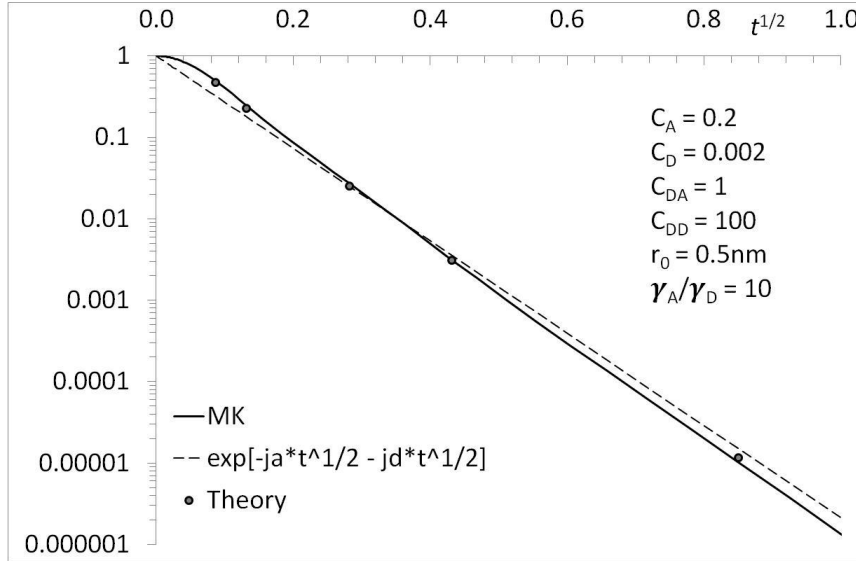


Рис. 1.

Из рис. 1 видно, что в системах с сильным акцепторным взаимодействием цепочками донор-донорных прыжков можно пренебречь. Для систем, в которых цепочки донор – донорных прыжков будут вносить заметный вклад, модель реализуемых параллельно донор – акцепторных и однократных донор – донорных прыжков преобразуется к виду рекурсивной функции от максимального количества донор – донорных прыжков, включенных в цепочки и кинетика тушения примет вид

$$I(t) = AD(t) + \int_0^{\left\{ \begin{matrix} t; t \leq t^* \\ t^*; t \geq t^* \end{matrix} \right\}} \left\{ \left[\frac{d}{dt_X} [A(t_X)] - \frac{d}{dt_X} [AD(t_X)] \right] \cdot dt_X \cdot F(t - t_X) \right\} \quad (5)$$

где $A(t) = \langle \exp[-W_{rA}t] \rangle$; $D(t) = \langle \exp[-W_{rD}t] \rangle$; $AD(t) = A(t) \cdot D(t)$;

$$F(t - t_X) = AD(t - t_X) + \int_0^{\left\{ \begin{matrix} (t-t_X); \leq t^* \\ t^*; \geq t^* \end{matrix} \right\}} \left\{ \left[\frac{d}{dt_Y} [A(t_Y)] - \frac{d}{dt_Y} [AD(t_Y)] \right] \cdot dt_Y \cdot F(t - t_X - t_Y) \right\},$$

$$F(t - t_X - t_Y) = AD(t - t_X - t_Y) +$$

$$+ \int_0^{\left\{ \begin{matrix} t-t_X-t_Y; \leq t^* \\ t^*; \geq t^* \end{matrix} \right\}} \left\{ \left[\frac{d}{dt_Z} [A(t_Z)] - \frac{d}{dt_Z} [AD(t_Z)] \right] \cdot dt_Z \cdot F(t - t_X - t_Y - t_Z) \right\} \text{ и т.д.}$$

где для последнего донор – донорного прыжка в цепочке

функция F примет вид функции статического тушения

$$F(t - t_x - t_y - t_z) = AD(t - t_x - t_y - t_z) + \int_0^{t - t_x - t_y - t_z} \left\{ \frac{d}{dt_z} [A(t_z)] - \frac{d}{dt_z} [AD(t_z)] \right\} \cdot dt_z \cdot A(t - t_x - t_y - t_z)$$

Работа поддержана РФФИ (грант № 12-02-31447 мол_a).

Литература

1. А. И. Бурштейн, “Прыжковый механизм передачи энергии”, ЖЭТФ. 62, (1972), 1695-1701.
2. Артамонова М.В., Брискина И.М., Бурштейн А.И., и др., “Изучение временного хода люминесценции ионов и оценка миграции электронного возбуждения по этим ионам в стекле”, ЖЭТФ. 62, (1972), 863-871.
3. Зусман Л.Д., “Тушение люминесценции при наличии миграции возбуждений в твердых растворах”, Оптика и спектроскопия, 1974, т36, 497-502.
4. Huber D.L. “Dynamics of incoherent transfer”, laser spectroscopy of solids, 1981, 803-811.
5. Huber D.L. “Fluorescence in the presence of traps”, Phys.Rev.B. Solis state, 1979, v20, 2307-2314.
6. Heber J., “Excitation-diffusion-limited energy transfer in solids”, Phys. Status solidi B., 1971, v48, 319-346.
7. Шехтман В.Л., “Влияние диффузии экситонов на передачу их энергии примесным центрам в кристаллах”, Оптика и спектроскопия, 1972, т33, 284-291.
8. Yokota M., Tanimoto O., “Effects of diffusion on energy transfer by resonance”, J.Phys.Soc.Jap, 1967, v22, 779-785.
9. Розман И.М., “К теории тушения флюоресценции растворов”, Оптика и спектроскопия, 1958, т4, 536-538.
10. Зусман Л.Д., “Уширение и тушение люминесценции в растворах”, автореф. Дис....канд.физ.-мат.наук Новосибирск, 1975, 16с.
11. И.А. Бондарь, А.И. Бурштейн, А.В. Крутиков, Л.П. Мезенцева, В.В. Осико, В.П. Сакун, В.А. Смирнов, И.А. Щербаков. Исследование процессов релаксации

электронного возбуждения в кристаллах при произвольных соотношениях микропараметров взаимодействия и концентраций доноров и акцепторов энергии // ЖЭТФ 81 (1) 96-114 (1981).

12. Голубов С.И., Конобеев Ю.В., “О процедуре усреднения в теории резонансного переноса энергии электронного возбуждения”, ФТТ. 1971. Т. 13.С. 3185-3190.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЗАМЕДЛЕННУЮ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЮ ТРИФЕНИЛЕНА В n-ПАРАФИНОВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ 77 К

¹Жданова Н.В., ¹Дерябин М.И., ²Гаджиалиева И.В.

¹*Северо-Кавказский федеральный университет,
Россия, 355029, Ставрополь, пр. Кулакова, 2, (8652) 94-40-71;
e-mail: m.i.deryabin@rambler.ru;*

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

В поликристаллических n-парафиновых растворах ароматических соединений могут образовываться молекулярные пары, участвующие в излучении аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) [1]. Такие пары образуются либо из молекул, внедренных в кристаллическую решетку растворителя, либо из молекул, вытесненных в межблочное пространство [2]. Спектр АЗФ пар, внедренных в кристаллическую решетку, является квазилинейчатым при 77 К. Спектр замедленной флуоресценции аннигилирующих пар, находящихся в межблочном пространстве, представлен широкими молекулярными полосами [1, 2]. Кинетика затухания АЗФ аннигилирующих пар определяется динамикой пар, в которых обе молекулы находятся в триплетном состоянии [2]. Поэтому ее характер может существенно отличаться от характера затухания фосфоресценции. Другой особенностью АЗФ вытесненных молекулярных пар является немонотонный характер зависимости ее интенсивности от температуры, обнаруженный недавно [2]. При нагревании растворов коронена в додекане и 1,12-бензперилена в ундекане от 77 К до температуры плавления растворителя наблюдались как области падения интенсивности АЗФ, так и области ее возрастания.

Увеличение интенсивности с ростом температуры объясняется ростом числа аннигилирующих пар. Для объяснения роста числа аннигилирующих пар предложен ранее неизвестный в литературе механизм поворота триплетных молекул в парах с параллельным направлением магнитных моментов в положение с

их антипараллельным направлением. С целью проверки, насколько общим для ароматических соединений в н-парафиновых матрицах является данный эффект, представляются важными исследования температурной зависимости АЗФ других соединений. В настоящей работе приведены результаты исследования температурной зависимости АЗФ аннигилирующих пар трифенилена, образованных из молекул, внедренных в кристаллическую решетку н-гептана, и пар, образованных из молекул трифенилена, вытесненных на поверхность кристалликов додекана.

В н-гептане при 77 К спектр АЗФ трифенилена (рис. 1) является квазилинейчатым. Следовательно, за ее излучение ответственны аннигилирующие пары, внедренные в кристаллическую решетку растворителя. Температурная зависимость интенсивности данного спектра имеет монотонный характер (рис. 2, кривая 1). Такой же характер зависимости имеет фосфоресценция (рис. 2, кривая 2). При изменении температуры от 77 К до температуры близкой к точке плавления растворителя 160 К, наблюдается лишь незначительное температурное тушение люминесценции обоих видов. Вблизи точки плавления растворителя интенсивность резко падает, что объясняется динамическим тушением триплетных возбуждений [2].

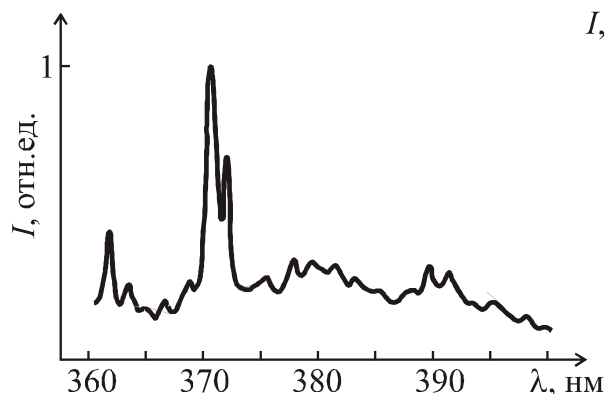


Рис. 1 Длинноволновый участок спектра замедленной флуоресценции трифенилена в н-гептане при 77 К. Насыщенный раствор

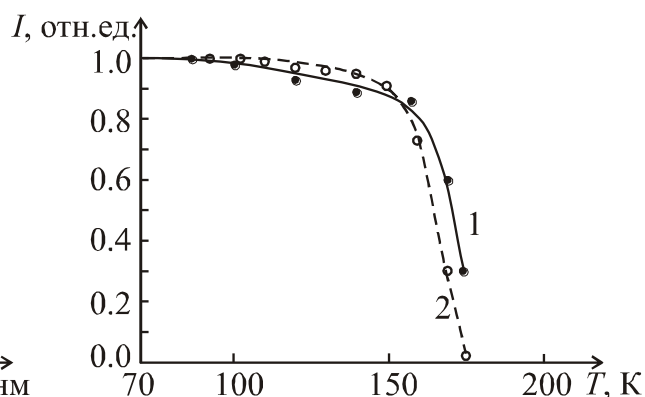


Рис. 2 Температурная зависимость интенсивности 1 – АЗФ, 2 – фосфоресценции трифенилена в обезгаженном растворе н-гептана.

Одинаковый характер температурных зависимостей интенсивностей АЗФ и флюоресценции указывает на то, что нагревание образца от 77 К до точки плавления н-гептана не оказывает заметного влияния на процесс аннигиляции триплетных возбуждений пар, внедренных в кристаллическую решетку растворителя. Этот результат подтверждает аналогичный вывод, сделанный авторами [2] для молекул 1,2-бензпирена, внедренных в кристаллическую решетку н-гексана.

При кристаллизации додекана молекулы трифенилена вытесняются из кристаллической решетки растворителя, и аннигилирующие пары образуются вне решетки. Для температурной зависимости интенсивности АЗФ этих пар наблюдается немонотонный характер (рис. 3, кривая 1). Наблюдаются как области уменьшения интенсивности с ростом температуры, так и интервалы ее увеличения. В интервале температур от 80 К до 170 К интенсивность АЗФ уменьшается в процессе роста температуры, как и интенсивность флюоресценции (рис. 3, кривая 2).

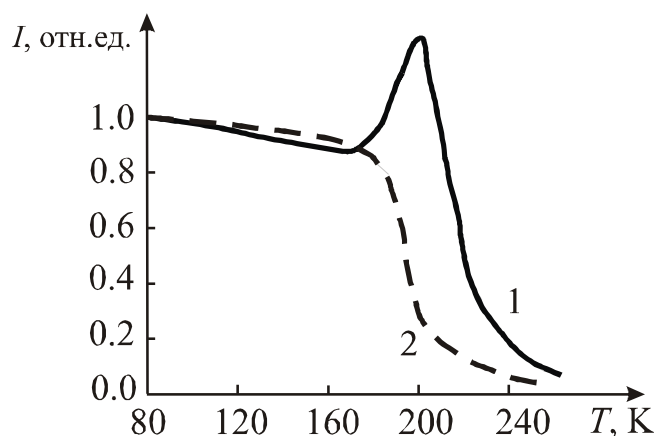


Рис. 3 Температурная зависимость интенсивности 1 – АЗФ, 2 – флюоресценции трифенилена в обезгаженном растворе додекана

В интервале температур от 170 К до 200 К рост температуры сопровождается увеличением интенсивности АЗФ, тогда как характер изменения интенсивности флюоресценции остается прежним. При дальнейшем увеличении температуры от 200 К до точки плавления растворителя наблюдается резкое падение интенсивностей как АЗФ, так и флюоресценции.

Увеличение интенсивности АЗФ с ростом температуры наблюдается только при одновременном возбуждении и нагревании образца. Это подтверждает, что рост интенсивности обусловлен взаимодействием молекул в триплетном состоянии. Поскольку кинетика затухания АЗФ трифенилена не изменяется, как и в случае других соединений [2], то данный эффект не связан с увеличением вероятности аннигиляции триплетных возбуждений пар, участвовавших в процессе ранее, а обусловлен увеличением числа таких пар. Это подтверждается и тем, что после нагревания раствора до 190 – 200 К и последующего его охлаждения до 77 К, интенсивность АЗФ трифенилена увеличивается в 1.5 – 1.7 раза в сравнении с ее интенсивностью при 77 К до нагревания образца. Эффект увеличения числа пар, участвующих в аннигиляции, хорошо объясняется механизмом, предложенным в [2].

Согласно правилу Вигнера, в аннигиляции триплетных возбуждений участвуют пары, в которых магнитные моменты взаимодействующих молекул антипараллельны, а бимолекулярная система из ароматических молекул должна иметь конфигурацию типа «сэндвич». Магнитные моменты трифенилена лежат в плоскости молекулы. При нагревании раствора для пар, у которых моменты были параллельны, и они не участвовали в аннигиляции триплетных возбуждений, происходит поворот молекул в положение с антипараллельным направлением моментов. Этот процесс энергетически выгоден для бимолекулярной системы типа «сэндвич».

Литература

1. Солодунов В. В., Гребенщиков Д. М. Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51. № 2. С. 374 – 376.
2. Жданова Н. В., Дерябин М. И., Солодунов В. В. Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55. № 2. С. 100 – 103.

О МЕХАНИЗМАХ ВЛИЯНИЯ АКЦЕПТОРА ЭНЕРГИИ НА ПАРАМЕТРЫ ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ДОНОРА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

¹ Сураева Е.Ю., ¹ Дерябин М.И., ² Гаджиалиева И.В.

¹ Северо-Кавказский Федеральный Университет, Россия, 355009,
Ставрополь, ул. Пушкина, 1, (8652) 75-35-70, e-mail:
m.i.deryabin@rambler.ru

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

Важную роль в трансформации энергии триплетных возбуждений в органических средах играет межмолекулярный перенос энергии по обменно-резонансному механизму [1]. К настоящему времени накоплен и обобщен большой экспериментальный и теоретический материал по данной проблеме, из которого следует, что не все экспериментально наблюдаемые закономерности удается объяснить в рамках существующих теорий. В частности, непонятно, почему во многих случаях при добавлении акцептора в раствор, интенсивность флуоресценции донора триплетных возбуждений уменьшается в большее число раз, чем время ее затухания [2]. В настоящей работе показано, что причинами сильного падения интенсивности флуоресценции донора при незначительном сокращении времени ее затухания могут быть тушение синглетных возбуждений донора молекулами акцептора в триплетном состоянии и эффект внутреннего фильтра за счет поглощения возбуждающего света акцептором.

Относительное изменение времени затухания флуоресценции донора в присутствии акцептора равно

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \frac{k_n}{k_T}, \quad (1)$$

где $\tau_0 = \frac{1}{k_T}$ и $\tau = \frac{1}{k_T + k_n}$ – времена затухания флуоресценции донора в отсутствие и в присутствии акцептора; k_n и k_T – константы скоростей передачи триплетных возбуждений

акцептору и их внутримолекулярной дезактивации соответственно.

Из уравнений баланса для стационарного режима, составленных в предположении, что добавление молекул акцептора в растворе увеличивает только вероятность дезактивации триплетных возбуждений донора за счет передачи энергии акцептору и не влияет на вероятности других процессов следует

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_n}{k_T} \cdot \frac{k_T(k_0 + k_1 + k_2)}{k_T(k_0 + k_1 + k_2) + k_0k_2}. \quad (2)$$

Здесь k_0 , k_1 и k_2 – константы скоростей переходов из основного в возбужденное синглетное состояние, из возбужденного синглетного в основное состояние и из возбужденного синглетного в триплетное состояние соответственно.

Так как $k_T(k_0 + k_1 + k_2) < k_T(k_0 + k_1 + k_2) + k_0k_2$, то из сравнения (1) и (2) следует

$$\frac{\tau_0}{\tau} > \frac{I_0}{I}. \quad (3)$$

Если спектр излучения флуоресценции донора энергии триплетных возбуждений перекрывается спектром триплет-триплетного поглощения акцептора, то возможна передача энергии синглетных возбуждений донора молекулам акцептора в триплетном состоянии по индуктивно-резонансному механизму, поскольку силы осцилляторов синглет-синглетного перехода в доноре и триплет-триплетного перехода в акцепторе велики. Данный процесс уменьшает интенсивность фосфоресценции донора и не влияет на время ее затухания. Поэтому при наличии тушения синглетных возбуждений донора молекулами акцептора в триплетном состоянии относительное изменение времени затухания его фосфоресценции будет выражаться формулой (1), а относительное изменение интенсивности следующим равенством

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \frac{k_n}{k_T} \cdot \frac{k_T(k_0 + k_1 + k_2) + \Delta k_1 k_T (k_n + k_T) / k_n}{k_T(k_0 + k_1 + k_2) + k_0k_2}, \quad (4)$$

где Δk_1 – константа скорости дезактивации синглетных возбуждений донора в результате передачи энергии молекулам

акцептора в триплетном состоянии. Из (4) следует: при $\frac{\Delta k_1(k_n + k_T)}{k_n} < \frac{k_0 k_2}{k_T}$ значение $\frac{I_0}{I} < \frac{\tau_0}{\tau}$; если $\frac{\Delta k_1(k_n + k_T)}{k_n} = \frac{k_0 k_2}{k_T}$, то $\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau}$, когда $\frac{\Delta k_1(k_n + k_T)}{k_n} > \frac{k_0 k_2}{k_T}$, получаем $\frac{I_0}{I} > \frac{\tau_0}{\tau}$.

Другим процессом, приводящим к падению интенсивности фосфоресценции донора и не влияющим на время ее затухания, может быть поглощение возбуждающего донор излучения молекулами акцептора. Вследствие этого величина k_0 будет различна для молекул донора в присутствии и в отсутствие молекул акцептора в растворе и выражение для соотношения интенсивностей имеет вид

$$\frac{I_0}{I} = \frac{k_0}{k'_0} \left[1 + \frac{k_n}{k_T} \cdot \frac{k_T(k_1 + k_2)}{k_T(k_1 + k_2) + k_0 k_2} \right], \quad (5)$$

где k'_0 – константа скорости перехода молекул донора из основного в возбужденное синглетное состояние в присутствии акцептора. Поскольку $k'_0 < k_0$, то начиная с некоторого значения $\frac{k_0}{k'_0}$, падение интенсивности фосфоресценции донора будет опережать относительное изменение времени ее затухания. Из сравнения (5) и (4) следует, что это значение равно

$$\frac{k_0}{k'_0} = \frac{(k_1 + k_2)(k_T + k_n)^2 + k_0 k_2(k_T + k_n)}{k_T^2(k_1 + k_2) + k_T k_0 k_2}. \quad (6)$$

Таким образом, если левая часть равенства (6) меньше правой, то эффект внутреннего фильтра, обусловленный поглощением возбуждающего излучения акцептором не может приводить к опережению падения интенсивности фосфоресценции донора в сравнении с изменением ее времени затухания. Если же левая часть равенства (6) больше правой, то эффект внутреннего фильтра приводит к опережению падения интенсивности фосфоресценции донора в сравнении с изменением времени ее затухания при добавлении молекул акцептора в раствор.

Проверка предлагаемых механизмов влияния акцептора на

параметры флюоресценции донора энергии была проведена для пары фенантрена (донор) – нафталин (акцептор) в стеклообразном толуоле при 77 К. Длинноволновый участок спектра флюоресценции фенантрена перекрывается спектром Т-Т поглощения нафталина, что делает возможным тушение его синглетных возбуждений молекулами нафталина в триплетном состоянии. Концентрация фенантрена была $C_\phi = 10^{-3}$ моль/л. В таблице приведены значения относительной интенсивности I/I_0 и времени затухания τ/τ_0 флюоресценции фенантрена при различных концентрациях нафталина в растворе.

$C_n, \text{ моль/л}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4
I/I_0	1	0,36	0,13	0,046	0,016
τ/τ_0	1	0,87	0,74	0,62	0,54

Как видно из таблицы, падение интенсивности флюоресценции существенно опережает изменение времени ее затухания. Если это связано с тушением синглетных возбуждений по индуктивно-резонансному механизму, то должно выполняться соотношение

$$\left(\frac{I_0}{I'} - 1\right) = \left(\frac{R_0}{R}\right)^6. \quad (7)$$

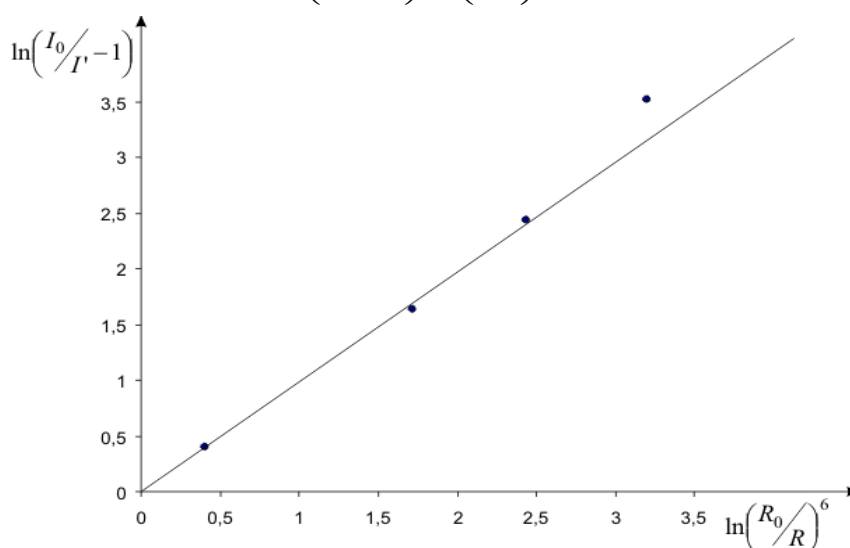


Рис.

На рисунке представлен график зависимости относительной интенсивности флуоресценции от расстояния в логарифмическом масштабе. Здесь I' – интенсивность флуоресценции фенантрена, вычисленная с учетом тушения только синглетных состояний. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, представляющую зависимость (7). Отклонение последней точки, по-видимому, связано с наличием эффекта внутреннего фильтра при высоких концентрациях нафталина в растворе.

Литература

1. Багнич С.А. // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42 – № 10. – С. 1729–1756.
2. Авдеев А.В., Ерина М.В., Куликова О.И. // Журн. прикл. спектр. – 2006. – Т. 73. – № 4. – С. 554–556.

О ВЛИЯНИИ ТЕПЛОВОГО ПОЛЯ НА ГИДРОДИНАМИКУ РАСПЛАВА ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ОКСИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЧОХРАЛЬСКОГО

Лебедев А.В.

*Кубанский государственный университет, 350040, Россия, г. Краснодар,
Ставропольская, 157, e-mail: avlbdiv@gmail.com*

При выращивании монокристаллов из расплава одной из основных проблем является их оптическая неоднородность в радиальном направлении, связанная с искривленностью границы раздела кристалл-расплав. Форму последней определяют изотермы расплава, формируемые процессами теплообмена в ростовой системе. Известно [1], что в оксидных расплавах основным механизмом теплопередачи является конвекция, вызываемая с одной стороны силами тяжести и поверхностного натяжения в связи с наличием осевого и радиального градиентов температуры (естественная конвекция), с другой, применительно к методу Чохральского, – центробежной силой, связанной с вращением растущего кристалла. Установлено [2], что потоки естественной конвекции формируют выпуклый в сторону расплава фронт кристаллизации, приводящий к образованию «центрального дефекта» в растущем кристалле. Вращение кристалла снижает этот эффект, и существует критическая скорость вращения, при которой наблюдается инверсия формы фронта кристаллизации с выпуклой на вогнутую. Традиционно, поиск оптимальных условий выращивания сводится к нахождению данной критической скорости, при которой форма фронта максимально приближена к плоской. Величина критической скорости вращения для данного выращиваемого материала зависит от ряда параметров, влияющих на скорость конвекции, наиболее значимые из которых: диаметры кристалла и тигля, высота расплава, радиальный температурный градиент в расплаве [1]. Последний зависит, в частности, от температурного поля, формируемого над расплавом конфигурацией тепловых экранов и теплоизоляцией ростовой системы. Так, при

выращивании монокристаллов вольфрамата бария обнаружена зависимость формы фронта кристаллизации от положения и размеров металлического теплового экрана, расположенного над тиглем [3], а так же от мощности, подводимой к системе дополнительным верхним нагревателем [4].

В данной работе, на основе упрощенной численной модели, установлен характер влияния соотношения тепловых мощностей, подводимых к боковой и верхней поверхностям расплава от стенки тигля и теплового экрана, соответственно, на гидродинамику расплава и форму фронта кристаллизации.

Поля скорости и температуры рассчитывались путем совместного решения уравнений сохранения

массы

$$\nabla \cdot (\bar{\rho} \mathbf{u}) = 0 \quad (1),$$

импульса

$$\nabla \cdot (\bar{\rho} \mathbf{u} \mathbf{u}) = \nabla \cdot (\mu \nabla \mathbf{u}) - \nabla p - \frac{\rho \mathbf{g}}{1 + \beta T} \quad (2),$$

и энергии

$$\bar{\rho} \bar{C}_p \mathbf{u} \nabla T = \nabla \cdot (\bar{k} \nabla T) \quad (3),$$

где ρ - плотность, $\mathbf{u}$ - скорость, μ - динамическая вязкость, p - давление, β - коэффициент объемного термического расширения, T - температура, $\mathbf{g}$ - ускорение свободного падения, C_p - теплоемкость, k - коэффициент теплопроводности. Были приняты следующие допущения: процесс стационарен; система имеет осевую симметрию; течение ламинарно; расплав непрозрачен; кристалл идеально прозрачен; отсутствует теплоотвод с поверхности расплава через газовую фазу и держатель кристалла. Таким образом, рассматривался только лучистый теплообмен расплава с окружающей средой и прозрачный кристалл был представлен своей нижней границей, контактирующей с расплавом. Сказанное справедливо в нулевом приближении для большинства оксидных материалов с температурами плавления 1000°C и выше, когда большая часть энергии теплового излучения попадает в спектральный диапазон оптической прозрачности кристалла и лучистый теплообмен оказывается основным механизмом теплообмена между деталями системы, не контактирующими между собой. На рис. 1 показана

вычислительная область с конечноэлементной сеткой и граничными условиями, где $\mathbf{n}$ – единичный вектор внешней нормали к поверхности, u_ϕ – угловая компонента скорости, ω – угловая скорость вращения кристалла, r – радиальная координата, q_c и q_a удельные поверхностные мощности, подводимые к боковой и верхней поверхностям расплава, соответственно, ε – поверхностная излучательная способность, σ – константа Стефана-Больцмана и T_{amb} – температура окружающей среды. Константы, использованные при расчете, приведены в табл. 1. Физические параметры расплава были получены путем усреднения данных, известных для оксидных расплавов из литературы.

Таблица 1

Физические константы, использованные в численной модели

Свойство	Символ	Значение
Плотность	ρ	5000 Кг/м ³
Вязкость	μ	5×10^{-2} Кг/(м·с)
Коэффициент объемного расширения	β	2×10^{-5} К ⁻¹
Теплоемкость	C_p	600 Дж/(Кг·К)
Теплопроводность	k	5 Вт/(м·К)
Излучательная способность	ε	0.4
Температура окружающей среды	T_{amb}	400 К
Радиус кристалла	r_c	1.5 см
Радиус тигля	R	3.6 см

Форма фронта кристаллизации оценивалась по изотерме, берущей начало из точки на поверхности расплава и соответствующей диаметру кристалла. В данной точке поддерживалась условная температура плавления (1773К), посредством варьирования величины q_a для заданного значения q_c . Это позволило установить условие постоянства диаметра кристалла для различных соотношений q_a/q_c . Изотермы характеризовались параметром h/d , представляющим отношение их глубины на оси симметрии к диаметру кристалла. Вращение кристалла и свободная конвекция характеризовались общепринятыми безразмерными числами $Re = \omega r_c^2 / \nu$ и $Gr = g \beta \Delta T R^3 / \nu^2$, соответственно, где r_c и R – радиусы кристалла и тигля, ΔT – разница между максимальной температурой на

диаметре тигля и температурой плавления и $\nu = \mu/\rho$ – кинематическая вязкость. Отношение q_a/q_c варьировалось в диапазоне 0.15- 1 и вращательное число Re – в диапазоне 0-95.

В результате моделирования, было обнаружено, что увеличение отношения q_a/q_c , вызывает эффект, сходный с наблюдаемым при увеличении скорости вращения кристалла [2]. В связи с падением градиентов температуры, интенсивность естественной конвекции снижается, и вклад вынужденной конвекции, связанной с вращением, становится более значимым.

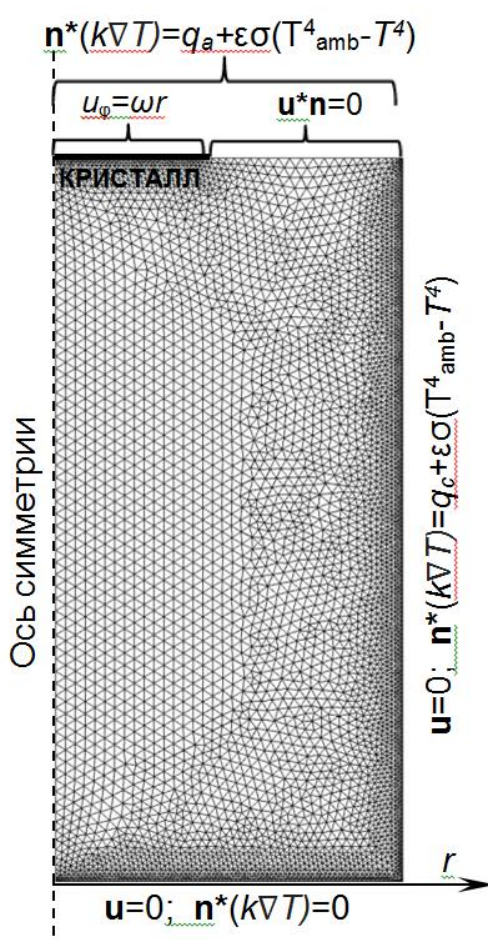


Рис.1. Вычислительная область с конечно-элементной сеткой и граничными условиями

На рис. 2, при увеличении q_a/q_c можно наблюдать разрастание конвективной ячейки под кристаллом, что вызывает уменьшение выпуклости изотермы плавления, а следовательно и фронта кристаллизации. Рис. 3 демонстрирует характер изменения чисел Gr и параметров h/d в зависимости от

соотношений q_a/q_c при различных скоростях вращения кристалла. Видно, что с увеличением q_a/q_c число Gr монотонно снижается. Зависимости $Gr(q_a/q_c)$ состоят из двух практически линейных участков с перегибами вблизи точек инверсии изотерм плавления - $h/d=0$. Наклоны этих участков не зависят от скорости вращения, и, таким образом, изменение числа Gr связано только с количеством тепла q_a , подводимым к поверхности расплава.



Рис.2. Изотермы и конвективные линии тока по левую и правую сторону от оси симметрии, соответственно, при различных соотношениях q_a/q_c . Разность температур между соседними изотермами составляет 15 К. Зачерненные области представляют изотермы плавления

Для заданной скорости вращения обнаружена величина $Gr \sim Re^3$, в окрестности которой берет начало участок лавинообразного уменьшения h/d . Анализ поля скоростей показал связь данного эффекта с изменением знака интеграла радиальной компоненты скорости под вращающейся границей кристалла на положительный, что вызывает изменение радиального направления переноса тепла конвективными потоками под кристаллом. С уменьшением скорости вращения кристалла точка инверсии смещается в сторону больших q_a/q_c и асимптотически стремится к $q_a/q_c=1$, когда происходит смена направлений радиального и осевого температурных градиентов. В реальной ростовой системе при критически малых температурных градиентах вблизи фронта кристаллизации возникает крайне нежелательный эффект концентрационного переохлаждения, связанный с накоплением примесей под фронтом. Ввиду этого, ситуации чрезмерно низких скоростей вращения и высоких

отношений q_a/q_c , демонстрирующие инверсию изотерм и возможность достижения плоского фронта кристаллизации в рассматриваемой модели, могут оказаться практически неприменимы. Однако можно видеть, что существует диапазон скоростей вращения, в котором варьирование количества тепла, подводимого к поверхности расплава с использованием, например, активного теплового экрана, представляет дополнительную возможность контроля формы фронта кристаллизации, что одновременно позволяет учесть дополнительные факторы, влияющие на рост, такие как распределение температуры вдоль растущего кристалла или нежелательный перегрев расплава, и, в конечном итоге, сформировать требуемое температурное поле во всей ростовой системе.

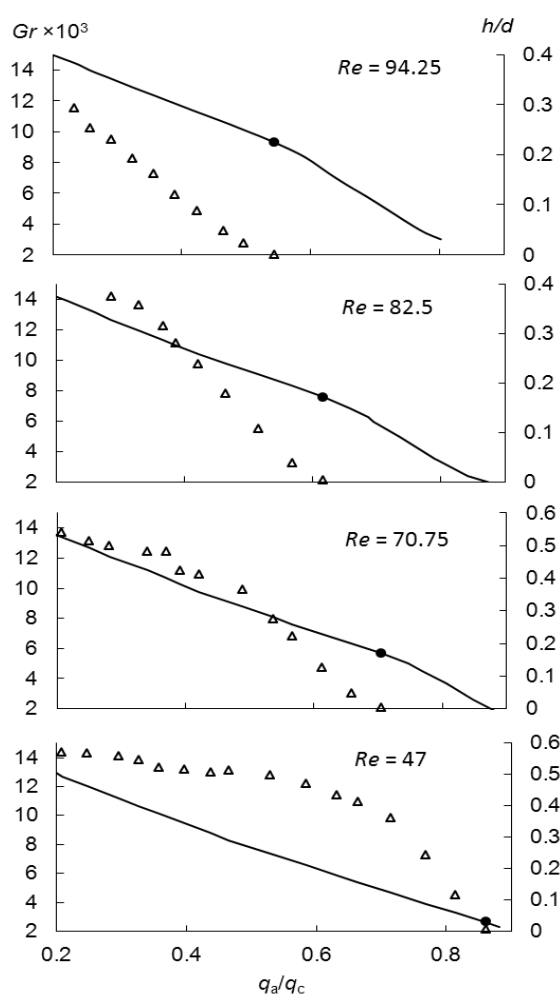


Рис.3. Числа Gr (линии) и параметры h/d (треугольники) как функции q_a/q_c при различных вращательных числах Re . Черные точки показывают значение Gr при котором наблюдается инверсия формы изотерм плавления

Литература

1. D.T.J. Hurle. Convective transport in melt growth systems// J. Crystal Growth. 1983. Vol. 65. P. 124-132.
2. Akira Hayashi, Masaki Kobayashi, Chengjun Jing, Takao Tsukada, Mitsunori Hozawa. Numerical simulation of the Czochralski growth process of oxide crystals with a relatively thin optical thickness// Int. J. Heat and Mass Transfer. 2004. Vol. 47. P. 5501–5509.
3. Ivleva L.I., Voronina I.S., Lykov P.A., Berezovskaya L.Yu., Osiko V.V. Growth of optically homogeneous BaWO₄ single crystals for Raman lasers// J. Crystal Growth. 2007. Vol. 304. P. 108-113.
4. Исаев В.А., Игнатьев Б.В., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Аванесов С.А. Теплофизические особенности роста крупных монокристаллов вольфрамата бария для ВКР-преобразования лазерного излучения// Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2012. №2. С. 27-33.

ТЕРМООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В АЛМАЗНОЙ ПЛАСТИНЕ, ОБЛУЧАЕМОЙ МОЩНЫМ ВОЛОКОННЫМ ЛАЗЕРОМ

Рогалин В.Е.¹, Ашкинази Е.Е.², Попович А.Ф.², Ральченко В.Г.², Конов В.И.², Каменев В.Г.¹, Аранчий С.М.¹, М.В. Рузин³, Успенский С.А.⁴

¹ ФГУП «НПО Астрофизика», 125424, Москва, Волоколамское ш., д. 95
e-mail: v-rogalin@mail.ru

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38

³ ООО «Ламет», 125424, Москва, Волоколамское ш., д. 112

⁴ Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409 Москва, Каширское шоссе, д.31

Лазерный луч не должен искажаться при прохождении через оптический элемент. В щелевых CO₂ – лазерах алмазное окно диаметром 32 мм выдерживает лучевую нагрузку с плотностью мощности около 100 Вт/мм² [1]. Возможности поликристаллического алмаза (ПА), как оптического материала для мощных твердотельных лазеров ближнего ИК диапазона, исследованы недостаточно подробно. Поскольку коэффициент поглощения (β) ПА на длине волны 1,06 мкм (для монокристаллов $\beta = 0.003-0.03 \text{ см}^{-1}$) [2] в несколько раз ниже, чем для $\lambda=10,6$ мкм (для ПА $\geq 0.03 \text{ см}^{-1}$), то, на наш взгляд, открываются перспективы применения алмазной оптики и для твердотельных лазеров.

Мы исследовали особенности поведения пластины ПА (диаметром 25 мм, толщиной 1,3 мм) в луче непрерывного иттербиевого лазера ($\lambda=1,07$ мкм, мощность 10 кВт) фирмы НТО «ИРЭ – Полюс». Этот лазер имеет стабильную, регулируемую мощность и распределение в пятне, близкое к Гауссовскому.

Диск ПА выращивался в смесях метан-водород на СВЧ-плазмохимическом реакторе УПСА-100 [3]. После удаления кремниевой подложки алмазные диски полировали в две стадии. Сначала шлифовали свободным абразивом на станке ЗПД-320, снижая среднюю шероховатость R_a с 25 мкм до 50 нм [3], затем полировали на чугунном диске, шаржированном алмазным

порошком АС-4 зернистостью 28/14 мкм, достигая финишной шероховатости $R_a < 10$ нм. Теплопроводность образцов, измеренная при комнатной температуре лазерным флэш-методом [4], составила $k = 1970 \pm 160$ Вт/мК. Эксперимент позволил оценить границы применимости алмазной оптики в мощных неодимовых лазерах.

Окно закреплялось в водоохлаждаемую медную оправу для отвода поглощенного тепла с торцов диска ПА. Излучение фокусировалось объективом с фокусным расстоянием $f=200$ мм на окно из ПА. В первой серии экспериментов диаметр пятна на пластине ПА составлял 4 мм, во второй $\sim 0,4$ мм. По технологии ООО «Ламет» [5] регистрировалось качество пучка (распределение излучения), прошедшего через окно. Расфокусированное излучение выводилось на диффузный экран из дюралюминия и регистрировалось специально разработанной цифровой видеокамерой с ПЗС матрицей, данные с которой фиксировались высокоскоростным цифровым регистратором РИЦ-822. Полученная информация обрабатывалась и использовалась для построения 3D-распределения интенсивности прошедшего (отражённого) излучения.

Тепловое поле в ПА регистрировалось тепловизором VarioCam. Вода прокачивалась через оправу со скоростью 0,02 л/с. Температура на входе и выходе оправы регистрировалась термодатчиками HEL-700. Характерное время разогрева и охлаждения диска составляло 5-7 с.

Установлено, что алмазное окно при торцевом теплосъеме проточной водой способно эффективно диссипировать поглощенную мощность лазерного излучения порядка $P_{\text{полгл.}} \sim 0,5$ кВт, сохраняя приемлемую температуру, причём это происходит, как в сравнительно больших пятнах (4 мм), так и в малых пятнах (0,4 мм). При лазерном пятне диаметром 4 мм окно выдержало мощность 10 кВт. Показано, что уникальные свойства поликристаллического алмаза позволяют считать этот материал весьма перспективным для применения в неодимовых мощных лазерах.

Литература

1. Pickles C.S.J., Madgwick T.D., Sussmann R.S., Wort C.J.H. Optical performance of chemically vapour-deposited diamond at infrared wavelengths. *Diamond and Related Materials*, 2000, V.9, p. 916-920.
2. Turri G., Chen Y., Bass M., Orchard D., Butler J.E., Magana S., Feygelson T., Thiel D., Fourspring K., Pentony J., Hawkins S., Baronowski M., Dewees R.V., Seltzer M.D., Guenthner A., Harris D.C., Stickley C.M. Optical absorption, depolarization, and scatter of epitaxial single-crystal chemical-vapor deposited diamond at 1.064 μm , *Optical Engineering*, 2007, V. 46, No.6, art. 064002.
3. Ральченко В.Г., Савельев А.В., Попович А.Ф., Власов И.И., Воронина С.В., Ашкинази Е.Е. Двухслойные теплоотводящие диэлектрические подложки алмаз-нитрид алюминия. *Микроэлектроника*, 2006, Т.35, №4, с. 243-248.
4. Ивакин Е.В., Суходолов А.В., Ральченко В.Г., Власов А.В., Хомич А.В., Измерение теплопроводности поликристаллического CVD алмаза методом импульсных динамических решеток. *Квант. электрон.*, 2002, Т.32, №4, с. 367-372.
5. Рогалин В.Е., Ашкинази Е.Е., Попович А.Ф., Ральченко В.Г., Конов В.И., Аранчий С.М., Рузин М.В., Успенский С.А. Стойкость алмазной оптики в луче мощного волоконного лазера.. "Материалы электронной техники" №3, (2011), с. 41-44.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Benedek G.	155	Каменев В. Г.	262
Hizhnyakov V.	155	Клименко В.А.	192
Аветисян Ю.А.	215,223	Климин С.А.	150
Аранчий С.М.	262	Клиневский А.В.	192
Артёмов М.Ю.	3,18	Коваленко М.С.	58
Асатрян Г.Р.	7,13,31,35	Колеров А.Н.	52
Асеев В.А.	180	Компанеец В.В.	203
Ашкинази Е.Е.	262	Конов В.И.	262
Блинов А.В.	157	Копылов Ю. Л.	129
Богатов Н.М.	58,65	Котелянский И.М.	129
Болдырев К.Н.	123,139	Кравченко В. Б.	129
Борик М.А.	125	Крамущенко Д.Д.	31,35
Брюханов В.В.	175	Крандиевский С.О.	157
Важенин В.А.	3,7,13,18	Круглова М.Н.	162
Вакалов Д.С.	157	Крымский М.И	231
Васильева И.А.	203	Кузнецов С.В.	123
Воронов В.В.	123	Кузьмичева Г.М.	182
Гаджиалиева И.В.	246,250	Кулебякин А.В.	125
Гарибин Е.А.	162	Куликов О.Н.	82,89
Глушков Н.А.	241	Лебедев А.В.	137,192,255
Гомзин Ю.В.	35	Леонюк Н.И.	139
Грабов В.М.	94	Ли Л.Е.	48
Григорьян Л.Р.	82,89	Лис Д.А.	182
Гук А.С.	56	Ломонова Е.Е.	125
Дерябин М.И.	246,250	Лузанов В.А.	129
Дронов В.М.	35	Лундин В.В.	111
Дудникова В.Б.	134	Луценко Е.В.	73
Евстигнеев В.Л.	56,137,186,231	Ляпин А.А.	162
Еремин А.В.	182	Мальцев А.С.	94,104,234,239
Жариков Е.В.	134,182	Мальцев В.В.	139
Жданова Н. В.	246	Маякова М.Н.	123
Заварин Е.Е.	111	Мигачев С.А.	40
Зайцева О.Н.	134	Митин К.В.	137
Здоровец М.В.	198	Михнев Л.В.	157
Иванов А.В.	186	Надолинный В.А.	23,44
Иванов С.А.	180	Николаев А.Е.	111
Ивачев А.Н.	3	Никоноров Н.В.	180
Игнатъев А.И.	180	Нищев К.Н.	168
Игнатъев Б.В.	190	Осико В.В.	125
Исаев В.А.	137,192	Павлюк А.А.	44

Панов А.А.	168	Чередниченко А.Г.	118
Петрова О.Б.	118	Чукалина Е.П.	143,15
Петрухин Г.Д.	188	Шакуров Г.С.	40
Плаутский П.Г.	137,192	Шестаков А.А.	231
Попова Е.А.	139	Шестаков А.В.	231
Попова М.Н.	139	Шипилов Ю.А.	231
Попович А.Ф.	262	Шукшин В.Е.	118
Потапов А.П.	3,7,13,18	Щебетова Н.И.	137
Пухов К.К.	207	Щукина В.Е.	118
Пыненков А.А.	168	Юрьева О.П.	23
Ральченко В.Г.	262	Яблонский Г.П.	73
Рахманова М.И.	23	Якунин А.Н.	223
Рогалин В.Е.	262	Ясная М.А.	157
Рузин М.В.	262		
Рыбаков В.Б.	182		
Рябочкина П.А.	31,162		
Рядун А.А.	44		
Сахаров А.В.	111		
Сахаров Н.С.	162		
Сахно М.А.	82,89		
Скачков А.Ф.	116		
Слежкин В.А.	175		
Соболев А. Т.	129		
Субботин К.А.	134,182		
Сураева Е.Ю.	250		
Талалаев М.А.	56		
Тарасов В.Ф.	134		
Тихомирова Н.С.	175		
Тормозов А.М.	137,231		
Третьяк Д.Н.	227		
Трифонов Е.Д.	215		
Тумаев Е.Н.	227		
Тучин В.В.	223		
Усов С.О.	111		
Успенский С.А.	262		
Уткина М.В.	186		
Ушаков С.Н.	31,162		
Федоров П.П.	123,162		
Фирстов С.В.	168		
Фокин А.В.	18		
Храмцов В.А.	31		
Цацульников А.Ф.	111		

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ
КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XVIII Всероссийской конференции
КРАСНОДАР, 16 – 22 сентября 2012 г.

Научный редактор – В.А. Исаев

Публикуется в авторской редакции
