МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» НОЦ «Технологии материалов квантовой и оптической Электроники»

МАТЕРИАЛЫ XVII ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ «ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД»

КРАСНОДАР, 18 – 24 сентября 2011 года

Краснодар 2011

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 Всероссийской конференции. Краснодар, 2011. 268 с. 100 экз.

Настоящее издание содержит материалы XVII Всероссийской «Оптика конференции 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», 2011

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ СИСТЕМЫ НИТРАТ ЛИТИЯ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОН

И.Р.Ахмедов, А.Р.Алиев, М.Г.Какагасанов, М.М.Гафуров, М.Б.Атаев, К.Ш.Рабаданов

Институт физики им. Х. И. Амирханова Дагестанского НЦ РАН Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского НЦ РАН Россия, 367003, Махачкала, ул. Ярагского, 94. isaakhmedov@rambler.ru

последние годы достигнуты успехи в исследованиях В динамики, молекулярно-релаксационных строения, ионной процессов, межчастичных взаимодействий в ионных растворах, расплавах и стеклах. В частности, показано [1-6], что ионная жидкость содержит кинетические единицы различной природы: индивидуальные ионы, ионные пары, более сложные ИОН ассоциированные комплексы (ИАК). При этом структура ионной системы подвержена влиянию температуры, электрического поля. Свойствами ионных систем можно управлять введением в инородной фазы [1-6]. В частиц последнее время них исследуются соль-сольватные электролиты, перспективные для высокотемпературных литиевых химических источников тока. сольватная оболочка При ЭТОМ молекул растворителя препятствует образованию ионных пар или ИАК в расплаве, что способствует улучшения ион проводящих свойств электролитов.

работе представлены В настоящей результаты спектроскопических исследований бинарной соль-сольватной системы нитрат лития – диметилсульфон LiNO₃ – (CH₃)₂SO₂ (НЛ – ДМС), которые проводились с целью изучения их структурнодинамических свойств на молекулярном уровне. ДМС (Aldrich, ≥98%) перекристаллизовывали из бидистиллята и сублимировали Полноту вакууме температуре 90 °C. при очистки В контролировали по температуре плавления. Нитрат лития (Fluka, 99,0 %) дважды перекристаллизовывали из бидистиллята и превращали в безводную соль путем нагрева в вакууме. Далее безводную соль высушивали в вакууме при 150°С не менее 24 часов.

Изучены спектры комбинационного рассеяния (КР) и инфракрасного (ИК) поглощения индивидуальных и бинарных систем 15% НЛ + 85% ДМС и 30% НЛ + 70% ДМС в интервале температур 300 – 600 К, охватывающем твердую фазу и расплав. Измерения спектров КР проводились на конфокальном КР микроскопе SENTERRA и на спектрометре ДФС-24. Спектры ИК поглощения снимались на ИК-Фурье спектрометре VERTEX-70.

Спектры КР изученных систем при комнатной температуре представлены на рис. 1. Изолированный NO₃⁻ (точечная характеризуется следующим симметрия D_{3h}) набором внутримолекулярных колебаний: $\Gamma = A_1' + A_2'' + 2E$, из которых в KP активны колебания типа A'_1 , E, а в ИК спектре – A''_2 , E. Анализ спектров КР и ИК поглощения индивидуальных и бинарных систем НЛ – ДМС в области частот, отвечающих внутренним колебаниям NO₃⁻, показывает, что локальная симметрия NO₃⁻ в твердой фазе изученных систем близка К D_{3h} 0 чем свидетельствует отсутствие в ИК спектре полосы, отвечающей колебанию v₁(A₁) NO₃⁻. Что касается температурно-фазовых изменений колебательных спектров индивидуальных и бинарных существенные наблюдаются различия. систем, то здесь Остановимся подробно температурно-фазовых на анализе зависимостей параметров колебательных полос, отвечающих внутримолекулярным колебаниям NO3⁻ и молекул ДМС в спектрах ИК поглощения и КР НЛ, ДМС и НЛ-ДМС.

Временные корреляционные функции (ВКФ) колебательной дефазировки показаны на рис. 2. Для NO₃⁻, колебание которого проявляется в спектре КР при ~1045 см⁻¹, ВКФ гауссова, а время модуляции этого колебания τ_{ω} составляет 1.73 пс. Для NO₃⁻, колебание которого проявляется при ~1057 см⁻¹, $G_V(t)$ экспоненциальна, а время модуляции гораздо меньше (τ_{ω} =0.089 пс). Последняя величина (несмотря на различие температур) достаточно близка τ_{ω} =0.17 пс для колебания $v_1(A_1)$ NO₃⁻ в расплавленном НЛ.

В спектре КР кристаллического LiNO₃ регистрируются линии: $v_3(E) \sim 1385$ см⁻¹ – ассиметричное валентное колебание, $v_1(A_1) \sim 1070$ см⁻¹ – симметричное валентное колебание, $v_4(E) \sim 745$

 cm^{-1} – плоскостное деформационное колебание NO₃⁻.

В области частот, соответствующих решеточным колебаниям НЛ регистрируются две линии с максимумом при ~325 см⁻¹ и ~160 см⁻¹. Более подробно остановимся на анализе формы контура линии v₁, которая наиболее чувствительна к изменениям силового поля ближайшего окружения. С ростом температуры контура увеличивается, ширина а положение максимума смещается в сторону меньших волновых чисел.



спектров системы НЛ – ДМС в функции поглощения ДМС и NO₃⁻.

Рис. 1. Участки ИК (а) и КР (b) Рис. 2. Временные корреляционные колебательной области колебания v₁(A₁) нитрат- дефазировки полносимметричного иона. Сверху обозначены области колебания нитрат-иона в системе НЛ – ДМС.

При плавлении НЛ (*T*_{пл}~253⁰C) частота колебания v₁ скачкообразно уменьшается примерно на 6 см⁻¹, а ширина контура увеличивается от ~7см⁻¹ в твердой фазе до 23.5 см⁻¹ в расплавленной фазе. Что касается систем НЛ – ДМС, то они, относятся к системам с простой эвтектикой. Температуры плавления эвтектик составляют 77°С для системы с 30.0 мол. % НЛ и 65 0 С для 15.0 мол. % НЛ. Параметры линии v_1 в спектрах КР твердых фаз бинарных систем при комнатной температуре идентичны таковым в спектре кристаллической фазы НЛ (частота ~1070 см⁻¹, полуширина ~6 см⁻¹). Это означает, что силовое поле, колебания $NO_3^$ возмущающее И его динамические взаимодействия с ближайшим окружением, обуславливающие колебательно-возбужденных состояний, релаксацию имеют схожую природу как в кристалле НЛ, так и в твердой фазе бинарной смеси с ДМС.

В жидкой фазе ситуация несколько иная. Контур линии v_1 в спектрах КР бинарных систем имеет явно выраженную дублетную структуру (рис.1) с двумя максимумами при 1041 см⁻¹ и 1057 см⁻¹. Это свидетельствует о наличии в растворах двух типов нитрат-ионов, природу которых можно установить, анализируя динамику процессов, происходящих в жидкости.

Анализ результатов эксперимента и проведенных расчетов следующие выводы. исследованном сделать В позволяет интервале температур в системе НЛ – ДМС имеются два набора NO₃, одни из них в составе ионной пары или более сложного ИАК, другие частично сольватированы молекулами ДМС. Такая ситуация не приводит к увеличению концентрации свободных участвующих переносе заряда. Частично ИОНОВ, В жесткие сольватированные $NO_3^$ испытывают стерические препятствия, создаваемые ближайшими молекулами ДМС и Li⁺, и ограниченной реориентационной характеризуются резко подвижностью, и для улучшения ион проводящих свойств в бинарную систему необходимо вводить молекулы сильного растворителя, способные разрушить ИАК и блокировать NO₃⁻.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического ЦКП ДНЦ РАН при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госконтракты № 14.740.11.0803 и № 16.552.11.7018) и РФФИ (проекты № 09-08-96525, 09-03-96509, № 09-03-00932, 09-08-99053).

Литература

1. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, Расплавы, 1992, № 1, с. 30-34.

2. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, И.Р.Ахмедов, Журнал прикладной спектроскопии, 1995, т.62, № 1, с.151-155.

- 3. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, Электрохимия, 2001, т. 37, № 5, с. 626-631.
- А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, Журнал физической химии, 2005, т. 79, № 6, с. 1087-1094.
- 5. М.М.Гафуров, А.Р.Алиев, М.Б.Атаев, Е.В.Ведерникова, Расплавы, 2009, № 3, с. 73-83.
- 6. К.Ш.Рабаданов, М.М.Гафуров, А.Р.Алиев, И.Р.Ахмедов, М.Г.Какагасанов, С.А.Кириллов, Расплавы, 2011, № 3, с. 67-76.

СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Гафуров М.М., Атаев М.Б., Рабаданов К.Ш.

Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского НЦ РАН Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского НЦ РАН Россия, 367003, Махачкала, ул. Ярагского, 94, e-mail: amilaliev@rambler.ru

В наших предыдущих работах было обнаружено влияние высоковольтного импульсного электрического разряда (ВИЭР) на колебательные спектры солевых систем [1 - 7]. Следует обратить внимание на то, что для регистрации спектра нам требуется время порядка нескольких минут, то есть на много больше, чем характерные времена молекулярной релаксации в конденсированных средах ($10^{-9} - 10^{-12}$ с). Тем не менее, мы уверенно регистрировали изменения колебательных полос в активированных состояниях солевых систем по сравнению с неактивированным.

работ Естественным продолжением наших явилось исследование воздействия ВИЭР на колебательные спектры растворов. Целью настоящей ионных работы является исследование влияния активации ВИЭР на спектры комбинационного рассеяния (КР) насыщенного водного раствора нитрата натрия (NaNO₃/H₂O).

Спектры КР регистрировались спектрометром ДФС-24 по стандартной 90-градусной методике [1, 2] при ширине входной и выходной щели монохроматора 100 – 200 мкм. Соответствующая оптическая ширина щели равнялась $1.7 - 3.4 \text{ см}^{-1}$. Источником возбуждения спектров КР являлся аргоновый лазер ЛГН-503. При этом использовалась лазерная линия с длиной волны λ =488 нм. Лазерный луч проходит через призму Глэна – Томсона, затем через оптический фильтр, не пропускающий излучение с λ >488 нм и фокусируется на кювету с раствором. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода и натрий

азотнокислый марки «ХЧ» (содержание NaNO₃ 99.8 %). Спектры КР NaNO₃/H₂O регистрировались в области полносимметричного колебания $v_1(A) \approx 1050 \text{ см}^{-1}$ нитрат-иона NO₃⁻. Исследованный спектральный интервал составил от 1000 до 1100 см⁻¹. Время записи одного спектра равнялось 15 мин. Температура раствора поддерживалась постоянной при помощи высокоточного регулятора температуры ВРТ-2 с точностью ±1 К и измерялась отградуированной термопарой «хромель – алюмель». Точность определения максимума v колебательной полосы ±0.5 см⁻¹, а для ширины δ колебательной полосы точность равна ±0.1 см⁻¹.

Для активации ВИЭР исследования влияния на работе свойства растворов спектральные В данной был высоковольтный импульсный электрический использован Выходное напряжение разрядника может [1-3]. разрядник регулироваться в пределах от 5.8 до 12.1 кВ. Основной рабочий конденсатор разрядника (КБГ-II, 0.1 мкФ, 15 кВ) разряжается через два платиновых электрода, которые опускаются в кювету с раствором. Расстояние между электродами в растворе составляет миллиметров. результате разряда несколько В рабочего через раствор проходит импульсный конденсатора, электрический разряд. Объем раствора примерно 1 мл.



рисунке Ha показана ширины δ зависимость колебательной полосы OT времени t. Первые две точки получены без приложения электрического поля. Затем через раствор пропускался электрический разряд. Напряжение разряда составляло 12.1 кВ. Сразу после разряда

регистрировался спектр КР. Как видно из рисунка, ВИЭР приводит к уменьшению ширины спектральной полосы. В дальнейшем величина δ возвращается к своему значению. Время постактивационной релаксации составляет величину ~ 10-20 минут. Аналогичная картина повторяется в дальнейшем при

активации ВИЭР.

Уменьшение ширины колебательной полосы в результате активации ВИЭР говорит о том, что скорость молекулярной релаксации в активированном состоянии раствора уменьшается, по сравнению с нормальным состоянием.

Изменения спектральных параметров наблюдались нами и при исследовании влияния ВИЭР на спектры расплавов. В расплавленных солях ширина колебательной линии повышается в активированном состоянии, по сравнению с неактивированным [1].

По нашему мнению, солевая система (раствор или расплав) состоит из ионно-ассоциированных комплексов (ИАК) [1-7]. В результате разряда под воздействием мощного гидравлического удара ИАК могут частично разрушаться и перестраиваться. Скорость колебательной релаксации может, как увеличиться, так и уменьшиться, в зависимости от характера перестройки ИАК. Можно предположить, что ВИЭР приводит к более однородной структуре раствора. При этом среди ближайших соседей нитратиона увеличивается доля молекул воды и уменьшается доля катионов Na⁺. В результате ширина δ уменьшается после ВИЭР.

В проводимых нами ранее исследованиях влияния ВИЭР на колебательные спектры солевых расплавов величина б, как увеличивалась после [1]. В правило, разряда расплаве ближайшими Это соседями анионов являются катионы. справедливо как для нормального, так и для активированного состояния расплава. В тоже время, при активации ВИЭР и ИАК частичном разрушении происходит существенное фазовой релаксации, увеличение скорости ЧТО И является причиной увеличения ширины колебательных линий в расплавах [1].

Отметим, что уменьшение числа катионов Na⁺ и увеличение количества молекул воды среди ближайших соседей нитрат-иона в результате активации ВИЭР NaNO₃/H₂O может привести к колебательной дефазировки. уменьшению Это скорости способствует обстоятельство уменьшению также ширины спектральной $v_1(A)$ переходе при раствора ЛИНИИ В

активированное состояние.

Таким образом, активация ВИЭР водного раствора NaNO₃ приводит к такому состоянию системы, которое характеризуется более однородной микроструктурой и большей подвижностью ионов, по сравнению с неактивированным состоянием.

После разряда солевая система постепенно приходит в нормальное состояние. То, что время такого восстановления быть исчисляется минутами, может объяснено В рамках разработанной нами диффузионной модели постактивационной ВИЭР приводит к гидравлическому удару, релаксации. В происходит разрушение ИАК. результате которого Восстановление ИАК происходит в результате диффузионных процессов. Характерное время молекулярной (ионной) диффузии равно $t_{\rm D} = L^2/D$, где L – размер области гидравлического удара, D – коэффициент диффузии. Значение коэффициента диффузии при температуре Т можно определить из соотношения Нернста – Эйнштейна D=ukT/(ze), если известна подвижность u. Здесь k – постоянная Больцмана, е – заряд электрона, z – зарядовое число иона. В нашем случае расстояние между электродами несколько миллиметров: $L \sim 10^{-3}$ м. Для водного раствора нитрата натрия зарядовые числа ионов Na^+ и NO_3^- равны z=1, подвижность катиона при температуре T=291 К составляет $u=4.50*10^{-8}$ м²с⁻¹B⁻¹ и $u=6.39*10^{-8}$ м²с⁻¹В⁻¹ для аниона [8]. Тогда характерные времена ионной диффузии равны: для катиона $t_{\rm D}$ =889 с, для аниона $t_{\rm D}$ =626 с. Эти времена по порядку величины соответствуют времени постактивационной релаксации.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДагНЦ РАН при поддержке Минобрнауки РФ (ГК № 14.740.11.0803 и № 16.552.11.7018) и РФФИ (проекты № 09-08-96525, 09-03-96509, № 09-03-00932, 09-08-99053).

Литература

- 1. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров. Расплавы, 1992, № 1, с. 30-34.
- 2. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, И.Р.Ахмедов. Журнал прикладной спектроскопии, 1995, т. 62, № 1, с. 151-155.

- 3. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, Т.С.Меджидов. Журнал структурной химии, 2001, т. 42, № 3, с. 509-515.
- 4. A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. Chemical Physics Letters, 2002, v. 353, No 3-4, p. 270-274.
- 5. A.R.Aliev, M.M.Gafurov, I.R.Akhmedov. Chemical Physics Letters, 2003, v. 378, No 1-2, p. 155-160.
- 6. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров. Журнал физической химии, 2005, т. 79, № 6, с. 1087-1094.
- 7. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров. Журнал структурной химии, 2005, т. 46, № 6, с. 1047-1054.

8. Д.В.Сивухин. Электричество. Москва, Наука, 1983, с. 424.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И РЕЛАКСАЦИЯ В РАСПЛАВЛЕННОМ ПЕРХЛОРАТЕ ЛИТИЯ

Атаев М. Б., Гафуров М. М., Рабаданов К. Ш., Алиев А. Р., Ахмедов И. Р., Какагасанов М. Г.

Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского НЦ РАН Институт физики им. Х.И.Амирханова Дагестанского НЦ РАН Россия, 367025, Махачкала, ул. Гаджиева, 45. mansurataev73@rambler.ru

Анализ контуров полос в колебательных спектрах является молекулярной важнейших ОДНИМ ИЗ методов изучения релаксации в жидкостях [1-6]. Изотропные и анизотропные спектры комбинационного рассеяния (КР) дают информацию о ориентационной релаксации колебательной через И соответствующие временные корреляционные функции (ВКФ) $G_{V}(t)$ и $G_{R}(t)$. Существуют модели, позволяющие описать колебательную и ориентационную релаксацию в терминах ВКФ. Известно, механизмами колебательной что основными дефазировка релаксации колебательная (КД). являются резонансный перенос колебательного кванта и энергетическая [1-6]. КД считается универсальной релаксация причиной уширения колебательных полос, а потому ее теория разработана наиболее детально. Движущей силой КД являются межчастичные модулирующие колебательную взаимодействия, частоту И приводящие к сбою фазы колебаний. В результате сдвиг частоты оказывается случайной функцией времени $\Delta \omega = f(t)$. Вид ВКФ КД определяется процессом модуляции частоты, который может предполагаться марковским, немарковским или чисто разрывным марковским. В этих случаях фазовая память может быть короткой, долгой, или отсутствовать. Обзор литературных данных свидетельствует о том, что для колебаний молекул в молекулярных жидкостях и молекулярных ионов в большинстве ионных жидкостей характерна короткая фазовая память [1-6]. молекулярных Колебаниям ИОНОВ BO многих свойственна низкотемпературных ионных системах лолгая фазовая память. У полносимметричных колебаний квазисферических ионов в некоторых высокотемпературных ионных системах фазовая память отсутствует.

Все три модели могут быть объединены, позволяя единым образом описать все три типа модуляционных процессов:

$$-\ln G_V(t)/M_2\tau_{\omega}^2 = \frac{3}{k}\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (t/\tau_{\omega})^{3/k+n\alpha+1}}{n!(3/k+n\alpha)(3/k+n\alpha+1)}.$$
 (1)

При k=3 и $\alpha=1$ уравнение (1) превращается в уравнение Кубо (короткая фазовая память), при *k*=3 и *α*≤1 оно описывает немарковские (модель Ротшильда, Перро, Гийома) процессы с долгой фазовой памятью, а при k>3 и $\alpha=1$ – разрывные марковские (модель Бурштейна, Федоренко, Пусепа) процессы без фазовой памяти.





250°C разложение при И компоненты.

Рис. 1. Спектр КР расплава LiClO₄ Рис. 2. ВКФ КД колебаний v₁(A₁) и на 2v₂(Е) перхлорат-иона в расплаве LiClO₄. 250°С – сплошные линии, 280°С – прерывистые линии, 300°С – пунктирные линии.

С этой точки зрения особый интерес представляет полносимметричного колебания $v_1(A_1)$ исследование ΚД И обертона $2v_2(E)$ перхлорат-иона в расплаве LiClO₄, которому посвящена настоящая работа. С одной стороны, перхлорат лития плавится при достаточно низкой температуре, что, казалось бы, благоприятствует проявлению долгой фазовой памяти. С другой перхлорат-ион является высокосимметричной стороны, тетраэдрической частицей, а потому для него можно ожидать и отсутствия фазовой полного памяти. Более того, ЛЛЯ полносимметричных колебаний принадлежащих частиц, К кубическим резонансный перенос точечным группам, колебательного энергетическая релаксация кванта И КД механизмом, несущественны, И является главным определяющим уширение колебательной полосы.

Спектры КР возбуждали при помощи аргоново-ионного лазера ЛГ-106М, λ =488 нм, выходная мощность на образце 0.3 – 0.6 Вт, и записывали на спектрометре ДФС-24 в 90° геометрии. Инструментальное разрешение прибора составляло 0.2 см⁻¹. Температуру контролировали с точностью 1 К. Область регистрации спектров охватывала 265 см⁻¹ при ширинах полос, отвечающих колебаниям $v_1(A_1)$ и $2v_2(E)$, равных ~ 30 и ~ 65 см⁻¹, соответственно.

(марки Новосибирск) Перхлорат ЛИТИЯ Ч. дважды бидистиллята перекристаллизовывали ИЗ И медленно дегидратировали в вакууме до образования безводной соли. Последнюю высушивали в вакууме при 150°С в течение не менее 24 ч. Все дальнейшие операции с солью проводили в сухом перчаточном боксе, остаточную влажность в котором определяли с помощью гигрометра с цифровым отсчетом. Полноту удаления воды проверяли по температуре плавления соли. Образцы помещали в пирексовые кюветы с внутренним диаметром 5 мм и отпаивали.

Примеры полученных спектров приведены на рис. 1. В спектре расплава перхлората лития в области около 960 см⁻¹ наблюдается асимметричная полоса, которая может быть разложена на две компоненты с максимумами при ~ 958 см⁻¹ и ~ 945 см⁻¹. Поскольку ширины колебательных полос, отвечающих основным тонам, всегда меньше, чем ширины полос, отвечающих обертонам и составным тонам, можно полагать, что первая полоса отвечает основному тону $v_1(A_1)$, а вторая – обертону $2v_2(A_1)$ колебания $v_2(E)$ перхлорат-иона.

Обработка спектроскопических данных дает ВКФ КД (рис. 2), времена КД и вторые моменты колебательных спектров. Их достаточно Частоты поведение обычно. колебаний \mathcal{V}_i уменьшаются при нагревании, что обусловлено колебательным ангармонизмом и типично для расплавленных солей. Понятно, что ангармонический вклад в смещение для обертона больше, чем для основного тона. Уменьшение τ_V отражает уширение полосы и обусловлено ускорением процессов КД при нагревании. Рост М₂ говорит об увеличении дисперсии возмущения с температурой. Полученные ВКФ корректировали уравнением (1), варьируя τω, α и k. Оказалось, что для описания ВКФ как колебания v₁(A₁), так и колебания 2v₂(Е) лучше всего подходит обычная функция Кубо. При использовании модели РΠГ значения α выходят за область определения. Использование модели БФП дает более точную подгонку ВКФ, но достигаемые при этом значения k нецелочисленны и мало отличаются от трех, т.е. от тех, при которых модели БФП и Кубо совпадают.

Таким образом, тщательное исследование контуров полос, отвечающих полносимметричному колебанию $v_1(A_1)$ и обертону колебания v₂(E) перхлорат-иона в расплавленном перхлорате лития, показывает, что КД колебаний аниона ClO₄⁻ в расплаве LiClO₄ подчиняется гаусс-марковскому механизму. Единственное различие в поведении параметров полос v₁ и 2v₂ обнаруживается для τ_{ω} . В случае v_1 фиксируется отчетливый спад τ_{ω} при нагревании, что обычно для расплавов и связано с увеличением свободного объема. Для $2v_2$ вместо спада τ_{ω} наблюдается некоторый подъем. Для объяснения этого экспериментального факта необходим более детальный анализ процессов КД колебаний, соответствующих обертонам, который до сих пор не проводился.

Работа выполнена на оборудовании АЦКП ДНЦ РАН при поддержке Минобрнауки РФ (ГК 14.740.11.0803 и 16.552.11.7018) и РФФИ (09-08-96525, 09-03-96509, 09-03-00932, 09-08-99053).

Литература

- 1. М.М.Гафуров, И.Р.Ахмедов, А.Р.Алиев. Журнал прикладной спектроскопии, 1990, т. 52, № 3, с. 429-434.
- 2. А.Р.Алиев, А.З.Гаджиев. Журнал прикладной спектроскопии, 1993, т. 59, № 5-6, с. 465-471
- 3. А.Р.Алиев, М.М.Гафуров, И.Р.Ахмедов, Журнал прикладной спектроскопии, 1995, т.62, с.151-155.
- 4. А.Р.Алиев, А.И.Акаева, А.З.Гаджиев. Журнал прикладной спектроскопии, 1998, т. 65, № 6, с. 931-934.
- 5. М.М.Гафуров, А.Р.Алиев, В. Д.Присяжный. Журнал прикладной спектроскопии, 2005, т. 72, № 1, с. 23-27.
- 6. К.Ш.Рабаданов, М.М.Гафуров, А.Р.Алиев, И.Р.Ахмедов, М.Г.Какагасанов, С.А.Кириллов, Расплавы, 2011, №3, с.67-76.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СИСТЕМЫ LiN(CF₃SO₂)₂ - (CH₃)₂SO₂

М.Г.Какагасанов, А.Р.Алиев, И.Р.Ахмедов, М.М.Гафуров, К.Ш.Рабаданов, М.Б.Атаев

Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского НЦ РАН Аналитический центр коллективного пользования Дагестанского НЦ РАН Россия, 367003, Махачкала, ул. Ярагского, 94. murad5569@mail.ru

Важным требованием к системам, используемым в качестве электролитов в химических источниках тока (ХИТ), являются то, что растворитель должен обеспечить высокую концентрацию заряженных частиц, переносящих электрический заряд между электродами. Сам растворитель должен быть устойчивым к материалам электродов. Диметильсульфон (CH₃)₂SO₂ (ДМС) оказался удачным растворителем солей лития, со многими из них ДМС образует сольваты. Это объясняет интерес к исследованиям наших работах растворов солей лития в ДМС. В [1-3] комбинационного спектроскопия (KP) рассеяния была использована для характеристики систем LiClO₄ – ДМС и LiNO₃ – ДМС. Целью данной работы является анализ спектров КР бис-трифторметансульфонилимидом смесей ДМС С ЛИТИЯ LiN(CF₃SO₂)₂ (БЛ).

Спектры КР возбуждали при помощи линии 488 нм аргонового лазера и регистрировали на спектрометре ДФС-24 и конфокальном КР микроскопе Senterra. Для исследования структуры аниона, сольватации и образования ионных агрегатов (ИА) в растворах были сняты спектры КР переохлажденного образца 0.3 БЛ – 0.7 ДМС в области 200 – 1500 см⁻¹. Результаты сопоставлены со спектрами ДМС и БЛ. Отнесение колебаний аниона известно [1-3]. О конформационных равновесиях аниона судили по спектрам КР в области 260-370 см⁻¹, где проявляются колебания F-C-S-группировок. Линию CM^{-1} при 740 соответствующую сложному движению с участием всех связей молекулы, авторы многие считают индикатором скелета образования ИА. Отнесение колебаний ДМС известно [1-3]. В молекуле ДМС отрицательный заряд локализован на SO₂-группе, а положительный — на CH₃-группе. Сольватация катионов отражается на колебаниях v_5 SO₂-группы, лежащих при 1130 см⁻¹ [1-3].

При исследованиях сольватации и образования ИА в растворах полагали, что в этих процессах анионы и молекулы ДМС испытывают возмущения со стороны Li^+ . Их спектры претерпевает характерные изменения, причем различные колебания по-разному возмущаются полем соседей. Реакция колебаний частиц на возмущения со стороны соседей в случае поляризованных линий КР может выражаться в изменениях временных корреляционных функций (ВКФ) колебательной дефазировки $G_V(t)$.



Рис. 1. Спектры КР переохлажденного образца 0.3 БЛ – 0.7 ДМС.

Конформационные равновесия аниона в системе 0.3БЛ– 0.7ДМС анализировали по спектру КР в области 260-370 см⁻¹. Тран- конформации аниона в области колебаний F-C-Sгруппировок характерна линия при ~310 см⁻¹, а цисоидной – при 330 см⁻¹. Спектр на рис.1 совпадает с рассчитанным для смеси двух конформаций в равных количествах.

Об образовании ИА судили по спектру скелетных колебаний аниона. В области 740-750 см⁻¹ наблюдается дублет CM^{-1} (рис.1). Составляющая 742 отвечает колебаниям CM^{-1} «свободных», 746 a «связанных» анионов. Для _ «свободных» анионов в цис- и тран- конформациях линии совпадают и нечувствительны к конформационным равновесиям.

Отношение интенсивностей составляющих свидетельствует об 2Li⁺ + $2[N(CF_{3}SO_{2})_{2}]^{-}$ образовании ИА ПО реакции $Li^{+}[N(CF_{3}SO_{2})_{2}]_{2}^{2-}$ Минимальные +Li⁺. различия между (4-6 частотами свободных связанных анионов CM^{-1}) И свойственны ИА, содержащим два аниона в цис-конформации.

В концентрированных растворах солей лития контуры линий, отвечающих «свободным» анионам, по форме ближе к лоренцевым, а ВКФ – к экспоненциальным, тогда как контуры линий, отвечающих ИА, и ВКФ по форме ближе к гауссовым. ВКФ дефазировки компонент дублета весьма несхожи (рис. 2, а). Анализ параметров дефазировки показывает, что линию при 742 см⁻¹ можно с уверенностью отнести к колебаниям свободного иона, а линию при 746 см⁻¹ – к колебаниям связанного иона.



Рис. 2. ВКФ дефазировки скелетных колебаний (CF₃SO₂)₂N⁻ (а) и колебаний SO₂-группы ДМС (б).

Рис. 3. Спектр КР переохлажденного образца состава 0.3 БЛ – 0.7 ДМС в области колебаний SO₂-группы ДМС.

1200

Сольватация Li⁺ анализировалась по спектру КР ДМС в области 1135 – 1150 см⁻¹ (рис.3). В ДМС линия v_5 SO₂-группы наблюдается при 1132 см⁻¹, в растворах LiNO₃–ДМС, где сольватация Li⁺ отсутствует, она сдвигается до 1137 см⁻¹, а в системе LiClO₄–ДМС, где сольватация очевидна, линия

смещается к 1145 см⁻¹. Разделение спектра на компоненты позволяет отнести линию 1137 см⁻¹ ($\Delta_{1/2}$ =14,0 см⁻¹) к колебанию v_5 SO₂-группы ДМС, а линию 1150,5 см⁻¹ ($\Delta_{1/2}$ =18,6 см⁻¹) – к составному тону v_7+v_8 ДМС. Линия 1162,5 см⁻¹ ($\Delta_{1/2}$ =14 см⁻¹) соответствует валентному колебанию SO₂-группы аниона. Малое смещение линии колебания SO₂-группы ДМС указывает на то, что в системе 0.3БЛ–0.7ДМС сольватация аниона незначительна. Этот вывод подтверждается анализом дефазировки колебания v_5 SO₂-группы ДМС.

На рис. 2, б сопоставлены ВКФ v₅(A₁) SO₂-группы ДМС в индивидуальной жидкости и в растворах 0.3 LiClO₄ - 0.7 ДМС, 0.3 LiNO₃ – 0.7 ДМС и 0.3 БЛ – 0.7 ДМС. Сравнивая полученные данные можно высказать предположение о своеобразии свойств системы, содержащей имид. Принято считать, что в системах с однозарядными анионами катионы щелочных металлов образуют нейтральные ионные пары, сказывается на ЧТО электропроводности. Таких данных для (CF₃SO₂)₂N⁻ не имеется. Известные сведения о спектрах и структуре систем, содержащих БЛ, относятся к его смесям с органическими солями, где соотношение анион – ион лития всегда превышает единицу. Хотя исследования отношения интенсивностей линий в области 740 см⁻¹ свидетельствуют об образовании устойчивых ИА, расчет структуры и устойчивости ИА производился без учета влияния потому полученные результаты окружения, а не вполне переносимы на конденсированные системы. В отличие от бинарных смесей солей, в системах БЛ – растворитель соотношение «анион – ион лития» постоянно и равно единице. Если считать, что в системах обоих типов образуются ИА $Li^{+}[N(CF_{3}SO_{2})_{2}]_{2}^{2-}$, то их образование не настолько сильно сказывается на электропроводности раствора, как образование нейтральных ионных пар, типичных для растворов перхлоратов и нитратов, поскольку реакция приводит не К полному исчезновению носителей заряда. Это объясняет, почему раствор БЛ в ДМС обладает достаточной электропроводностью, хотя сольватация катиона в нем незначительна.

Работа выполнена на оборудовании АЦКП ДНЦ РАН при

поддержке РФФИ (09-08-96525, 09-03-96509, 09-03-00932, 09-08-99053) и Минобрнауки РФ (ГК 14.740.11.0803 и 16.552.11.7018).

Литература

- 1. К.Ш.Рабаданов, М.М.Гафуров, А.Р.Алиев, И.Р.Ахмедов, М.Г.Какагасанов, С.А.Кириллов, Расплавы, 2011, № 3, с. 67-76.
- 2. М.М.Гафуров, К.Ш.Рабаданов, М.Б.Атаев, А.Р.Алиев, С.А.Кириллов, В.Д.Присяжный, Известия вузов. Химия и химическая технология, 2011, т. 54, № 10, с. 73-77.
- 3. М.М.Гафуров, К.Ш.Рабаданов, С.А.Кириллов, М.Б.Атаев, М.Г.Какагасанов, А.Р.Алиев, Вестник Дагестанского научного центра, 2011, № 38, с. 12-16.

FLUCTUATION KINETICS OF "HOPPING" FLUORESCENCE QUENCHING

Yu.V. Orlovskii^{1,3}, S.G. Fedorenko², E.V. Samsonova¹

 ¹ Prokhorov General Physics Institute RAS, Russia, 119991, 38 Vavilov st., Moscow, orlovski@Lst.gpi.ru
 ² Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Russia, 630090, Novosibirsk
 ³ Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, 51014, Riia 142, Tartu

Abstract

To the best of our knowledge the experimental kinetics of fluorescence quenching starting with the static stage and ending with the long time interval of fluctuation kinetics is observed for the first time.

1. Introduction

The kinetics of luminescence impurity quenching in solid solutions is a rather complicated process that depends essentially on the character of the interaction, and concentration of impurity centers – energy donors and acceptors chaotically distributed in the system. The necessity of performing configuration averaging over random location of impurity centers hinders considerably the theoretical description of the phenomenon. However, there are two specific cases where configuration averaging may be carried out to the end so as to obtain the solution of a many-particle problem. The first case is when the donor concentration n_D is vanishingly small, and excitation decays statically at the same donor where it arises [1]. The second case is the "hopping" quenching when the average step $\lambda \approx n_D^{-1/3}$ of excitation migration over donors exceeds significantly the radius of effective quenching of the excitation by acceptors.

2. Theory

In the latter case the kinetics of luminescence quenching N(t) have the closed integral equation [2, 3]

$$N(t) = N_0(t)R(t) - \int_0^t N_0(t')\tilde{R}(t')N(t-t')dt', \qquad (1)$$

where $-\tilde{R}(t)dt$ defines the time distribution between sequential uncorrelated excitation jumps. In the model we do not take into account the excitation return from the nearest neighbors.

The solution for dipole-dipole interaction, when the functions $N_0(t)$ and R(t) take the form

$$N_0(t) = \exp\{-2\Delta_A \sqrt{t}\}(a), \quad R(t) = \exp\{-2\Delta_D \sqrt{t}\}(b), \quad (2)$$

with the parameters $\Delta_A = (2/3)\pi^{3/2}(n_A\sqrt{C_{DA}})$ and $\Delta_D = (2/3)\pi^{3/2}n_D\sqrt{C_{DD}}$ has been given in Ref. [4]. At small $\alpha = \Delta_A/\Delta_D$ the kinetics may be represented as two independent components $N(t) = N_e(t) + N_m(t)$. The first component is determined by migration accelerated quenching depending non-linearly on donor and acceptor concentration

$$N_e(t) = \frac{1+\alpha}{1+3\alpha} \exp(-\overline{W}t), \quad \overline{W} = \frac{2\alpha(\Delta_A + \Delta_D)^2}{1+3\alpha}$$
(3)

This component describes the decay of excitations arisen in the regions filled with donors, and having the possibility of effective reaching of the acceptors by a series of jumps. The second component describes all processes of non-stationary quenching beginning with the initial region of static quenching $(t \ll t_s = (1+\alpha)^2 / (\Delta_A + \Delta_D)^2)$ and ending with quenching of excitations at isolated donor centers that determines the kinetics at large times

$$N_m(t) \propto \frac{1+\alpha}{\alpha} \exp(-2(\Delta_A + \Delta_D)\sqrt{t}), \quad t \gg t_f = \frac{1}{\alpha^2(\Delta_A + \Delta_D)^2}.$$
(4)

Usually interpretation of experiment covers the initial static stage and the next migration accelerated ones. However, it is easily seen that with increasing binary parameter α the boundaries t_s and t_f approach each other, and at $\alpha \rightarrow 1$ the interval of migration accelerated quenching $t_s \ll t \ll t_f$ goes to zero leaving no room for exponential kinetics of Eq. (3) at all.

3. Experimental details and results discussion

The kinetics of fluorescence quenching of the $[Y_{0.99}Tb_{0.01}(pyca)_3(H_2O)_2]nH_2O]$ and $[Tb(pyca)_3(H_2O)_2]nH_2O]$ vacuum dried powder where chelated complexes of Tb³⁺ appear as chromophore is measured. The complexes are liable to formation of hydrates of different structure and contain water molecules either

bounded or unbounded to central ion. The Tb^{3+} ions appear as fluorescent donors and OH⁻- ions of water molecules appear as randomly distributed acceptors. Experimental details are presented in Ref. [5].

A Fig. 1 shows the experimental fluorescence kinetics I(t) divided by radiation decay with $\tau_R = 1.94ms$: $N(t) = I(t)/\exp(-t/\tau_R)$. In the 1% Tb³⁺ sample the kinetics (upper curve) is of the Forster type (Eq. (2a)), while in 100% sample (lower curve) besides the initial static stage of fluorescence quenching there is a long stage (almost three orders of magnitude), which is defined by the law of Eq. (4) ($\alpha = 0.52$). The time interval where quasi-stationary fluorescence quenching at constant rate \overline{W} (Eq. 3) can be exist is very short or even absent ($t_s = 0.94$ ms << t << t_f = 1.5 ms).



Figure 1. The upper curves is the static kinetics in $[Y_{0.99}Tb_{0.01}(pyca)_3(H_2O)_2]nH_2O]$ (broken line – experiment, solid line – the Forster kinetics with $\Delta_A = 17 \text{ sec}^{-1/2}$). The lower curves is migration accelerated kinetics in $[Tb(pyca)_3(H_2O)_2]nH_2O]$ (broken line – experiment, solid line – the solution of Eq. (1) with $\Delta_A = 17 \text{ sec}^{-1/2}$ $^{1/2}$ and $\Delta_D = 33 \text{ sec}^{-1/2}$, dashed line – exponential kinetics of Eq. (3)).

To the best of our knowledge the kinetics of fluorescence quenching starting with the static stage and ending with the interval of fluctuation kinetics is observed for the first time.

4. Acknowledgments

The authors are grateful to the Russian Foundation for Basic Research for financial support (Projects #11-02-00248_a and #11-02-91152) and European Social Fund (Project # MTT 50).

References

- 1. Th. Forster, Z. Naturforsch. A 4, 321 (1949).
- 2. A.I. Burshtein, Sov.Phys.JETP 35, 882 (1972).
- 3. B.E. Vugmeister, Phys.Stat.Solidi B 76, 162 (1976)

4. S.G. Fedorenko, A.I. Burshtein, A.A. Kipriyanov, Phys.Rev.B 48, 7020 (1993)

5. Yu.V. Orlovskii, T.T. Basiev, E.V. Samsonova, N.A. Glushkov, S.V. Eliseeva, O.K. Alimov, A.Yu. Orlovskii, S.O. Klimonsky, Energy Transfer Probe for Characterization of Luminescent Photonic Crystals Morphology, Journal of Luminescence, Special DPC10 issue, Volume 131/issue 3, 449 – 452 (2011)

К ТЕОРИИ УСИЛЕНИЯ СВЕТА БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКИМ КОНДЕНСАТОМ

<u>Аветисян Ю.А.¹</u>, Васильев Н.А.², Трифонов Е.Д.²

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

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

В [1] наблюдались эксперименте интересные оптические эффекты в бозе-эйнштейновском конденсате (БЭК) разреженных паров натрия, облучавшемся двумя лазерными пучками: одевающим и пробным. Конденсат имел удлиненную (сигарообразную) форму, а оба пучка лежали в плоскости, перпендикулярной оси БЭК, и 135° . пересекали друга под углом Здесь друг усиление пробного пучка, наблюдалось как так И существенное сокращение его групповой скорости (до величины порядка 1м/с).

В работах [2-5] в рамках полуклассического подхода теоретическая интерпретация эффектов этих дана В приближении среднего работах поля, причем [2-4]В случай рассматривался ортогональных взаимно одевающего и пробного пучков.

В настоящей работе сообщается о результатах моделирования эксперимента [1] на основании предложенных полуклассических уравнений Максвелла-Шредингера, в которых не используется приближение среднего поля и явно учитывается неортогональность одевающего и пробного пучков.

Моделирование осуществлялось на основании численного решения предложенных полуклассических редуцированных уравнений Максвелла-Шредингера следующего вида:

$$\dot{a}_{n_i,n_y} = E_d b_{n_i+1,n_y} + \bar{E} b_{n_i,n_y+1} - i\varepsilon_{n_i,n_y} a_{n_i,n_y},$$

$$\dot{b}_{n_i,n_y} = -E_d a_{n_i-1,n_y} - E a_{n_i,n_y-1} - (\gamma/2 + i\varepsilon_{n_i,n_y} - i\Delta)b_{n_i,n_y}, \qquad (1)$$

$$E(y) = E_p \exp(i\delta t) + \int_0^y dy' 2R(y'), \quad R = \sum_{n_i, n_y} b_{n_i, n_y+1} \bar{a}_{n_i, n_y}.$$

величины $|a_{n_x,n_y}|^2$ описывают пространственное Здесь распределение атомов в основном электронном состоянии с импульсами поступательного движения $\hbar(n_i \mathbf{k}_i + n_y \mathbf{k}_p)$, где \mathbf{k}_i и **k** - волновые векторы линейно поляризованных вдоль конденсата одевающего и пробного полей с амплитудами E_d, E_p , $n_i, n_v = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ -целочисленные индексы; $|b_{n}|^2$ аналогичные характеристики для виртуально возбужденных атомов; точкой и чертой над величиной обозначены производная времени комплексное ПО И сопряжение; $\varepsilon_{n_i,n_y} \equiv \hbar (n_i \mathbf{k}_i + n_y \mathbf{k}_p)^2 / (2M) \equiv 0.5\varepsilon (n_i^2 + n_y^2 + 2n_i n_y \cos \alpha)$ частотные сдвиги, вызванные кинетической энергией отдачи атома, α - угол между \mathbf{k}_i и \mathbf{k}_p , M - масса атома, $\Delta = \omega - \omega_{ba}$ - отстройка частоты одевающего поля ω от частоты оптического перехода атомов, $\delta = \omega_p - \omega$ - отстройка частоты пробного поля ω_p от одевающего, - радиационная константа возбужденного состояния. B γ уравнениях (1) за единицы длины и времени t выбраны, соответственно, эффективный поперечный размер $L_{\perp} = D\pi^{1/2}/2$ и временной масштаб $\tau_R \equiv \hbar c / (\pi \omega d^2 N_0 L_\perp) \sim 10^{-10} c$, где D - диаметр поперечного сечения БЭК, *d* и *N*₀- дипольный момент оптического перехода атомов и их плотность. Поля нормированы на $\hbar/\tau_R d$, а имеющие размерность частоты параметры $\Delta, \delta, \gamma, \varepsilon_{n_i, n_v}$ на τ_R^{-1} . Амплитуды атомных волновых функций a_{n_i,n_y} , b_{n_i,n_y} и полей Е_d, Е_p, Е полагаются медленно меняющимися во времени и в направлении своего распространения, координата y отсчитывается вдоль \mathbf{k}_p . Согласно условиям эксперимента единственным ненулевым начальным условием будет $a_{0,0}(y,t=0)=1$.

В эксперименте [1] БЭК имел продольный и поперечный размеры порядка 200×20(мкм) и содержал несколько миллионов атомов натрия. Дипольный момент оптического перехода d~10⁻¹⁷ СГС, соответствующая длина волны λ =589 нм, радиационная постоянная оптического перехода у~0.6×10⁸ с⁻¹. Одевающий и пробный лучи пересекали друг друга под углом 135°, а соответствующие отстройки составляли ∆=-1.7 ГГц и δ=-91 кГц. Одевающий импульс прямоугольной формы с амплитудой $E_{\rm d}$ и интенсивностью $I_{\rm d} = 5 \,\mathrm{mBt/cm^2}$, имел длительность T_d~0.7мс, а длительность пробного импульса гауссовой формы (на половине его максимальной амплитуды E_p^0) была в шесть раз меньше. Для таких условий эксперимента временной масштаб $\tau_R \sim 10^{-10}$ с и значения параметров в наших безразмерных единицах приведены в подписи к рисунку.

Результаты численного решения уравнений (1) частично представлены на рисунке 1. Они иллюстрируют характерные свойства динамики прошедшего через конденсат пробного поля |E(v=1)|населенности (a). эволюции основного атомного состояния $A = \int_{0}^{1} dy |a_{0,0}(y)|^2$ (b), усиления пробного импульса $G = |E(y=1)|^2 / |E_p^0|^2$ (с), связь ее максимального значения G_{max} с задержкой поля на выходе Δτ и находятся в хорошем согласии с результатами эксперимента [1]. В частности, можно констатировать приближенно линейную зависимость Δτ от $ln(G_{\text{max}})$ (d). По порядку величины $\Delta \tau \sim 10^{-5}$ (a, c, d) и с учетом т_R~10⁻¹⁰с и *D*~10⁻⁵м для групповой скорости пробного поля порядка 1м/с. оценку отметим, Наконец получим что рассмотренный подход вносит заметные коррективы В результаты, полученные в приближении среднего поля (см. фрагменты (a, b)) и это необходимо учитывать в расчетах, претендующих на количественное согласие с экспериментом.



Рис. 1. Динамика пробного поля |E| (а), населенности A (b), усиления G (c) и зависимость задержки пробного поля $\Delta \tau$ от $ln(G_{max})$ (d) при безразмерных параметрах $E_d=2\times10^{-3}$, $T_d=2\times10^6$, $\Delta=-1$, $\delta=-1.7\times10^{-4}$, $\gamma=10^{-2}$, $\epsilon=10^{-4}$, $\tau=t/\tau_R$. На (а) и (b) кривые 1 получены в приближении среднего поля, 2 – без этого приближения, $E_p^0=4\times10^{-4}$. На (а) кривые 3 и 2 – динамика входного и прошедшего через конденсат пробного поля E_p и |E(y=1)|, соответственно. На (c) кривые 1, 2, 3 получены при $E_p^0=2\times10^{-4}$, 4×10^{-4} , 6×10^{-4} , кривая 4 -- динамика нормированной интенсивности входного пробного поля $(E_p/E_p^0)^2$.

Литература

- 1. S. Inouye, R.F. Löwupta et. al. Phys. Rev Lett., 85, 4225 (2000).
- 2. E.D. Trifonov, Laser Phys., 12, 211 (2002).
- 3. Е.Д. Трифонов, Н.И. Шамров, ЖЭТФ, 126, 54 (2004).
- 4. Н.А. Васильев, Е.Д. Трифонов, Опт. и спек., 96, 625 (2004).
- 5. Н.И. Шамров, Квант. электроника, 38, 29 (2008).

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СФЕРИЧЕСКИЕ НАНООБОЛОЧКИ: ЭФФЕКТ ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ

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

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

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

³ Саратовский государственный технический университет, Россия, 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77, телефон (8452) 50-77-40, Email tuchinvv@mail.ru

Рассмотрено воздействие импульсного лазерного излучения (нанооболочки) сферической композитные наночастицы на формы. В результате моделирования, основанного на численном решении нестационарного уравнения теплопроводности с учетом пространственной неоднородности поглощения излучения в пределах наночастиц, обнаружен новый тепловой эффект, состоящий в формировании на их поверхности горячей зоны обручевидной формы в плоскости, ортогональной вектору поляризации облучающего света. Обсуждаются возможные приложения эффекта ЭТОГО В области нанотехнологии И биомедицины.

В настоящее время активно исследуется возможность использования наноразмерных частиц в различных технических и биомедицинских приложениях, в частности, в онкологии для лазерного фототермолиза раковых клеток, маркированных такими частицами (см. [1-4] и цитируемую там литературу). Несмотря на большое число работ по этой тематике, детальное изучение кинетики трехмерного распределения температурного поля как в пределах самих поглощающих наночастиц, так и в

непосредственной близости от них, представляет особый интерес для управления температурными эффектами на масштабах соизмеримых и меньших размеров наночастиц. Насколько нам известно, такие расчеты выполнены в настоящей работе впервые.

Первоначально было проанализировано пространственное распределение поглощения Q линейно поляризованного света, дифрагировавшего в сферическую нанооболочку. В сферической системе координат, начало которой совмещено с центром нанооболочки, а полярный угол в отсчитывается от вектора поляризации облучающего поля, Q не зависит от азимутального угла, но изменяется по толщине оболочки и по углу θ. Причем, $(Q \sim \sin^2 \theta)$ зависимости поглощение последней согласно максимально «на экваторе» (при $\theta = 90^\circ$) и пренебрежимо мало на полюсах (при $\theta = 0$ и $\theta = 180^{\circ}$). Т.о., актуален вопрос: как и условиях пространственная неоднородность при каких повлияет на характеристики возникающего температурного поля?

нестационарного Моделирование температурного поля, возникающего в среде, содержащей наноразмерные частицы, при ее облучении импульсным лазерным светом, основывалось на решении нестационарного численном уравнения теплопроводности с учетом пространственной неоднородности поглощения излучения в пределах наночастиц, Расчеты были композитных наночастиц выполнены ДЛЯ нанооболочек сферической формы с ядром из плавленого кварца радиусом R=70 нм и золотым покрытием толщиной 15 нм. Облучение осуществлялось линейно поляризованным лазерным светом на длине волны 800 нм и представляло собой серию импульсов прямоугольной формы амплитуды *I*, длительности τ_{on} , разделенных временными интервалами тоff, (период облучения $\tau = \tau_{on} + \tau_{off}$). На рисунке представлены кинетика пространственного распределения температуры T В системе наночастицаокружающая среда (а) и двумерное распределение Т в момент окончания 5-го облучающего импульса (в) при τ_{on} =50 пс, $\tau = 10$ Hc, I = 4.5 MBT/cm².



Рис. Распределения температуры *T* в системе сферическая нанооболочкаокружающая среда (вода) при облучении серией из 5-и импульсов
прямоугольной формы. Длительность каждого импульса τ_{on}=50 пс, период τ=10 нс, интенсивность излучения *I*=4.5 MBt/cm². (а) – радиальные зависимости *T* в моменты времени окончания *j* –ого облучающего импульса, *j*=1÷5 - номера соответствующих кривых. (б) - двумерное распределение *T* в момент окончания 5-го облучающего импульса (в силу симметрии здесь указана только 1/4 часть полного распределения). Угол θ отсчитывается от оси Z, направленной вдоль вектора поляризации облучающего поля.

Помимо радиальной неоднородности Т (см. рис, а) отчетливо углу неоднородность по θ, отсчитываемому видна OT направления вектора поляризации лазерного поля и достигающая величины $\Delta T_{\theta} \approx 25^{\circ}$ C (см. рис, б). Однако эта неоднородность оказывается заметной только для достаточно коротких световых импульсов. В качестве критерия значимости неоднородности ΔT_{θ} можно принять условие превышение этой величиной некоторого фиксированного уровня: $\Delta T_{\theta} > a$. Тогда время «жизни» такой неоднородности можно представить суммой $\Delta \tau = \Delta \tau_{on} + \Delta \tau_{off}$, где температурного есть нарастания первое слагаемое время перепада выше уровня: $\Delta T_{\theta} = a$, а второе - время релаксации же уровня. Приняв ЭТОГО перепада ΔТ _θ до $a=1^{\circ}C$ В

рассмотренных нами случаях для импульсов длительностью менее 0.5 нс было получено: $\Delta \tau_{on} \approx \tau_{on}$, $\Delta \tau_{on} \leq 0.05$ нс.

образом, впервые продемонстрировано, что при Таким сферических рассмотренных облучении нанооболочек импульсами поляризованного линейно лазерного света существует следующий пикосекундного диапазона эффект пространственно-временной локализации температурного поля:

1. Температурное поле, возникающее в объеме собственно наночастицы и в непосредственной близости от нее, имеет выраженную пространственную неоднородность, которая нарастает во время каждого отдельного импульса облучения и существует в течение малого временного интервала $\Delta \tau_{off}$ после его завершения, что определяет ее «время жизни».

2. Нарушается радиальная симметрия распределения температуры относительно центра нанооболочки, что приводит к заметной неравномерности нагрева наружной поверхности наночастицы и возникновению на ней «горячей» зоны в форме ортогональной обруча лежащего В плоскости, вектору облучающего Обнаруженная поляризации света. пространственно-временная локализация температурного поля должна учитываться в таких приложениях, как дефрагментация нанооболочек, лазерная оптопорация клеток, фототермолиз раковых клеток и фототермическое вскрытие микрокапсул с препаратами. Использование эффекта лекарственными пространственно-временной локализации температурного поля перспективно с точки зрения минимизации травмирующего действия повышенной температуры живую на ткань И дополнительные предоставляет возможности прецизионного управления названными выше процессами.

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, Квантовая электроника, **38**, 504 (2008).
- 3. В.В. Климов. Наноплазмоника (Физматлит, Москва, 2009).

4. Аветисян Ю.А., Якунин А.Н., Тучин В.В. Квантовая электроника, **40**, 1081 (2010).
ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ИОНОВ ЦЕРИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ РbGa₂S₄

<u>Г.Р. Асатрян</u>, В.В. Бадиков¹, В.А. Храмцов, Д.Д. Крамущенко, Гомзин Ю.В.²

ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194221, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26, E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru ¹ Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар ² Кафедра "Прикладная физика", СПбГУСЭ, г. Санкт-Петербург

В данной работе впервые обнаружены и исследованы спектры ЭПР ионов Ce^{3+} в PbGa₂S₄. Исследования спектров ЭПР проводились на стандартном радиоспектрометре X-диапазона, в температурном интервале 4 – 40К. Для низкотемпературных исследований использовался гелиевый криостат проточного типа. Монокристаллы выращивались известным методом Бриджмена-Стокбаргера в Кубанском Государственном университете.

В PbGa₂S₄:Се, при низких температурах, наблюдается спектр ЭПР, состоящий из большого количества компонент (более 50). На рис. 1 приведены угловые зависимости спектра при вращении внешнего магнитного поля в кристаллографической плоскости



Рис. 1. Угловая зависимость спектров ЭПР ионов Ce^{3+} в PbGa₂S₄ от $\theta = 0^0$ до 90⁰ в плоскости (*ac*) с интервалом 5⁰.

(*ac*). По температурным зависимостям возможно выделить три наиболее интенсивных магнитно-неэквивалентных центров Ce^{3+} , обозначаемых нами как Ce1, Ce2, Ce3. Это качественно соответствует трем различным структурным положениям Pb1, Pb2 и Pb3 ионов свинца в кристаллической решетке PbGa₂S₄, описанным ранее в работе [1].

Естественный церий не имеет нечетных изотопов и поэтому в спектрах ЭПР от них не наблюдается магнитная сверхтонкая структура (СТС). Линии меньшей интенсивности (сателлитные) сгруппированы около основных линий (рис. 1), имеют сходные с ними угловые зависимости резонансных магнитных полей и ширины линий. С учетом этого, а также по оценке средних значений *<g>*, *g* – факторов, сателлитные линии также приписаны нами ионам Ce³⁺. Все три основных парамагнитных центра Ce³⁺ проявляют аксиальную симметрию в плоскости (ab) кристалла. Спектры Се1, Се2 и Се3 в плоскости (ас) описываются спиновым гамильтонианом аксиальной симметрии со спином S = 1/2. центров оси ЭТИХ совпадают Локальные магнитные С кристаллографической осью с. Значения д тензора для этих типов центров Се³⁺ приведены в таблице 1. Подробное изучение ориентационных зависимостей и точный расчет параметров всех линий малой интенсивности пока не представляется возможным из-за наложений.

Таблица 1				
Центр д		g⊥		
Ce	- 11	_		
Cel	2.780	0.753		
Ce2	2.680	0.803		
Ce3	2.561	0.863		

Гетеровалентное замещение иона основы Pb²⁺ на Ce³⁺ в кристаллической решетке тиогаллата свинца требует зарядовой компенсации. Причиной наблюдения такого большого количества линий в спектре ЭПР возможно, по нашему мнению, если при локальной компенсации заряда образуется дефект в

анионных узлах в окружении Ce^{3+} . Это приводит к смещению ионов серы, искажению симметрии и величины кристаллического поля на парамагнитном центре. В окружении каждого иона Pb^{2+} , замещаемого ионом Ce^{3+} находится по 8 ионов серы, образующих тетрагональную антипризму. При всех возможных искажениях анионных узлов второй координационной сферы возможно образование более чем 30 различных парамагнитных центров.



Рис. 2. Угловые зависимости Ce1 и двух сателлитных линий в области $\theta = 90^{\circ}$.

На рис. 2 приведены подробные угловые зависимости одного из основных и некоторых сателлитных линий с дефектом в ближайшем окружении, вблизи ориентации $\theta = 90^{0}$, в области больших магнитных полей. У таких центров главные магнитные оси отклоняются на угол $\pm 5^{0}$ от кристаллографической оси *c*, изменяются также параметры спинового гамильтониана.

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. В.Н. Каменщиков, В.А. Стефанович, З.П. Гадьмаши, В.И. Сидей, Л.М. Сусликов. ФТТ, 2007, т.49, в.2, с. 338.

ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ГАДОЛИНИЯ В КРИСТАЛЛАХ RbPb₂Cl₅:Dy.

<u>Важенин В.А.</u>, Потапов А.П., Ивачёв А.Н., Артёмов М.Ю., Гусева В.Б.

Уральский федеральный университет (УрФУ), Центр классического образования, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19 E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

Поиск новых активных сред для твердотельных лазеров с ап-конверсионной накачкой селективной резонансной И ультрафиолетовом, генерирующими диодами, В лазерными инфракрасном (ИК) диапазонах среднем ВИДИМОМ И при комнатной температуре, привел к разработке нового семейства низкосимметричных кристаллов двойных галогенидов щелочного металла-свинца с общей формулой APb₂Cl₅ (где A= K, Rb). Эти фононным кристаллы отличаются узким спектром, возможностью активации ионами редкоземельных металлов, химической стойкостью и низкой гигроскопичностью.

[1] Авторами С целью определения локализации редкоземельных ионов и механизмов их зарядовой компенсации RbPb₂Cl₅ с примесью в этих кристаллах был исследован широкополосной диспрозия висмута ЭПР И С помощью спектроскопии.

Нами в этих же образцах на спектрометре EMX Plus (Bruker) при комнатной температуре обнаружен спектр высокоспинового Gd^{3+} . присутствующего (S=7/2) редкоземельного иона В неконтролируемой кристалле примеси. В качестве Ориентационное поведение положений переходов этого спектра в двух плоскостях приведено на рис. 1-2. Расщепление всех сигналов при уходе от осей **a**, **b**, **c** на две компоненты (рис. 1-2) обусловлено наличием в структуре двух позиций свинца, переходящих друг в друга отражением в плоскости ас [2-3]. Именно в этих позициях, скорее всего, локализуются ионы гадолиния [1]. В плоскости ас спектры двух центров совпадают.

Анализ угловых зависимостей резонансных положений

переходов позволил нам определить параметры спинового гамильтониана [4] триклинного центра Gd^{3+} (см. табл. 1) в системе координат $\mathbf{z}||\mathbf{c}, \mathbf{x}||\mathbf{a}, \mathbf{y}||\mathbf{b}$ [3]. Для получения спинового гамильтониана второго центра нужно изменить знаки c_{nm} .



структуре Согласно [2-3] RbPb₂Cl₅ В имеется две ИОНОВ позиции свинца неэквивалентные С триклинной симметрией. Ближайшее окружение одной представляет собой тригональную призму с координационным трехшапочную числом 9. Другая позиция находится в искаженном октаэдре с раздвоенной вершиной, координационное число 7. Магнитная кратность для парамагнитного центра в обеих позициях равна 2, поскольку имеются положения, связанные С указанными операцией отражения в плоскости ас.

Параметр	Величина	
g	1.991(2)	
b ₂₀	-851	
b ₂₁	23	
b ₂₂	-299	
c ₂₁	-1478	
c ₂₂	156	
b ₄₀	-10	
b ₄₁	5	
b ₄₂	-49	
b ₄₃	-276	
b ₄₄	-135	
c ₄₁	37	
c ₄₂	-29	
c ₄₃	78	
c ₄₄	9	
F	37	

Таблица 1. Параметры спинового гамильтониана второго и четвертого ранга (константы шестого ранга малы) триклинного центра Gd³⁺ в RbPb₂Cl₅ при комнатной температуре. Среднеквадратичное отклонение F, b_{nm} и c_{nm} приведены в МГц. Для определения параметров использованы 292 положения переходов в различных ориентациях.

Таблица 2. Сферические координаты ближайшего окружения позиции Pb²⁺ (трехшапочная тригональная призма) в кристаллах RbPb₂Cl₅ и PbCl₂.

RbPb ₂ Cl ₅	$(P12_1/c1)$	PbCl ₂	(P _{nma})	
z a [3]		z b [5]		
R, Å	θ , degree	R, Å	θ , degree	
3,10	48,12	3,07	42,52	
3,24	128,98	3,07	137,48	
3,01	49,67	2,88	38,00	
3,04	131,03	2,88	142,00	
3,00	48,57	3,64	51,55	
3,02	134,68	3,64	128,45	
4,24	96,14	3,08	90	
3,11	82,521	2,85	90	
3,14	98,32	3,08	90	

Для решения вопроса, в какой из двух неэквивалентных позиций Pb^{2+} локализуется ион Gd^{3+} , воспользуемся информацией о структуре $PbCl_2$ и парамагнитном резонансе Gd^{3+} в этом кристалле. В хлориде свинца ион Pb²⁺ занимает единственную позицию (локальная симметрия C_S), ближайшее окружение которой представляет трехшапочную призму [5], очень похожую полиэдров, содержащих свинец в RbPb₂Cl₅. ОДИН ИЗ на окружающих позицию Pb^{2+} ИОНОВ хлора Координаты В кристаллах RbPb₂Cl₅ и PbCl₂ приведены в табл. 2.

В результате исследования парамагнитного резонанса ионов Gd^{3+} в PbCl₂ авторы [6] получили следующие параметры тонкой структуры второго ранга: $b_{20} = 297(6)$, $b_{22} = -1310(6)$ МГц при $z\perp\sigma$ (где σ - плоскость отражения в C_S). В аналогичной системе координат определенные нами параметры тонкой структуры Gd^{3+} в RbPb₂Cl₅ имеют значения: $b_{20} = 276$, $b_{22} = -1606$, $b_{21} = -96$, $c_{21} = 298$ МГц. Близость величин параметров b_{20} и b_{22} в RbPb₂Cl₅ и PbCl₂ (b_{21} и c_{21} в группе симметрии C_S отсутствуют) позволяет утверждать, что Gd³⁺ и другие редкоземельные ионы замещают в RbPb₂Cl₅ позицию свинца с координационным числом 9 и нелокальной компенсацией избыточного положительного заряда.

Работа финансово поддержана в рамках конкурса молодых ученых УрФУ.

Литература

- 1. Г.С. Шакуров, И.И. Фазлижанов, В.А. Шустов, А.Г. Охримчук, Н.В. Личкова, В.Н. Загороднев. Материалы XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 2010, с. 22.
- 2. K. Nitsch, M. Dusek, M. Nikl, K. Polak, M Rodova. Progr. Crystal Growth Charact. **30**, 1-22 (1995).
- 3. H. Monzel, M. Schramm, K. Stöwe, H.P Beck. Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 408–411 (2000).
- 4. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, Москва, Наука, 1972, С. 121.
- 5. M. Lumbreras, J. Protas, S. Jebbari, G.J. Dirksen, J. Schoonman. Solid State Ionics **20**, 295–304 (1986).
- 6. H.C.W. Beijerinck, B. Willemsen. Physica, 47, 515-522 (1970).

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В МИЛЛИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ВОЛН МЕТАЛЛ – ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ.

<u>¹Калёнов Д. С.</u>, ¹Мериакри В. В., ¹Мымрин А. Н., ¹Пархоменко М. П., ¹Фон гратовски С. В., ²Лу Куанг-Ли.

¹ Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова РАН; РФ; 141190; г. Фрязино, МО, пл. Введенского 1; 496-56-5-24-59; meriakri@ms.ire.rssi.ru ² Institute of chemistry, Academia Sinica; Taipei 115, Taiwan; 886-2-2-7898519; lu@chem.sinica.edu.tw

Введение. Металл - органические каркасные структуры (МОКС) являются одним из самых интересных классов пористых нано- структурированных гибридных органо-неорганических Пористые твердые вещества имеют материалов огромное научное и технологическое значение из-за их способности взаимодействовать с атомами, ионами и молекулами не только на поверхности, но и во всем объеме материала. Химия МОКС высокостабильных обширный класс создала материалов. Последние исследования по разработке и синтезу МОКС дали фундаментальных и прикладных исследований. возможность МОКС очень перспективны для потенциального применения в областях адсорбционной сепарации, создания сенсоров, мембран, сорбентов для газов, очистки и хранения газов, создания телекоммуникационных и промышленных электронных приборов и компонентов, изоляционных материалов.

Важное значение для понимания взаимодействия МОКС с имеют излучением исследования электромагнитным их диэлектрических свойств. Такие исследования проводились на радиочастотах микроволнового до диапазона вплоть И длинноволновой части миллиметрового (MM) диапазона[1-5]. Однако МОКС практически не исследовались в коротковолновой части ММ диапазоне волн, где могут проявляться специфические свойства пористой каркасной структуры и ее наполнителя МОКС. Поэтому нами были измерены диэлектрические свойства

двух МОКС в диапазоне частот 90-115 ГГц.

Пористые МОКС: материал 1 $\{K_2[Ni_3(btec)_2(H_2O)_4]\cdot 4H_2O\}_n$ (btec = benzene-1,2,4,5-tetracarboxylate) и материал 2 $\{K_2[Mn_3(btec)_2(H_2O)_4]\cdot 4H_2O\}_n$ были сформированы в гидротермических условиях.

Методика измерения. Для определения комплексного коэффициента преломления $N = n - i\kappa$ И комплексной диэлектрической проницаемости $\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - i\mathcal{E}_2$ исследуемых образцов материалов измерялись коэффициенты пропускания Т и отражения R (по мощности) плоско – параллельных образцов [5]. Измерения проводились в диапазоне частот 90 - 115 ГГц на панорамном измерителе КСВН И ослаблений на основе генератора сигналов РГ4 - 14.

Блок – схема установки приведена на рис. 1. Здесь 1 – панорамный измеритель КСВН и ослаблений на основе генератора сигналов РГ4 - 14, 2 – направленный ответвитель падающей волны, 3 – направленный ответвитель отраженной волны, 4 – изгиб волновода, 5 – излучающий рупор, 6 – приемный рупор, 7 – направленный ответвитель прошедшей волны, 8 – детекторные секции, 9 – согласованная нагрузка, 10 – исследуемый образец толщиной *l*, 11 – индикаторный блок.



Рис. 1. Блок – схема установки

При толщине образца l_1 , практически обеспечивающей отсутствие в нем интерференции (поглощение в образце более 5 – 7 дБ), Т и R связаны с ε_1 и ε_2 соотношениями:

$T = (1-R)^2 e^{-2\alpha l},$	(1)
$R = \left \frac{\gamma_0 - \gamma_{\varepsilon}}{\gamma_0 + \gamma_{\varepsilon}} \right ^2$	(2), где
$\gamma_0^2 = k^2 - g^2,$	(3)
$\gamma^2 = k^2 \varepsilon - g^2.$	(4)

Здесь $k = \frac{2\pi f}{c}$, c – скорость света, f – частота, g – поперечное волновое число, равное для основной волны H_{10} в прямоугольном волноводе $\frac{\pi}{a}$, a – размер широкой стенки. В нашем случае образец помещается в раскрыве рупора 5, т.е. a = 10 мм.

Из (3) следует, что при частотах порядка 100 ГГц величина g^2 при a = 10 мм составляет порядка 2% от k^2 и еще меньше в случае $k^2 \varepsilon$. При реальных погрешностях измерения Т и R, связанных с отражениями от рупоров и изменением условий дифракции между ними при внесении образца 10 [6], влиянием g^2 можно пренебречь и определять ε_1 и ε_2 по упрощенным формулам (3) и (4) без g^2 , что и делалось в нашем случае.

Результаты измерений. Результаты измерений приведены в Таблицах 1 и 2.

<i>f</i> , ГГц	92.5	104.2	114.8			
ε ₁	2.21	2.43	2.57			
ε ₂	0.057	0.081	0.096			

Таблица 1. Материал 1

В этом случае ε₁ возрастает с увеличением частоты, что указывает на недебаевский характер дисперсии в материале.

<i>f</i> , ГГц	92.5	99.8	114.0
ε ₁	3.32	3.21	3.07
ε ₂	0.11	0.11	0.11

Таблица 2. Материал 2

В случае материала 2 ε_2 практически не зависит от частоты, а ε_1 падает с ростом частоты, то есть в нашем диапазоне мы находимся в окрестности максимума ε_2 .

Выводы. Результаты измерений показывают, что исследованные МОКС обладают в коротковолновой части миллиметрового диапазона недебаевской дисперсией, скорее всего дисперсия носит характер сильно демпфированного резонансного поглощения.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 10-02-13310-РТ_ОМН и 11-02-93965-ЮАР_а.

Литература.

- 1. C.A. Grimes, C. Mungle, D. Kouzoudis, S. Fang and P.C. Eklund "The 500 MHz to 5.50 GHz complex permittivity spectra of singlewall carbon nanotube-loaded polymer composites" Chemical Physics Letters, v. 319, p. 460–464, 2000. 1995.
- 2. M. F. Lin, W. Kenneth and K. Shung "Plasmons and optical properties of carbon nanotubes" Phys. Rev. v. B50, p. 17744, 1994.
- 3. C. A. Grimes, E. C. Dickey, C. Mungle, K. G. Ong and D. Qian "Effect of purification of the electrical conductivity and complex permittivity of multiwall carbon nanotubes" J. Appl. Phys., v. 90, No. 8, p. 4135 2001.
- 4. Junhua Wu, Lingbing Kong "High microwave permittivity of multiwalled carbon nanotube composites" Appl. Phys. Lett. v. 84, iss. 24, pp. 4956–4958, 2004.
- H. C. F. Martens, J. A. Reedijk, and H. B. Brom. Measurement of the complex dielectric constant down to helium temperatures. I. Reflection method from 1 MHz to 20 GHz using an open ended coaxial line. Rev. Sci. Instrum. 71, 473 (2000);
- 6. Брандт А.А. «Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах». М. Физматгиз, 1963 г.

СКАНИРУЮЩИЙ МИКРОСКОП БЛИЖНЕГО ПОЛЯ С УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКОЙ В КАЧЕСТВЕ ЗОНДА

Колеров А.Н., Онищенко Д.В.

ГОУ, ВПО, Московский институт электронной техники (Технический университет) 124498, Москва, К-498, МИЭТ, E-meil: kolerov-miet@yandex.ru., тел: 8-916-541-31-77

Abstract: A sourse of local electromagnetic field is created and the conditions of localization of the region of donoracceptor interaction are optimized so as to implement the Forster type energy transfer that determines the spatial and frequence resolution of a near-fild scaning microscope employing carbon nanotubeas the probe.

Введение. Изучение объектов наноразмерных величин, проводят с помощью сканирующих туннельных, зондовых, электронных микроскопов. Хорошие атомно-силовых И результаты можно получить, используя оптические методы, к числу которых относится сканирующая зондовая микроскопия ближнего поля (СЗМБП). В ее основе лежит механизм резонансной передачи электромагнитной энергии от источника к изучаемому объекту за счет диполь-дипольного (Ферстеровского) взаимодействия. Исследование наноразмерных объектов требует локализации энергии светового источника, ближнее поле которого соизмеримо с размерами изучаемых объектов взаимодействия. Сканирование зоной источника И электромагнитного излучения, относительно объекта. позволяет регистрировать структуру изучаемого объекта. взаимодействия источника излучения с либо характер веществом. Все перечисленные методы можно применять только по окончанию процедуры термического синтеза углеродного наноматериала. Ранее использовалось отверстие в экране отверстие кварцевом (или СВЯЗИ В световоде). a проникающее через него излучение, (игольчатый источник света – Рис.1) использовалось для облучения изучаемого

объекта, находящегося вблизи отверстия (ближняя зона) [1-3].



Рис.1. Пояснение работы СЗМБП с использованиием лазерного источника излучения

Изготовление игольчатых источников излучения для СЗМБП процедура дорогостоящая и требует больших усилий. Прогресс в этой области позволил создавать СЗМБП, а это направление названо оптической микроскопией ближнего поля (Aperture Scanning near-field Optical Microscopy-SNOM) [1-3]. Пространственное разрешение при использовании *SNOМ*-микроскопов достигает десятков нанометров. Взаимодействие источника (донор) с изучаемым объектом за счет диполь-дипольного (Ферстеровского) (акцептор) взаимодействия с последующей регистрацией характеристик флуоресценции [3-4] позволило увеличить разрешение SNOM микроскопии до 0.5-5нм. Для создания микроскопа ближнего поля необходимо сделать такие операции:

-создать энергетический источник с локальными характеристиками поля (игла, обладающая максимально возможным радиусом кривизны вершины)

-оптимизировать локализацию поля в области «доноракцептор» в зоне Ферстеровского взаимодействия, для увеличения разрешения (рис.2).

Сущность. В работе исследовалась возможность

создания СЗМБП, где зондом служила углеродная нанотрубка (УНТ), легированная церием.



Рис.2. Схема проведения эксперимента микроскопа с УНТ

Определяющим СЗМБП является элементом В «наноигла», на острие которой осуществляется резонансный механизм преобразования излучения внешнего источника (лазер) и передача энергии возбуждения изучаемому объекту [3-4]. На острие иглы формируется локальный источник электромагнитной энергии, который осуществляет возбуждение (молекул) вблизи (или поверхности) на исследуемого объекта, флуоресцентное (дипольное) излучение которого несет полезную информацию о самом объекте. Здесь же необходимо иметь (или создать) контролируемый механизм подведения «наноиглы» на малые (нанометровые) расстояния К локальной (нанометровой) Ферстеровского светового области взаимодействия источника с изучаемой поверхностью изучаемого объекта.

Улучшением для этой ситуации может оказаться использование комбинационного рассеяния (КР) от

шероховатой поверхности (или острия иглы), вблизи которой происходит резонансное усиление индуцируемого электромагнитного эффект используется поля. Этот спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния (ΓKP) [4] усиления 3a счет поля аномального около шероховатой острия поверхности (или иглы), вблизи которой находится исследуемый образец. Этот метод эффекта получил название локального усиления интенсивности комбинационного рассеяния игле - (Тір на Enhanced Raman Scattering -TERS).

Для проведения исследований использовалась установка, содержащая [5]: внутрирезонаторный лазерный спектроанализатор (ВРЛС), на базе лазера ГСГГ:Сг⁺³ (λ ~730-790нм) и полихроматор с характеристиками: дисперсия D~0,01-0,5нм/мм (зависит от спектрального интервала) и разрешение R $\leq 10^6$. На установке проведены исследования по идентификации спектров поглощения и эмиссии ГКР углеродных наноматериалов и изменение их динамических характеристик.



Рис.3. Связь динамических характеристик излучения лазера со спектральными характеристиками излучения, регистрируемого полихроматором

Характерное изменение динамических характеристик импульса перестраиваемого лазерного излучения всегда служило косвенным подтверждением образования (синтез) УНТ в плазме, сигнал ГКР от которых регистрируется фотоприемником и осциллографом после полихроматора (см. рис.3).

При термическом синтезе УНT, осциллографом фиксировалась череда генерационных импульсов короткой (<1мкс), регистрировались эквидистантно длительности импульсы, разделенные временными расположенные промежутками ~ 5-20мкс для разных опытов. Возникновение одного (или нескольких) коротких импульса на экране осциллографа сопровождалось появлением интенсивных спектральных линий ГКР на выходе полихроматора. (СМ. рис.3. ј и d-е).

Возникновение острие локального УHT, поля на возбужденного излучением лазера, простирается за пределы (нескольких) сфероида (YHT), состоящего из одного молекулярных слоев углерода, между которыми возникают взаимодействия [4-5]. электромагнитные Вырожденные резонансы из-за взаимодействия изолированных углеродных молекулярных слоев УНТ расщепляются, и генерационный содержит один (или несколько) пичков, УНТ спектр регистрируемых осциллографом. Аналогичное расщепление наблюдается спектре ГКР, который определяется В электромагнитными резонансами системы (YHT) содержащих углеродных (или несколько) ОДИН молекулярных слоев, характеризующих одностенную ИЛИ многостенную (структуру) УНТ.

Зарегистрированные эмиссионные спектры ГКР (рис.4) позволяют констатировать, что установка работала как СЗМБП. При этом удалось зафиксировать тонкую структуру интенсивных линий ГКР (область линий $\lambda_1 \sim 783,33$ нм и $\lambda_2 \sim 785,53$ нм), регистрируемых после полихроматора и характеризующих освещенные торцы стенок УНТ и их масштабирование (размеры между стенками).



Рис.4. Эмиссионные спектры ГКР, регистрируемые ОЗМБП (разрешение ~1 ангстрем)

Изображенные спектры (тонкая структура линий ГКР) отнесены к процессу термосинтеза стенок УНТ в плазме в режиме реального времени. Ближняя зона освещаются С помощью УНТ-зонда, который является источником флуоресцентного света. регистрируются И полихроматором. Т. обр., установка работала как СЗМБП с иглой, роль которой осциллирующей выполняла УHТ, вызывающая появление гигантского сигнала флуоресценции полихроматора торцы УНТ (освещающая И на выходе позволяющая регистрировать полихроматором изображение торцов). Обработка измерений позволила оценить ИХ расстояния между стенками (линиями) ГКР в диапазоне 0.09-0.29нм. Аномальное изменение интенсивности регистрируемых пичков (спектральных И генерационных) возникновения резонансов, обуславливающих характеризуют плазме. Количество линий, (термосинтез) УHТ В рост регистрируемых полихроматором В спектре И количество генерационных пичков, регистрируемых осциллографом, отнести к тестовой процедуре термического синтеза можно УНТ в плазме.

Спектры, изображенные на рис.4 (структура линий ГКР), термосинтеза стенок УНТ в плазме, отнесены к процессу дипольного излучения которые освещаются С помощью становится источником УНТ, которая флуоресценции И полихроматором. Установка работала как регистрируются СЗМБП с осциллирующей иглой, роль которой выполняла УHТ. появление гигантского вызывающая сигнала флуоресценции полихроматора. Обработка на выходе

измерений для разных опытов позволила оценить расстояния между зарегистрированными линиями (стенками) ГКР в диапазоне 0.09-0.29нм (для разных опытов). Используемая плазма осуществляла подведение (пульсации) *«наноиглы»* на малые (нанометровые) расстояния в локальной (нанометровой) области Ферстеровского взаимодействия источника с поверхностью объекта.

Выводы. Впервые, в практике сканирующей микроскопии, в качестве игольчатого зонда использована УНТ и создан микроскоп (с применением эффекта ГКР), разрешение которого превышает разрешение известных ближнепольных микроскопов. Впервые получено оптическое изображение структуры торцов УНТ в виде тонкой структуры спектров ГКР.

Литература.

- 1. R.Kopelman, W.Tan // Appl.Spectr.Rev. 1993. V.39. p.39
- 2. Anderson N. et al, //Materials Today, 2005, s.50
- 3. Е.Образцова, И.Яминский, //Наноиндустрия, 2080. №,1, с.184.
- 4. Ченг Ч, Фуртак Т. // Гигантское комбинационное рассеяние. 1984. М. Мир. 407с.
- 5. Колеров А.Н. //ПЖТФ, 2011, т.32, вып.6.

АНАЛИЗ НЕЗЕРКАЛЬНОСТИ СОПРЯЖЕННЫХ ТОНКОСТРУКТУРНЫХ СПЕКТРОВ НА ПРИМЕРЕ СТИЛЬБЕНА И 1,4-ДИСТИРИЛБЕНЗОЛА

Компанеец В.В., Войтова Н.А., Васильева И.А.

Московский педагогический государственный университет, 119992 Москва. rea-my@mail.ru

Последние 15 лет ведутся интенсивные исследования фотофизических оптических свойств полимерных И И π-конъюгированных органических соединений, олигомерных являются структурной которых частью стильбены И полифениленвинилен). (например, дистирилбензолы Эти обладают соединения квазиметаллической электропроводностью со сравнительно небольшой запрещенной зоной (от 1,5 эВ до 3-4 эВ). Подобные соединения используются перспективных создании новых материалов при ДЛЯ молекулярной электроники и нелинейной оптики.

Молекулу 1,4-дистирилбензола формально можно получить присоединением в параположении транс-стильбена фенильного кольца с еще одной этиленовой связью (--CH=-CH-Ph), т.е. ее можно представить как сдвоенную молекулу стильбена. Это приводит к стабилизации геометрии молекулы в плоской конформации и существенному удлинению π-связи. Поэтому сравнительный представляет интерес анализ спектральных свойств количественная параметров И оценка близких по энергиям и внутримолекулярных взаимодействий обусловленными одинаковыми внутримолекулярными колебаниями вибронных стильбена (СБ) и 1,4переходов дистирилбензола (ДСБ).

Тонкоструктурные сопряженные спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции СБ и ДСБ приведены на рис. 1 и 2. Спектры ДСБ сдвинуты относительно спектров СБ на ~60 нм в длинноволновую область. Между сопряженными спектрами обоих соединений наблюдается нарушение зеркальной

симметрии по спектрам как по распределению интенсивности, так и по частотам.



Рисунок 1. Спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) стильбена в *н*-гексане концентрации C=10⁻⁵ M/л при 4,2 К.



Рисунок 2. Спектры флуоресценции (слева) и возбуждения флуоресценции (справа) 1,4-дистирилбензола в *н*-гексане концентрации C=10⁻⁵ М/л при 4,2 К.

Тонкая структура в спектрах обоих соединений проявляется на сплошном, интенсивном фоне. Определить значения относительных интегральных интенсивностей каждой вибронной

Стильбен			1,4-дистирилбензол				
Флуо- ресценция (v,см ⁻¹) I (отн. ед) v ₀₋₀ =30050 ±5 см ⁻¹	Возбужд. Флуоресц. (v,см ⁻¹) I (отн. ед) v ₀₀ = 30080±5 см ⁻	Параметр FC a/2	Параметр НТ α	Флуо- ресценци я (v,cм ⁻¹) I (отн. ед) $v_{0.0}=$ 25610 ±5 см ⁻¹	Возбужд. Флуоресц. (v,см ⁻¹) I (отн. ед) v ₀₀ = 25610±5 см ⁻¹	Параметр FC a/2	Параметр НТ α
224 (0,70)	206 (0,61)	0,8 1	0,0 3		205 (0,39)	0.3 6	0.26
	320 (0,24)	0,3 8	0,1 0	337 (0,13)	336 (0,54)	0.5 5	0.19
	897 (0,10)	0,3 3	0,0 2	887 (0,07)		0.1 8	0.08
	993 (0,22)	0,4 8	0,0 2	1008 (0,15)	996 (0,11)	0.3 6	0.03
1014 (0,25)		0,4 8	0,0 2	1036 (0,10)	1021 (0,07)	0.3 0	0.03
	1187 (0,18)	0,5 3	0,1 0	1188 (0,28)	1181 (0,20)	0.4 9	0.04
1213 (0,40)		0,5 3	0,1 0	1209 (0,15)		0.2 5	0.15
1337 (0,29)	1335 (0,18)	0,4 8	0,0 6	1360 (0,27)		0.3	0.21
	1453 (0,30)	0,5 8	0,0 3	1448 (0,22)		0.2 9	0.19
1603 (0,47)	1608 (0,52)	0,7 0	0,0 2	1600 (0,54)	1610 (0,26)	0.6 2	0.11
1653 (0,58)		0,3 8	0,3 8	1657 (0,09)	1668 (0,22)	0.3 9	0.09

полосы по экспериментальным спектрам можно только с большой погрешностью. Поэтому эти значения были получены в процессе моделирования спектров по методике, описанной в работе [1]. В рамках современной теории молекулярных спектров в адиабатическом приближении, позволяющей учесть влияние на форму оптических полос одновременно франк-кондоновского (FC) и герцберг-теллеровского (HT) взаимодействий [2] для каждого вибронного перехода были рассчитаны параметры а и а (FC- и HT- взаимодействий, соответственно). Из таблицы видно, что даже в 11 колебаниях, общих для обоих соединений, параметры внутримолекулярных взаимодействий для молекул СБ и ДСБ отличаются, что приводит к различию в распределении интенсивности по спектрам. Наблюдаемая незеркальность между сопряженными спектрами по частотам каждого из исследуемых соединений, обусловлена отсутствием соответствующей полосы спектров: сопряженных флуоресценции ОЛНОМ ИЗ или В флуоресценции. возбуждении Так в спектре возбуждения флуоресценции СБ наблюдаются вибронные полосы с частотами 320, 897, 993, 1187, 1453 см⁻¹ отсутствующие в спектре флуоресценции. В спектре возбуждения флуоресценции ДСБ не наблюдаются полосы с частотами 887, 1209, 1360, 1448 см⁻¹, спектре флуоресценции. Таким образом, проявляющиеся в незеркальность сопряженных спектров наблюдаемая исследуемых соединений объясняется интерференцией франккондоновского и герцберг-теллеровского взаимодействий.

Литература

- 1. Naumova N.L., Vasil'eva I.A., Osad'ko I.S., Naumov A.N. Evaluation of parameters of intramolecular interaction from absorption and fluorescence spectra of substituted arylpolyene with poor resolved vibrational structure //Jornal of Luminescence. 2005, V.111, p.37-45.
- 2. Осадько И.С. Селективная спектроскопия одиночных молекул. М.: Физматлит, 2000, с. 55.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ ДОНОРОВ НА ВЫШЕЛЕЖАЩИЕ УРОВНИ АКЦЕПТОРОВ

И.В. Кочубей, О.В. Трофимова, Е.Н. Тумаев

Кубанский государственный университет 350040, Россия, г.Краснодар, Ставропольская, 157, тел. 8(918)322-38-91, e-mail: tumayev@phys.kubsu.ru

Процессы переноса энергии электронного возбуждения доноров на вышележащие уровни акцепторов (процессы апконверсии) могут происходить способами, различающимися как по числу и типу примесных центров (ПЦ), участвующих в элементарном акте взаимодействия, так и по тому, какие энергетические уровни оказываются заселенными в процессе переноса [1-3]. В настоящих материалах рассматривается процесс ап-конверсии в системе однотипных возбужденных примесных центров по схеме, изображенной на рис.1.



Рис.1 Схема кооперативной ап-конверсии в системе однотипных примесных центров

Ап-конверсия в системе однотипных возбужденных примесных центров по схеме $D^* + D^* + D \rightarrow D + D + D^{**}$ требует для своей реализации "третье тело" – невозбужденный донор, на котором и происходит суммирование возбуждения, следовательно, согласно Феофилову, она может быть отнесена к кооперативному процессу.

Как и всякий кооперативный процесс, ап-конверсия по схеме рис.1, в конечном счете, может протекать различными путями. Если дважды возбужденное состояние D** релаксирует к однократно возбужденному состоянию D*, то в этом случае окончательная деградация возбуждений реализуется по схеме $D^* + D^* + D \to D + D + D^*$. Если же дважды возбужденное состояние потушено, например, если реализуется быстрый вынужденный переход $D^{**} \to D$, обусловленный лазерной генерацией, или имеет место безызлучательный перенос энергии $D^{**} \to A$, то окончательная деградация возбуждений реализуется по схеме $D^* + D^* + D \rightarrow D + D + D$. Последнюю схему ап-конверсии рассмотрим более подробно.

Микроскопические уравнения, описывающие ап-конверсию одного типа активных центров, имеют вид

$$\frac{d\left(n_{D}(\mathbf{r}_{1},t)n_{D}(\mathbf{r}_{2},t)\right)}{dt} = -2A_{D}n_{D}(\mathbf{r}_{1},t)n_{D}(\mathbf{r}_{2},t) - \sum_{\mathbf{r}}W_{DD}(\mathbf{r}_{1}-\mathbf{r},\mathbf{r}_{2}-\mathbf{r})\left(1-n_{D}(\mathbf{r},t)\right)p_{D}(\mathbf{r}), \qquad (1)$$

где $n_D(\mathbf{r},t)$, $n_A(\mathbf{r},t)$ – локальные плотности донорных и акцепторных возбуждений, $p_D(\mathbf{r})$ – оператор проектирования на узлы, занятые примесными центрами (донорами), $W_{DD}(\mathbf{r}-\mathbf{r}',\mathbf{r}-\mathbf{r}'') = \frac{C_{DD}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^6|\mathbf{r}-\mathbf{r}''|^6}$ – вероятность переноса энергии электронного возбуждения от возбужденных доноров в узлах \mathbf{r}' , \mathbf{r}'' на невозбужденный донор в узле \mathbf{r} в единицу времени, C_{DD} – микропараметр донор-донорного взаимодействия.

Считаем, далее, что доноры распределены в пространстве случайным образом, усредним уравнение (1) по пространственному распределению примесных центров. Тогда:

$$\left\langle n_{D}(\mathbf{r}_{1},t)n_{D}(\mathbf{r}_{2},t)\right\rangle = \exp\left(-2A_{D}t\right)\prod_{r}\left[1-x_{D}+x_{D}\times\right]$$
$$\times \exp\left(-\int_{0}^{t}W_{DD}\left(\mathbf{r}_{1}-\mathbf{r},\mathbf{r}_{2}-\mathbf{r}\right)\left(1-n_{D}(t)\right)dt\right],$$
(2)

где $x_D = \langle p_D(\mathbf{r}) \rangle$, и через $n_D(t)$ обозначено усредненное по пространственному распределению среднее значение локальной концентрации возбужденных доноров.

Предполагая, что $n_D(t) \ll 1$ (низкий уровень возбуждения примесных центров), и, учитывая, что $x_D < 1$ всегда, перейдем в (2) от произведения по всем узлам решетки к интегралу по объему кристалла:

$$\left\langle n_D(\mathbf{r}_1,t)n_D(\mathbf{r}_2,t)\right\rangle = \exp\left(-2A_Dt\right)\exp\left[-x_D\frac{N}{V}\int_V\left(1-\exp\left(-\int_0^t W_{DA}\left(\mathbf{r}_1-\mathbf{r},\mathbf{r}_2-\mathbf{r}\right)dt\right)\right)d^3\mathbf{r}\right]$$

где N — число узлов решетки кристалла объемом V. Величина $\sum_{r_1, r_2} \langle n_D(\mathbf{r}_1, t) n_D(\mathbf{r}_2, t) \rangle$ имеет смысл усредненного по распределению акцепторов квадрата числа возбужденных доноров в момент времени t, и, в силу трансляционной инвариантности зависит только от разности $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{R}$. Следовательно, средняя концентрация возбужденных доноров равна $n_D(t) = n_{D0} \exp(-A_D t) v(t)$, где

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2} \exp\left\{-\frac{\mathbf{x}_D N}{2} \int \left[1 - \exp\left(-tW(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}, \mathbf{r}_2 - \mathbf{r})\right)\right] d^3 \mathbf{r}\right\}.$$

Для вычисления $v_D(t)$ представим эту величину как $\sum_{R} \exp\left(-\frac{x_D N}{2}\Pi(R,t)\right),$ где функция потерь $\Pi(R,t)$ дается выражением $\Pi(R,t) = 2\pi \int \left[1 - \exp\left(-\frac{C_{DD}t}{\rho^6(\rho^2 + R^2 + 2\rho R\cos\theta)}\right)\right] \rho^2 \sin\theta d\rho d\theta.$

Вычисление интеграла по *θ* приводит к следующему выражению для функции потерь

$$\Pi(R,t) = \frac{2\pi}{R} \int_{0}^{\infty} \left\{ \left[1 - \exp\left[-\frac{C_{DD}t}{\rho^{6}(\rho - R)^{6}} \right] \right] (\rho - R) - \left[1 - \exp\left[-\frac{C_{DD}t}{\rho^{6}(\rho + R)^{6}} \right] \right] (\rho + R) \right\} \rho d\rho \cdot \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1}{\rho^{6}(\rho - R)^{6}} \right) \right] \left[\frac{1}{\rho^{6}(\rho - R)^{6}} \right] \right] \left[\frac{1}{\rho^{6}(\rho - R)^{6}} \right]$$

Для дальнейшего расчета функция потерь (3) была разложена в ряд по степеням *t*

$$\Pi(R,t) = -2\pi \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{(C_{DD}t)^m}{m!} I_m,$$

где

$$I_m = \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\sin\theta d\theta d\rho}{\rho^{6m-2} \left(\rho^2 + R^2 + 2\rho R \cos\theta\right)^{3m}}.$$

Замкнутое выражение для интегралов І_т получается только при условиях $\rho << R$ и $\rho >> R$, что позволяет определить кинетику дегралдации донорных возбуждений в случае ап-конверсии при малых и больших временах. При малых временах процессы аппроисходят близкорасположенных конверсии В парах возбужденных примесных центров, для которых можно считать, что $R \ll \rho$. В этом случае $\Pi(R,t) = (2/3R)\pi(tC_{DD})^{1/4}\Gamma(3/4)$, где $\Gamma(3/4)$ - гамма-функция. При больших временах, для которых, однако, внутрицентровая релаксация электронных возбуждений еще не является доминирующей, процессы ап-конверсии происходят в парах, для которых $R \ge \rho$, и кинетика имеет ферстеровский характер с функцией потерь $\Pi(R, t) = (4/3)\pi (tC_{DD}/R^6)^{1/2}\Gamma(1/2)$. При отсутствует, $R >> \rho$ ап-конверсия И кинетика имеет экспоненциальный характер, соответствующий внутрицентровой релаксации электронных возбуждений.

Литература

- 1. Kii-Soo Lim, P. Babu, Sun-Kyun Lee et al. Infrared to visible upconversion in thulium and holmium doped lutetium aluminum garnet. J. of Luminescence, 2003, Vol. 102-103, p.737-743.
- Xiaodong Xu, Zhiwei Zhao, Pingxon Song et al. Upconversion luminescence in Yb³⁺-doped yttrium aluminum garnets. Physica B, 2005, Vol. 357, p. 365-369.
- 3. J.C. Vial, R. Buisson, F. Madeore, M. Poirier. Up-conversion studied by selective time resolved excitation techniques in Pr³⁺: LaF₃. Le Journal de Physique, 1979, Tome 40, No.9, p.913-920.

ОПТИЧЕСКАЯ СВАРКА ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ И КЕРАМИК

Копылов Ю. Л., Комаров А. А., Котелянский И. М., <u>Кравченко В. Б.</u>, Лузанов В.А., Соболев А. Т.

Учреждение Российской академии наук Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал; Россия, 141190, г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1; тел 8(496)5652649, факс 8(495)7029572, e-mail: vbk219@ire216.msk.su

Соединение оптических деталей – обычная процедура для изготовления сложных элементов твердотельных лазеров. Обзор ряда обычных способов соединения оптических компонентов дан, например, в [1-3]. Такие методы включают использование эпоксидных смол, фритты (для деталей стекла), ИЗ диффузионную сварку, различные варианты оптического контакта, химически активированное оптическое соединение. Один из вариантов последней методики в течение ряда лет используется в российской оптической промышленности и включает использование между соединяемыми поверхностями стеклянных деталей промежуточного тонкого слоя SiO₂ co специально введенными дефектами. Соединенные через этот слой детали нагревают до температуры несколько выше 200 °С. Прочность такого соединения много выше, чем при обычном оптическом контакте двух полированных поверхностей [3]. требования Недостаток очень жесткие методики — К плоскостности соединяемых поверхностей, порядка $\lambda/30$ [3].

диффузионной При сварке две оптических летали к ним прикладывается внешнее давление, и они соединяются, Поскольку процесс нагреваются. сварки основан на высокотемпературной диффузии через границу соединения, необходимая температура составляет до 80% от температуры плавления соединяемых материалов и для лазерных кристаллов обычно значительно превышает 1000°С. Атомы или вакансии мигрируют через границу соединения, для чего необходим соединяемых поверхностей тесный при контакт высокой температуре процесса, что требует высокой точности полировки,

чистоты поверхности и специальных дорогих приспособлений для фиксации деталей при высокой температуре [2]. Но эта методика дает высокую однородность и прочность соединения и поэтому используется и при изготовлении сложных лазерных элементов, где из-за высоких тепловых нагрузок появляются большие градиенты температуры и большие механические напряжения.

Предложены и некоторые другие методы соединения оптических компонентов твердотельных лазеров, например, с использованием между соединяемыми деталями промежуточного слоя силикофосфатного стекла [4]. Методика позволяет соединять с хорошей прочностью разные материалы, например, сапфир и ванадат иттрия, сапфир и иттербий-эрбиевое фосфатное лазерное стекло. Но в этом случае на границе деталей появляется тепловой барьер, затрудняющий теплоотвод.

Недавние достижения в создании лазерной керамики на основе редкоземельных оксидов и гранатов (включая наиболее используемый иттрий-алюминиевый граната широко ИАГ Y₃Al₅O₁₂) поставили и новые проблемы в соединении кристаллов и керамик различного состава. Мы предложили использовать для процесса сварки тугоплавких оксидов промежуточные слои, образующие твердые растворы или эвтектики, по крайней мере, с одним из свариваемых материалов, что дает возможность образования в области границы сварки промежуточного слоя с оптическими и теплофизическими параметрами, которые мало по крайней мере, для одного из таковых, отличаются от свариваемых материалов [5]. Используемые в твердотельных тугоплавкие оксидные кристаллы образуют твердые лазерах растворы как между собой (например, широкий изоморфизм для большого числа соединений со структурой граната [6]), так и твердые растворы или эвтектики с другими простыми оксидами или оксидными соединениями. В предлагаемой методике на плоские полированные поверхности соединяемые очищенные наносятся тонкие слои материала, образующего твердый раствор или эвтектику с материалом (материалами) деталей, ЭТИ комнатной соединяются при температуре с поверхности соблюдением обычных для таких процедур мер (например, [1]),

нагреваются выше температуры образования твердого раствора или эвтектики (обычно это на 100-300 °С ниже температуры плавления наиболее легкоплавкого из соединяемых материалов) и выдерживаются при этой температуре.. Режимы нагрева и охлаждения зависят от разницы коэффициентов термического расширения и термостойкости соединяемых материалов. При не обязательно) использовать можно (но ЭТОМ какое-то небольшое давление на детали. По существу, это модификация метода диффузионной сварки, которую можно назвать «химически активированной диффузионной сваркой».

В качестве примера рассмотрим сварку кристаллов и керамики ИАГ и Al₂O₃. Методика сварки аналогична той, исследовании которую использовали ранее при ΜЫ твердофазного превращения (ТП) керамики ИАГ в монокристалл с использованием затравки [7]. На поверхности образцов методом магнетронного распыления наносилась пленка SiO_x толщиной 0,1-0,2 микрона, образцы складывали и нагревали, обычно в течение 10-15 часов выше 1800 °С. На рис. 1 показан образцов ИАГ с разной результат сварки монолит В концентрацией неодима.



Рис. 1. Сварка двух кристаллов ИАГ с разной концентрацией Nd.

Справа нелегированный ИАГ, кристалл слева кристалл с 0,6 at.% Nd. Некоторые остаточные поры сваренных на границе кристаллов показаны на вставке с дополнительным 10-кратным увеличением. Схема расположения кристаллов сваренных показана внизу на диаграмме. Длина границы сварки около 1 см.

Небольшое количество остаточных пор на бывшей границе раздела связано с недостаточной плоскостностью поверхности.

Обычно отклонение от плоскостности не должно превышать $\lambda/8$, что существенно меньше, чем для химически активированного оптического контакта [3]. При сварке кристалла с керамикой происходит ТП керамики в кристалл с образованием монолитной детали кристалл-керамика. На рис. 2 показан результат сварки кристалла сапфира и технического поликора. Образуется монолит с размытой границей.

Методика удобна также при исследовании ТП. В керамике ИАГ с концентрацией 500 п.п.м. добавки SiO₂ скорость ТП на границе кристалл-керамика через подслой SiO₂ составляла 10-12 микрон в час, что значительно выше, чем без такого промежуточного слоя (примерно 3 микрона в час) [7]. В то же время при использовании для ТП керамики состава ИАГ-5 мол.% Al_2O_3 нами было получено полное превращение керамики толщиной 1,5 мм в кристалл в результате выдержки в течение 10 часов при 1900 °С, т.е., скорость роста составляла 0,15 мм в час. Процесс идет, видимо, при участии жидкой фазы, на что указывает оттеснение имевшихся в керамике пор к границе выросшего кристалла ИАГ (рис. 3).



Рис. 2. Сварка кристалла сапфира и поликора. 1850 °С, 15 часов. Глубина ТП поликора в сапфир 30 мкм Al₂O₃.



Рис. 3. Накопление пор на границе кристалла ИАГ, полученного при ТП керамики ИАГ-5 мол.% Al₂O₃.

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

Литература

- 1. J. Haisma, G.A.C.M. Spierings. Mater. Science Eng. R 37 (2002) 1.
- 2. Ch. Myatt, N. Traggis, K.L. Dessau. Laser Focus World (2006)1st

January.

- Б.Н.Сеник, В.Ф.Французов. Х юбилейная международная научная конференция "Химия твёрдого тела: наноматериалы, нанотехнологии". Г. Ставрополь, 17-22 октября 2010 г. Материалы конференции. Северо-Кавказский ГТУ, Ставрополь (2010) 108.
- 4. P.O. Petit, P. Goldner, C. Boissière, et al. Optical Materials, 32 (2010) 1368.
- 5. С.Н.Багаев, Ю.Л.Копылов, И.М.Котелянский, В.Б.Кравченко, В.А.Лузанов. Заявка на патент РФ № 2011122428 от 03.06.2011.
- T.T. Basiev, E.V. Zharikov, V.V. Osiko. Crystallography Reports. V. 47, No. 1(2002) 15.
- Ю.Л.Копылов, А.А. Комаров, И.М.Котелянский и др. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XV Всероссийской конференции. Краснодар, 20-26 сентября 2009 г. Краснодар, КубГУ, 2009, 97.

ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ КЕРАМИК

Зеленский М.Ю.¹⁾, Копылов Ю.Л.²⁾, Комаров А.А.²⁾, <u>Кравченко В.Б.</u>²⁾, Лузанов В.А.²⁾, Шемет В.В.²⁾

¹⁾ Институт экспериментальной минералогии РАН, Россия, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Институтская, 4 ²⁾ Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал; Россия, 141190, г. Фрязино, пл. Введенского, д. 1; тел 8(496)5652649, факс 8(495)7029572, e-mail: vbk219@ire216.msk.su

Созданию, исследованию И применению оптических оксидных керамик посвящены за последние 10 лет несколько современного сотен статей. Обзор состояния проблемы применительно к лазерной керамике дан, например, в [1]. Другая важная область применения оптических оксидных керамик использование в качестве сцинтилляторов (например, [2-6]). Есть и ряд других возможностей применения оптических оксидных керамик, но во всех случаях важной характеристикой является оптическое пропускание керамики, которое должно быть Поскольку чистоту материала максимальным. можно достаточно контролировать надежно, основная причина оптических потерь в керамике – наличие пор (например, [1, 7, 8]), которое зависит, в первую очередь, от качества исходных Наиболее существенными требованиями здесь нанопорошков. размер зерен (порядка являются малый 100 ΗМ), квазисферичность формы и максимальная монодисперсность. Так имеют большую склонность к агломерации как нанопорошки даже при низких температурах, весьма важным требованием является отсутствие таких жестких агломератов, которые практически не разрушаются при последующем помоле [9].

Анализ опубликованных за последние годы результатов керамик прозрачностью создания оксидных С высокой требования показывает, ЧТО ЭТИ выполняются разными эффективно наиболее способами, HO использование нанопорошков, полученных специально для конкретной задачи.

Коммерческие нанопорошки оксидов, закупленные в самых как правило, не обеспечивают пропускание разных фирмах, выше 80% в видимой и ближней ИК-области при толщине образца в несколько мм, которое крайне желательно для применений, особенно, в качестве практических лазерных элементов (например, [1, 8, 10, 11]), В то же время использование специально синтезированных нанопорошков дает возможность получить такие величины пропускания [1, 8,11, 12]). Как правило, используется тверпдофазный синетез керамики, поэтому важны процессы получения исходных оксидов, в первую очередь, это оксид алюминия и оксиды иттрия и РЗЭ. При этом процессы достаточно производительны для получения должны быть В первую количеств оксидов. очередь, значительных используются методы химического соосаждения. Мы рассмотрим примеры таких процессов.

Порошки Al_2O_3 получались методом химического осаждения из водных растворов алюмоаммонийных квасцов С бикарбонатом аммония в качестве осадителя. Раствор квасцов Частицы прикапывался раствор осадителя. В осадка при осаждении агломерируются и образуют гель, из которого при высушивании и прокалке получаются крупные (до миллиметров) частицы ксерогеля, размалывать которые уже бессмысленно. Для решения этой проблемы в осадитель вводился дефлокулант полиэтиленгликоль, по аналогии с [13]. Осадок отмывался водой с помощью центрифуги, а в конце процесса изопропиловым спиртом, высушивался и нагревался до температуры 1100°С в течение 2 часов. Получаемый Al₂O₃ помимо α-фазы содержал более 5 % Ө- фазы, которая устранялась при повторном нагреве до 1200°С. Удельная поверхность порошка оксида после синтеза при температуре 1100°С составляла 86 м²/г. После прогрева до 1200°С эта величина снижалась до 6.7 м²/г. На рис.1 показан вид порошка Al₂O₃ после синтеза при 1100°С.

Видно, что порошки достаточно сильно агломерированы. Степень агломерации может быть снижена путем последующего помола. Менее агломерированные порошки могут быть получены оплавлением исходных наноразмерных порошков Al₂O₃ при их распылении в плазме высокочастотного разряда, что использовано, например, в Институте неорганической химии Технического университета Риги. Средний размер получаемых при этом частиц порядка 40 нм (рис. 2), удельная поверхность порядка 50 м²/г. В порошке присутствуют в небольшом количестве частицы микронных размеров.



Рис.1. Порошок оксида алюминия, синтезированный при 1100°С.



Рис. 2. Порошок α–Al₂O₃, синтезированный в высокочастотной плазме.

Нанопорошки У2О3 также получались методом химического соосаждения по аналогии с [14] из растворов нитрата и хлорида иттрия, которые прикапывались к раствору гидроксида аммония. Осадок с добавкой раствора сульфата аммония старился в течение 15 часов, промывался с помощью центрифуги водой и затем безводным изопропиловым спиртом, затем сушился на воздухе. Синтез оксида иттрия производился в алундовых тиглях при температуре 1100°С на воздухе в течение 2 часов, по данным рентгенограмм получались порошки кубической фазы, при использовании растворов нитратов они имели размер частиц порядка 75-90 нм, а при использовании хлоридных растворов порядка 170-200 нм. Частицы непосредственно в сухих порошках давали агрегаты со средним размером 5-7 мкм (рис. 3), которые оказались слабосвязанными агломератами, и при их помоле в шаровой мельнице с дефлокулантами размер частиц в шликере был близок к значению для индивидуальных частиц.

Как показано в [15], сольвотермальный синтез является еще одним перспективным методом для получения оксидных нанопорошков, в том числе, ИАГ, с малой степенью агломерации

и в принципе с достаточно высокой производительностью, поскольку процесс синтеза идет при высоких температурах и установка давлениях. Нами создана синтеза ДЛЯ ИЗ сверхкритических растворов, общая схема которой показана на рис. 4. Проведены первые эксперименты по синтезу ИАГ с использованием воды или вводно-спиртового раствора и раствора и Al (нитратов или ацетатов). При температурах в солей Ү реакторе 310-380 °С и давлениях 100-240 бар время реакции составляло 6-12 секунд. Получены образцы нанокристаллов ИАГ с размерами от 50 до 800 нм, со слабой степенью агломерации. В настоящее время проводится оптимизация условий синтеза.



Рис. 3. Порошок оксида иттрия, полученный из нитратного раствора и синтезированный при 1100°С.



Рис. 4. Схема реактора для сольвотермального синтеза из сверхкритических растворов.

Работа поддержана Программой Президиума РАН "Экстремальные световые поля и их приложения" и РФФИ (грант № 10-02-00705-а). Литература

- 1. Гаранин С.Г., Дмитрюк А.В., Жилин А.А., и др. Ч.1. Оптич. журнал. 2010. Т. 77. № 9. С. 52-68.
- 2. D.K.Wehe. Nucl. Eng. Techn., 2006, т. 38 (4), с. 311-318.
- 3. T. Yanagida, T. Roh, H. Takahashi et al. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., A, 2007, v. 579. P. 23-26.
- 4. M. Nikl. J. Ceramic Processing Res.. 2004, v. 5, №. 2, p. 101-105.
- 5. R. Mao, R., L. Zhang, R.-Y. Zhu. IEEE Trans. Nucl. Sci., 2008, v. 55 (№ 4, part 2). P. 2425-2431.
- 6. Nikl, M. Mihokova, E. Pejchal, J. et al. IEEE Trans. Nucl, Sci., 2008. v. 55 (№ 3, part 2). P. 1035-1041.
- 7. S.N. Bagayev, A.A. Kaminskii, Yu.L. Kopylov, V.B. Kravchenko. Optical Materials, 2011, v. 33. P. 702-705.
- J. Sanghera, W. Kim, C. Baker et al. Optical Materials, 2011, v. 33. P. 670-674.
- А.А. Комаров, Ю.Л. Копылов, В.Б. Кравченко, В.В. Шемет. « Керамика и композиционные материалы», Доклады VI Всеросс. научной конференции. Сыктывкар, Коми научный центр РАН, 2007 г. С. 41-46
- 10. L. Esposito, A. Piancastelli, A.L. Costa et al. Optical Materials, 2011, v. 33. P. 713-721.
- 11. J. Sanghera, Sh. Bayya, G. Villalobos, et al. Optical Materials, 2011, v. 33. P. 511-518.
- 12. D. Luo, J. Zhang, Ch. Xu et al. Opt. Mater., 2011, doi:10.1016/j.optmat.2011.04.017.
- X.Sun, J. Li, F. Zhang, X. Qin, et al. J. Am. Ceram. Soc. 2003, v. 86 (№ 8). P. 1321-1325.
- 14. T.Ikegami, Ji-G. Li, T. Mori, Y. Moriyoshi. J. Am. Ceram. Soc., 2002, v. 86 (№ 7). P.1725-1729.
- 15. М.Ю. Зеленский, Ю.Л. Копылов, А.А. Комаров и др. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XVI Всероссийской конф. Краснодар, КубГУ, 2010. С. 37-41.
НОВЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ГАДОЛИНИЙ-БОР-СОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ, АКТИВИРОВАННЫЕ ИОНАМИ Nd³⁺, ДЛЯ РАННЕЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ ДИАГНОСТИКИ И НЕЙТРОН-ЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

<u>Попов А.В.</u>^{1,4}, Крутько В.А.², Комова М.Г.², Петрова О.Б.³, Рябова А.В.¹, Лощенов В.Б.¹, Воронько Ю.К.¹

 Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38; (499)135-41-48, факс (499)135-02-70, avpopov@lst.gpi.ru
 2. Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, 31; (495)952-07-87, факс (495)954-12-79, krutko@igic.ras.ru
 3. Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9; (495) 496-92-69, факс (495) 496-67-81, kohet@list.ru
 4. Faculty of Science and Technology, Institute of Physics, University of Tartu, Estonia, 50090, Tartu, Ülikooli 18; +(372) 737 5100, Fax: +(372) 737 5440, info@ut.ee

Методы диагностики рака, основанные на использовании радиофармпрепаратов, позволяют проводить диагностику солидных опухолей внутренних органов, включая метастазы размером 5-7 мм [1], тогда как флуоресцентный анализ имеет существенные преимущества при плоскостных эпителиальных возможным обнаружение опухолей формах рака и делает сверхмалых размеров MM), локализующихся (до 1 В поверхностных слоях. Флуоресцентная диагностика может быть волоконных ПОМОЩЬЮ спектрометров реализована С при возбуждения лазеров люминесценции использовании ДЛЯ флуорофоров. Проведение высокоселективной терапии рака возможно с помощью методов нейтрон-захватной терапии (H3T) [2]. Комбинирование этих подходов принципиально возможно в случае использования наночастиц кристаллов и стекол боратов гадолиния, активированных редкоземельными ионами (РЗИ).

Редкоземельные ионы, например Nd³⁺, Tm³⁺ и др. имеют В области спектра 0.75 - 1.0электронные переходы МКМ. наибольшей совпадающей С областью прозрачности возбуждать биологических тканей. Это позволяет И люминесценцию РЗИ в наночастицах, регистрировать находящихся в биологических тканях, в спектральной области, где собственная автофлуоресценция биотканей невысока, а глубина проникновения лазерного излучения достигает 7-10 мм. Наличие узких интенсивных линий люминесценции РЗИ также сигнал/шум увеличивает существенно отношение при регистрации сигнала люминесценции. Органические соединения (металлопорфирины), в состав которых входят ионы Gd³⁺, широкое применение клинической В находят практике диагностики раковых заболеваний с помощью метода магнитнорезонансной томографии (MPT) [3]. В этом отношении весьма целесообразным выглядит использование для МРТ наночастиц неорганических соединений на основе гадолиния. Для реализации БНЗТ в состав наночастиц также должен входить бор, т.к. в природном боре содержится 19% изотопа ¹⁰В, ядро имеет аномально высокое сечение поглощение которого тепловых нейтронов. При взаимодействии ядра ¹⁰В с нейтроном происходит реакция с выделением альфа-частицы, при пролете которой повреждается мембрана клетки рака с последующей ее гибелью.

Ранее [4] нами получены следующие результаты. Методом ультразвукового диспергирования в воде получен раствор частиц поликристаллов Gd₁₄B₆Ge₂O₃₄ субмикронного и нанометрового размеров, активированных ионами Nd³⁺. Спектроскопия частиц в растворе показала возможность ИХ использования как люминесцентных биовизуализаторов прозрачности В окне биотканей. Исследование распределения частиц по органам лабораторных животных показало достаточную чувствительность методики для надежного определения концентрации частиц в биотканях и динамики ее изменения. Обнаружено увеличение на 40% времени жизни уровня ${}^{4}F_{3/2}$ ионов Nd^{3+} В частицах некоторых растворов по сравнению с исходными частицами поликристалла.

74

Частицы исследования получали ДЛЯ ИЗ исходных поликристаллов и стекол. Для этого были синтезированы серии поликристаллов борато-германатов [5] Gd₁₄(BO₃)₆(GeO₄)O₈: 0.5, 3.0, 4.0, 7.0, 10.0, 15.0 ат% Nd³⁺, ортобората гадолиния GdBO₃: 4.0 ат% Nd³⁺, гадолиний-боратные стекла с добавками натрия xGd₂O₃-yB₂O₃-zNa₂O: 3 Bec% Nd₂O₃ (x=0.7-0.8, y=0.2-0.3, z=0поликристаллов проводился Синтез способами: 0.1). 2 твердофазной реакцией и совместным соосаждением исходных компонентов с последующим нагревом. Синтезированные поликристаллы имели минимальный размер частиц нескольких микрон. Синтез стекол проводился методом литья расплава на латунную подожку. Добавками Na и изменением содержания B³⁺ твердость стекол с целью синтеза изменялась стекла С возможной твердостью ДЛЯ дальнейшего его минимально измельчения.

микротвердость монокристалла Измеренная И стекла $Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$ 550 $\kappa \Gamma / MM^2$ 500 соединения составила И соответственно, что соответствует значению примерно 5-5.2 по шкале Мооса. Минимальное значение микротвердости 650 кг/мм² соответствует стеклу состава 0.7Gd₂O₃-0.2B₂O₃-0.1Na₂O. Однако даже такие стекла гораздо хуже измельчались механическим и ультразвуковым методами, чем поликристаллы Gd₁₄B₆Ge₂O₃₄.

проведения спектроскопии морфологических Для И исследований частиц поликристаллов и стекол применялось следующее оборудование. Кинетики затухания люминесценции ионов Nd³⁺ регистрировались на тонких слоях поликристаллов с помощью двойного спектрометра СДЛ-1 (ЛОМО) в геометрии под 90° к лучу возбуждения, а спектры люминесценции – с помощью волоконно-оптического спектрометра ЛЭСА (ЗАО Возбуждение «Биоспек»). люминесценции проводилось перестраиваемым непрерывным импульсным Al₂O₃:Ti И полупроводниковым (λ=805 HM) лазерами. Для ЭТИХ исследований частицы предварительно перетирались в агатовой ступке в течении нескольких минут, затем помещались в воду. экспресс-оценки размеров исследуемых Для частиц (их гидродинамических радиусов) использовался спектрометр динамического рассеяния света Photocor Complex, a ДЛЯ

75

детального определения морфологии частиц – просвечивающая электронная микроскопия.

С целью определения оптимальной концентрации ионов Nd³⁺ в поликристаллах Gd₁₄B₆Ge₂O₃₄, при которой интенсивность сигнала люминесценции на электронных переходах ${}^{4}F_{3/2}$ - ${}^{4}I_{9/2}$ и ${}^{4}F_{3/2}$ - ${}^{4}I_{11/2}$ ионов Nd³⁺ будет максимальной, определялось время затухания люминесценции с уровня ${}^{4}F_{3/2}$ и интенсивность спектров люминесценции поликристаллов. Для регистрации люминесценции волоконно-оптический спектров 30НЛ подносился снизу к дну плоской стеклянной пробирки с исследуемым поликристаллом. Время жизни состояния ⁴F_{3/2} ионов Nd³⁺ в разных поликристаллах определялось по уровню затухания люминесценции в е-раз; их значения приведены в Таблице 1. Даже в образце с концентрацией 0.5 ат% Nd³⁺ кривая затухания люминесценции с уровня ⁴F_{3/2} не описывается одной ЧТО вероятнее всего экспонентой, связано co сложной кристаллической структурой этого соединения и наличием в нем не менее 6 близких по строению типов оптических центров РЗИ [6]. По результатам этих исследований и исходя из требований люминесценции оптимальная максимальной интенсивности концентрация ионов Nd³⁺ в поликристаллах Gd₁₄B₆Ge₂O₃₄ составила 4 ат%.

$Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$: x at% Nd ³⁺	τ (⁴ F _{3/2}), мкс
x = 0.5	90
x = 3.0	40
x = 4.0	30
x = 7.0	6.5
x = 10.0	2.5
x = 15.0	1.3
GdBO ₃ : 4 at% Nd ^{$3+$}	36

Таблица 1. Времена жизни уровня ⁴F_{3/2} ионов Nd³⁺, определенные по затуханию люминесценции в *e*-раз в исходных образцах.

После получения с исходными поликристаллами Gd₁₄B₆Ge₂O₃₄:Nd³⁺ и GdBO₃:Nd³⁺ проводилось их измельчение до получения наночастиц и частиц размерами менее 1 мкм

(субмикронные частицы). Для этого использовались следующие методы, которые применялись как по отдельности, так и совместно друг с другом:

1. механическое измельчение в агатовой ступке и мельнице с карбид-вольфрамовым ножом (ІКА-М20);

2. ультразвуковое диспергирование в воде (мощность УЗ 10 Вт), в т.ч. с добавлением поверхностно-активного вещества (ПАВ) для предотвращения агрегации размолотых частиц;

3. диспергирование мощным импульсным YAG:Nd лазером $(\lambda_{reh}=532 \text{ нм}, t_{umn}=1 \text{ нc})$ в воде;

4. диспергирование диодным непрерывным лазером (λ_{ren} =809 нм, P=5 Вт) в воде и жидком азоте;

5. химическое травление частиц в растворе соляной кислоты при нагревании.

В таблице 2 приведены минимальные размеры наночастиц и субмикронных поликристаллов, которые частиц удалось результате различных получить процессов измельчения В исходных частиц, а также времена жизни уровня ${}^{4}F_{3/2}$ ионов Nd³⁺, зарегистрированные на коллоидных растворах этих частиц. Указанные размеры соответствуют удвоенным частиц гидродинамическим радиусам этих частиц, определенные по методу спектроскопии динамического рассеяния света.

Наиболее воспроизводимыми по результатам экспериментов получения наночастиц стал метод (5) травления исходных частиц в растворе HCl. Найдены оптимальная концентрация HCl, температура, время реакции с поликристаллами GdBO₃:Nd³⁺.

Просвечивающая электронная микроскопия проводилась на Omega Zeiss). Образцы приборах LEO 912 AB (Carl предварительно подвергались ультразвуковому диспергированию в воде в течение 2 минут с использованием ультразвукового гомогенизатора Bandelin SONOPLUS HD2070 с насадкой КЕ76 (20 кГц, амплитуда 165 µм). Из приведенных на Рисунке 1 фотографий видно, что в растворе частиц Gd₁₄B₆Ge₂O₃₄: 0.5 ат% Nd³⁺ содержатся как частицы размерами порядка 100 нм, так и размерами несколько микрон. При детальном рассмотрении наночастиц видно, что они чаще всего образованы агломератом

	- 000	·	4	
Соелинение	Номер метода	Минимальные	τ (⁴ F _{3/2}),	
Соединение	измельчения	размеры частиц в воде	мкс	
$Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$	1	350 нм	-	
$Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$:	1 + 2	18 124 нм	90	
0.5 ат% Nd ³⁺		10, 124 mm	70	
$Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$:	1 ± 2	42 mg	40	
3.0 ат% Nd ³⁺		42 HM	40	
	1 + 2	9, 68, 300 нм	60	
$Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$: 4.0 at% Nd ³⁺	5	150-200 нм	40	
	4	150, 370 нм	-	
	4 + 2	150 нм		
	1 + 2;	340 нм	20	
$Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$:	1 + 2 + 3	300-400 нм	-	
7.0 ат% Nd ³⁺	1 + 4	-	10	
	1 + 4 + 2	70, 130 нм	10	
$Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$:	1 + 2	700	17	
10 ат% Nd ³⁺	1 / 2	700 HM	т./	
$Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$:	1 + 2	520 um	23	
15 ат% Nd ³⁺		J20 HM	2.3	
GdBO ₃ :	5	80. 200 HM		
$4 \text{ ar}\% \text{ Nd}^{3+}$	5	00, 200 HM	-	

большого числа более мелких наночастиц. Таблица 2.



Рисунок 1. Электронные фотографии частиц $Gd_{14}B_6Ge_2O_{34}$: 0.5 ат% Nd^{3+}

Работа поддерживается грантами Президента РФ для поддержки молодых ученых №МК-105.2010.2, РФФИ (№11-08-01322-а), European Social Fund (Projects MJD167, MTT50).

Литература

- 1. Лукьянченко А.Б., Долгушин Б.И., Шолохов В.Н. // Интернетиздание «Вместе против рака». 2005. № 1
- 2. Mitin V.N., Kulakov V.N., Khokhlov V.F. at al. // Applied Radioactive Isotopic. 2009. V. 67. S299
- 3. Свиридов Н.К., Котляров П.М. // Медицинская визуализация. 1998. Т. 3. С. 54.
- 4. Попов А.В., Рябова А.В., Комова М.Г. и др. // Квантовая электроника. 2010. № 12. С. 1094-1097.
- 5. Крутько В.А., Лысанова Г.В., Бурков В.И. и др. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. С. 1364.
- 6. Илюхин А.Б., Джуринский Б.Ф. // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39. С. 556-560.

ЭПР ЛОКАЛЬНО КОМПЕНСИРОВАННЫХ ЦЕНТРОВ Fe³⁺ В ГЕРМАНАТЕ СВИНЦА

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

Уральский федеральный университет (УрФУ), Центр классического образования, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19, тел.(343)261-61-53, E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

Fe³⁺ (S=5/2)Тригональные центры В одноосном сегнетоэлектрике $Pb_5Ge_3O_{11}$ (структурный переход $P3 \leftrightarrow P\overline{6}$ при авторами [3-5]. Спектр 450K [1-2]) были исследованы парамагнитного резонанса этих центров был описан спиновым гамильтонианом вида [6] с параметрами g_{\parallel} = 2.004, g_{\perp} = 1.992, b_{20} = -25.2ГГц, b₄₀= -0.2ГГц, b₄₃= -0.8ГГц [3]. Основываясь на расчетах в рамках суперпозиционной модели для величин начального основного состояния [7] и предпочтительном расщепления трехзарядного железа позиций замещении ионами c координационным числом 6, авторы [5] пришли к выводу, что в германате свинца Fe³⁺ локализован в позиции Pb7 (обозначения [2]). Выбор был сделан из шести позиций свинца (Pb4,..., Pb9), имеющих при комнатной температуре группу локальной симметрии С₃.

Согласно [2] в результате сегнетоэлектрического перехода в $Pb_5Ge_3O_{11}$ симметрия позиций Pb4, Pb7 повышается до C_{3h} , а позиции Pb5, Pb6 и Pb7, Pb8, сохраняя симметрию, становятся попарно связанными отражением в плоскости перпендикулярной C_3 . В связи с этим, при локализации Fe^{3+} в позициях Pb5, Pb6, Pb7, Pb8, при комнатной температуре должны наблюдаться два спектра Fe^{3+} , имеющие близкие параметры и сливающиеся в сегнетофазе при $B||C_3$ (В – индукция магнитного поля). В случае локализации Fe^{3+} в позициях Pb4, Pb7 удвоения спектра в сегнетофазе происходить не должно.

Как результаты [3], так и наши измерения в полях до 1.45 Т (EMX Plus, Bruker) свидетельствуют о существовании в сегнетоэлектрической фазе только одного тригонального центра Fe³⁺. Следовательно, ион железа локализуется либо в Pb4, либо в



Рb7 структуры Рb₅Ge₃O₁₁.

Рис. 1. Полярная угловая зависимость резонансных положений переходов отдельного иона Fe³⁺ в германате свинца. Точки – эксперимент, кривые – расчет.

Используя измеренные полярные угловые зависимости резонансных положений (рис. 1) двух разрешенных и пяти запрещенных переходов (рис. 2) нами получены следующие параметры спинового гамильтониана при комнатной температуре: $g_{\parallel}=2.002$, $g_{\perp}=2.005$, $b_{20}=-25670$ МГц, $b_{40}=-14$ МГц, $b_{43}=0$ МГц, которые в пределах погрешности измерений согласуются с результатами [3].



Рис.2. Уровни энергии отдельного иона Fe^{3+} при $B||C_3$.

Как видно на рис. З переход отдельного иона Fe^{3+} сопровождается сигналами-сателлитами. Эти сателлиты расщепляются при уходе от В||С₃, а некоторые из них растут по интенсивности после отжига образцов в хлорсодержащей атмосфере. Аналогичные сателлиты с близкими параметрами наблюдались автором [8] при исследовании Pb₅Ge₃O₁₁:Fe³⁺ на высокочастотном перестраиваемом ЭПР спектрометре. Скорее всего, указанные сателлиты представляют переходы димеров Fe³⁺-Cl⁻, аналогичных дипольным центрам Gd³⁺-Cl⁻ и Gd³⁺-O²⁻, зарядокомпенсирующие ионы хлора и кислорода которых располагаются в пустых каналах структуры [9-10].



Рис. 3. ЭПР спектр (производная сигналов поглощения) в окрестности перехода $+1/2 \leftrightarrow +3/2$ отдельного иона Fe³⁺ при B||C₃ и комнатной температуре.

Кроме показанных на рис. З сателлитов в районах запрещенных переходов отдельного иона железа детектируется сложный и малоинтенсивный ЭПР спектр (рис. 4). Сделаны измерения полярной (рис. 5) и азимутальной зависимостей положений наблюдаемых сигналов.

Проведена идентификация части переходов с измеренным ориентационным поведением резонансных положений.







Рис. 5. Полярная угловая зависимость резонансных положений ЭПР сигналов низкополевой части спектра (см. рис. 4).

Работа финансово поддержана в рамках конкурса молодых ученых УрФУ.

Литература

- 1. H. Iwasaki, S. Miyazawa, H. Koizumi, K. Sugii, N. Niizeki. J. Appl. Phys. 43, 4907 (1972).
- 2. Y.J. Iwata. J. Phys. Soc. Jap. 43, 961 (1977).
- 3. В.А. Важенин, А.Д. Горлов, К.М. Золотарева, А.П. Потапов, А.И. Рокеах, Ю.А. Шерстков. ФТТ **21**, 264 (1979).
- A.A. Mirzakhanyan, A.K. Petrosyan, H.R. Asatryan. Phys. Stat. Sol. (b) 105, K55 (1981).

- 5. Г.Р. Асатрян, В.А. Важенин, А.Д. Горлов, А.А. Мирзаханян, А.П. Потапов. ФТТ **23**, 2463 (1981).
- 6. С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. Электронный парамагнитный резонанс, Москва, Наука, 1972, С. 121.
- 7. D.J. Newman, W. Urban. Adv. Phys. 24, 793 (1975).
- 8. А.А. Мирзаханян. Частное сообщение.
- 9. В.А. Важенин, К.М. Стариченко, А.В. Гурьев. ФТТ **30**, 1443 (1988).
- 10. В.А. Важенин, К.М. Стариченко. ФТТ 29, 2530 (1987).

ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС МОНОКРИСТАЛЛОВ PbWO₄ :Mn²⁺

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

Уральский федеральный университет, Центр классического образования, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19 ФТИ им.А.Ф. Иоффе,194221, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26 E-mail: vladimir.vazhenin@usu.ru

Парамагнитный резонанс монокристаллов перспективного сцинцилятора PbWO₄, легированного марганцем, исследован в работах [1-2]. Авторами результате измерений В поведения положений ЭПР переходов, ориентационного разрешенных по электронному спину ($\Delta M=1$), в большом диапазоне температур определены параметры тонкой структуры, величины сверхтонкого квадрупольного И a также взаимодействий ионов Mn^{2+} (S=5/2, I=5/2), замещающих в PbWO₄ ионы Pb²⁺ и поэтому имеющих группу локальной симметрии S₄. Нами в окрестности полей, соответствующих g ≈ 4, спектра PbWO₄:Мп при В||S₄ (В – индукция магнитного поля) и температурах от 20 до 300К обнаружена более слабая (на три порядка) группа сигналов [3], судя по характеру сверхтонкой структуры, принадлежащая центрам марганца (рис. 1). Указанные сигналы при уходе от ориентации В||S₄ расщепляются на четыре компоненты (рис. 2). Слабые сигналы на рис. 1, расположенные как внутри сверхтонкого секстета, так и ниже его и практически не зависящие от ориентации (рис. 2), представляют запрещенные переходы ($\Delta M=2$) тетрагонального (группа симметрии - S_4) центра Mn²⁺.

Обнаруженные сигналы секстета, очевидно, являются переходами триклинных центров марганца, возникающих в результате локальной компенсации заряда примесного иона. Можно ожидать три схемы образования таких центров: Mn^{4+} в позиции Pb^{2+} + вакансия иона свинца, Mn^{4+} в позиции W^{6+} + вакансия иона кислорода, Mn^{2+} в позиции W^{6+} + вакансия иона

85

кислорода. Как видно последняя схема не обеспечивает полной компенсации избыточного заряда примеси, тем не менее протяженность секстета, непосредственно связанная с величиной сверхтонкого взаимодействия, свидетельствует в пользу реализации центра на основе двухзарядного иона марганца.



Рис. 1. Спектр ЭПР (производная сигналов поглощения) PbWO₄:Mn при $B||S_4$ и температуре100К. Слабые сигналы внутри сверхтонкого секстета и ниже его являются запрещенными переходами ($\Delta M=2$) тетрагонального (S_4) центра Mn^{2+} .



Рис. 2. Ориентационная зависимость в плоскости **са** резонансных положений компонент сверхтонкого секстета, приведенного на рис. 1. Штриховые линии – зависимость запрещенных переходов ($\Delta M=2$) тетрагонального (S₄) центра Mn²⁺.

К сожалению, из-за малой интенсивности нам удалось зарегистрировать лишь небольшие фрагменты угловых зависимостей других переходов этих центров.



Как видно на рис. 1 присутствуют еще два сигнала ЭПР, не имеющие при температурах выше 100К заметной сверхтонкой структуры. Эти сигналы наблюдаются лишь при температурах ниже 120К и также расщепляются на четыре компоненты в произвольной ориентации магнитного поля (рис. 3). Пока нам не удалось определить природу этих низкосимметричных (триклинных) центров.

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

87

Литература

- 1. S.V. Nistor, M. Stefan, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. Radiation Measurements **38**, 655 (2004).
- 2. M. Stefan, S.V. Nistor, E. Goovaerts, M. Nikl, P. Bohacek. J. Phys.: Condens. Matter **17**, 719 (2005).
- 3. Г.Р. Асатрян, А.П. Потапов, В.А. Важенин. Материалы XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» Краснодар, 2010, с.11-13.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛУЮЩИХСЯ ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОФАЗНЫХ НИТРАТНЫХ СИСТЕМ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Рабаданов К.Ш., ГафуровМ.М., Алиев А.Р.

Аналитический центр КП ДНЦ РАН Институт физики Дагестанского научного центра РАН 367003, Махачкала, ул. М. Ярагского, 94, e-mail: rksh83@mail.ru

Исследование структурно-динамических и ион проводящих свойств многокомпонентных солевых систем направлено на особенностей межчастичных выявление строения И взаимодействий, a также на оптимизацию состава, обеспечивающего предельные значения электропроводности в них. Предполагается исследование бинарных солевых систем в кристаллическом, стеклообразном и расплавленном состоянии и «наполненных» называемых так систем, получаемых добавлением в ионный расплав мелкодисперсных (в том числе наноразмерных) частиц непроводящей фазы, например порошки оксида алюминия (Al₂O₃), оксида цинка (ZnO). Интерес к подобным системам обусловлен тем, что в ряде случаев «наполненные» солевые системы резко меняют свои физикохимические, в том числе ион проводящие свойства в сторону увеличения электропроводности что, несомненно, имеет И интерес в плане их использования в качестве практический электролитов в среднетемпературных химических источниках тока. В проведенных ранее исследованиях [1] было показано, что при добавлении в гомогенный нитратный стеклующийся расплав мелкодисперсного порошка Al₂O₃ или CaF₂ электропроводность гетерофазного стекла увеличивается на несколько порядков. Это интересное в прикладном аспекте явление позволяет считать гетерофазные солевые стекла ПО своим ионопроводящим свойствам близкими к композитным твердым электролитам. Причем влияние твердого наполнителя для солевых стекол является более универсальным и проявляется в различных [2]. Поэтому возможности системах применения солевых гетерофазных солевых стекол как композитных твердых электролитов оказываются значительно большими, поскольку существенно расширяется количество возможных композиций индивидуальных солей и многокомпонентных систем.

В данной работе методами колебательной спектроскопии были исследованы смеси 3KNO₃-2Ca(NO₃)₂ и KNO₃-Mg(NO₃)₂ (состав в молярных долях) с наноразмерными добавками Al₂O₃. представляют интерес еще Эти системы В силу того обстоятельства, что образуются из компонентов, порознь не склонных к стеклованию. В качестве информационных зондов о процессах, протекающих в солевой системе, использовались контуры ИК И КР полос поглощения, отвечающие внутренним колебаниям аниона NO₃⁻.

Изолированный нитрат-ион в соответствии с точечной группой симметрии D_{3h} имеет следующий набор внутренних колебаний: $\Gamma = A_1 + A_2' + 2E$, из которых в ИК спектре активны моды типа A_2 и Е. В нитратных солевых системах локальная симметрия NO_3^- понижается и как следствие в ИК спектрах регистрируются полосы поглощения, отвечающие как основным, так и обертонам и составным колебаниям нитрат-иона. Причем параметры колебательных полос подвержены влиянию температуры и фазового состояния солевой системы (рис.1).



Рис. 1. Температурно-фазовая зависимость полуширины в ИК (А) и КР (Б) спектрах систем 1) 2КNO₃-3Ca(NO₃)₂; 2) 2КNO₃-3Ca(NO₃)₂ с добавками Al₂O₃

Анализ параметров спектров КР, как и в ИК спектрах, в интервале температур, отвечающих равновесной кристаллизации солевой системы, обнаружил излом (рис. 1) на температурных зависимостях параметров линий колебательного спектра нитратиона, т.е. реализуется своеобразный структурный переход, предшествующий температуре стеклования.

В интервале температур, соответствующем твердой фазе (стеклообразное состояние), на ИК спектре гомогенного стекла регистрируются три полосы поглощения симметричной формы, отвечающие внутренним колебаниям NO₃⁻ : v₁(~1048,5 см⁻¹); $v_2(\sim 823 \text{ см}^{-1})$ и $v_4(\sim 742 \text{ см}^{-1})$. По мере нагрева при достижении температуры «размягчения» стекла (~70°С) с высокочастотной стороны контура v1 в ИК спектре появляется новая полоса поглощения с максимумом ~1091 см⁻¹, интенсивность которой увеличивается с ростом температуры в температурном диапазоне, переохлажденному состоянию $(\sim 70 \div 150^{\circ} C).$ отвечающем В рамках Появление этой полосы можно объяснить предложенных ранее моделей строения ионных расплавов [3], ион-ассоциированных допускающих наличие в расплавах комплексов (ИАК).

Сравнительный анализ спектров ИК поглощения и КР света гетерофазных И стекол в области гомогенных внутримолекулярных колебаний аниона NO₃ показал, что добавка твердого наполнителя заметно усложняет колебательный колебаний внутримолекулярных нитрат-иона. спектр Ассиметричное искажение низкочастотного крыла полосы $v_1(A_1)$, $v_2(A_2)$ строение (эти соответствуют полосы сложное полносимметричному и невырожденному внеплоскостному деформационному колебанию NO_3^-), расщепление контура $v_4(E)$ свидетельствует о наличии в гетерофазном стекле двух наборов нитрат-ионов – объемных и локализованных в приповерхностной наполнителя. Подвижность анионов области частиц NO_3^{-} локализованных в приповерхностной области у частиц твердого наполнителя Al₂O₃ может отличаться от подвижности объемных нитрат-ионов составе ИАК. находящихся В поскольку Al₂O₃ «оттягивает» взаимодействие NO₃ поверхностью С поверхности электронное нитрат-иона облако К твердого наполнителя, тем самым, уменьшая вероятность образования ионной пары или сложного ИАК с участием катиона металла.

Для контура линий в спектрах ИК и КР гетерофазной системы характерным является уменьшение их полуширины,

15-20 и 8-10 см⁻¹ которое достигает величины порядка соответственно. Кроме того, положение максимумов компонент спектра гетерофазной системы близко к соответствующим частотам колебаний NO₃⁻ в индивидуальных солях. Спектр КР гетерофазном нитрат иона В стекле становится «кристаллоподобным», т.е. происходит фактически «замораживание» анионной подрешетки гетерофазного стекла, гетерофазной системы подвижность катионов тогда как возрастает.

Усложнение колебательного спектра NO3⁻ в гетерофазных стеклах, как отмечалось выше, обусловлено тем, что часть анионов, оказавшихся в приповерхностной области с частицами твердого наполнителя, подвергается воздействию иных силовых полей по сравнению с объемными ионами. Это неадекватно возмущает внутримолекулярные колебательные степени свободы нитрат – иона, то есть частицы твердого наполнителя, не ИАК расплава, вносят небольшие разрушая изменения В геометрию исходного окружения аниона в составе комплекса. Подтверждением слабости взаимодействия ИАК с частицами наполнителя служит наблюдаемое в эксперименте уменьшение интенсивности высокочастотной компоненты v₁ с ростом температуры и ее полное исчезновение в спектре КР при температурах выше 400 К.

Таким образом, добавки твердого мелкодисперсного наполнителя в стеклующийся нитратный расплав способствует разрушению ИАК и тем самым увеличивают концентрацию ионов, участвующих в переносе заряда. Одновременно межфазная граница твердого наполнителя служит каналом облегченного протекания электрического заряда.

Литература

- 1. В.Д. Присяжный, Ю.В. Косов, Г.Г. Яремчук, Украинский химический журнал, **53**, 1143 (1987).
- 2. Ю.В. Косов, В.Д. Присяжный, М.М. Гафуров, Г.Г. Яремчук, Украинский химический журнал, 55, 19 (1989).
- 3. М.М. Гафуров, Журнал прикладной спектроскопии, **50**, 51(1989).

НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ ДЛЯ СИЛОВОЙ ОПТИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ ПОСЛЕ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

В.Е. Рогалин, С.М. Аранчий

ФГУП «НПО Астрофизика», Москва, Россия, e-mail: v-rogalin@mail.ru

Основная тенденция развития современной техники, в частности силовой оптики и электроники, - снижение массогабаритов при одновременном росте энерговыделения и быстродействия. Возможности известных конструкционных материалов, в основном, исчерпаны.

Известно, что лучшим, практически идеальным, материалом для силовой оптики и электроники является алмаз, в котором уникально сочетаются физико-химических свойства:

- самый твердый из известных в природе материалов,

- теплопроводность в 5 раз выше, чем у меди,

- химически и радиационно стоек,

- КТР как у инвара,

- прозрачен (рис. 1) в широком диапазоне спектра (от ультрафиолетового до радиоволнового),

- рекордно высокая скорость распространения звука (18 км/с), и т.д.).

Природные монокристаллы алмаза, а также искусственные, выращиваемые при высоких давлении и температуре, давно нашли, правда, ограниченное, вследствие малого размера и высокой цены, но устойчивое применение в технике.

В 1956 г. в России, впервые в мире, предложена технология получения поликристаллических алмазов (ПА) технологически и экологически приемлемым способом - плазмохимическим осаждением при давлении менее 1 атм [1]. Этот процесс называют СVD – технологией (аббревиатура – chemical vapor deposition). Доступно исходное сырьё – метан и водород. Открытие кардинально изменило прогнозы возможных применений алмазов. ПА можно изготавливать диаметром до 200 мм и толщиной 2,5 мм с технологически контролируемыми

свойствами, причем технология не препятствует росту их линейных размеров. Технические параметры ПА близки к свойствам природного алмаза.



Рис.1. Спектры пропускания пластины ПА толщиной 1 мм. Алмаз прозрачен в ИК-области вплоть до мм диапазона, за исключением области фононного поглощения 2 – 6 мкм



Рис. 2. Пластина поликристаллического алмаза (диаметр 57 мм, толщина 0,5 мм)

Применение ПА экономически оправданно и при ныне существующих ценах на CVD алмазы, а при их снижении, до технологически обоснованного уровня, можно ожидать предполагаемую потребность современной науки и техники на уровне сотен и тысяч килограмм в год.

В данном сообщении мы расскажем лишь о некоторых, наиболее интересных для авторов, применениях этого материала и попытаемся оценить влияние широкого использования алмазов на развитие высоких технологий.

Одним из наиболее слабых узлов мощных CO_2 – лазеров является окно между активной средой и атмосферой. Оценки показывают, что в окне выделяется в виде тепла до ~ 0,1 ÷ 1 % выходной мощности, т.е. при мощности лазера 10 ÷ 100 кВт эта величина может достигать 10 ÷ 1000 Вт!

В последние годы в технике CO₂ – лазеров наблюдается значительный прогресс, связанный с заметными успехами в технологии создания так называемых щелевых лазеров (рис. 2), в которых накачка активной среды осуществляется ВЧ – разрядом. Его преимущества:

- отсутствие износа электродов;

- однородность возбуждения;

- легкое управление средней мощностью путём изменения длительности и частоты следования импульсов;

- высокая стабильность при работе в частотно-импульсном режиме.

Для этих лазеров характерна величина разрядного промежутка ~ 3 мм. Тогда, активную среду можно охлаждать через водоохлаждаемые электроды.

В сверхкомпактных мощных щелевых лазерах, в отличие от электроразрядных лазеров с поперечной прокачкой, отсутствует газовакуумный блок с вакуумным насосом, баллонной рампой и системой прокачки газовой смеси, что заметно снижает не только массогабариты, но и энергопотребление. При таком сечении активной получения значительной среды для выходной мощности резко растёт ширина разрядного промежутка, что требует создания и использования специфических резонаторов. Хорошее качество излучения таких лазеров может быть получено лишь при компактных размерах выходного луча. Поэтому для мощных щелевых лазеров традиционные материалы ИК-оптики непригодны, что существенно сдерживало их развитие. Ведущие фирмы (например, «TRUMPF, ROFIN- SINAR и др.) уже выпускают щелевые СО2 – лазеры мощностью 3 – 8 кВт с алмазным окном (рис. 3).





Рис. 3 Внешний вид щелевого CO₂ –лазера фирмы Rofin Sinar с выходной мощностью 3 – 8 кВт. Размеры излучателя зависят от выходной мощности

Создание на поверхности ПА периодических рельефных структур с высокой степенью регулярности и периодом меньше длины волны излучения (4-4,5 мкм для просветления на длине

волны СО₂-лазера) позволяет существенно уменьшить потери на отражение.

полупроводниковых B мощных лазерах предельная мощность ограничивается возможностями отвода тепла, выделяющегося в зоне р-п перехода. Характерная толщина излучающего слоя ~ 5 мкм, при длине до 5 мм и более при токе, десятки ампер и более. В этой зоне выделяется значительная доля энергии, отводимая с помощью эффекта Пельтье. Длина волны излучения экспоненциально зависит от температуры перехода, поэтому p-n переход должен быть термостабилизирован. Обычно теплоотводы, делают из меди или окиси бериллия. Применение алмазных теплоотводов позволит увеличить мощность таких лазеров в 1,5÷2 раза.

В дисковых твердотельных лазерах пластина ПА, находясь в оптическом контакте с активным элементом, может его эффективно охлаждать.

ПА практически безальтернативный материал для окон сверхмощных гиротронов (Р~1 МВт), излучающих в диапазоне частот 70÷170 МГц и лазеров террагерцового диапазона (~100 – 250 мкм).

Развитие CVD - технологии привело к возможности выращивать этим методом монокристаллы алмаза с технологически контролируемыми свойствами, что позволяет создавать на их основе различные приборы, например, ВКР (Рамановские) лазеры.

Алмаз обладает наиболее высоким значением сечения вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Его использование в качестве ВКР преобразователей сдерживалось высокой стоимостью природных кристаллов и малыми размерами.

Отвод тепла, запасенного в среде в результате неупругого процесса ВКР, тормозится низкой теплопроводностью используемых в настоящее время ВКР кристаллов. Это приводит к возникновению чрезвычайно значительного эффекта тепловой линзы, что ограничивает возможность дальнейшего повышения средней мощности. Применение алмаза в качестве ВКР среды способно коренным образом изменить облик рамановских лазеров.

Развитие CVD – технологии получения монокристаллов алмаза позволяет рассчитывать на создание твердотельных лазеров на центрах окраски в алмазах, излучающих в видимом и УФ - диапазонах.

Кроме того, применение алмазных элементов позволяет получить значительные результаты в следующих областях высоких технологий [3]:

- лампах бегущей волны;

- корпусах СВЧ-планарных транзисторов с высокой плотностью мощности;

- детекторах ионизирующего излучения;

- для изготовления особо прочных алмазных игл и кантилеверов для сканирующей электронной микроскопии;

- инструментов для обработки материалов и медицины.

Замена подложки из поликора (керамика Al₂O₃) на подложку из ПА в теплоотводах СВЧ нагрузок позволила увеличить рассеиваемую тепловую мощность на порядок.

Таблица 1. Свойства некоторых диэлектрических материалов в миллиметровом диапазоне длин волн: ε - диэлектрическая проницаемость,

tanδ - тангенс угла потерь, k - теплопроводность, α - коэффициент температурного расширения, E - модуль Юнга. Параметры приведены для

МАТЕРИ	3	tanδ	k	α	Е
АЛ		(10^{-4})	Вт/см°К	10^{-6} K ⁻¹	ГПа
Кварц	3,8	3	0,014	0,5	73
BN	4,3	5	0,35	3	60
BeO	6,7	10	2,5	7,6	350
Сапфир	9,4	2	0,4	8,2	380
Si:Au	11,7	0,03	1,4	2,5	160
CVD-	5,7	0,08	20	0,8	1050
алмаз*					

температуры T = 293 К и частоты f = 145 ГГц.

* - данные для монокристаллического алмаза

Особо следует отметить, что при анализе тенденций развития компьютерной техники видно, что мощность,

выделяемая в процессоре, в ближайшие годы должна достичь величин, которые могут быть отведены только с помощью жидкостного охлаждения с использованием алмазных теплоотводов.

	01101	пропике		
ПОЛУПРО-	Подвижность,	Теплопровод-	Напряже-	Ширина
ВОДНИК	$cm^2 B^{-1}c^{-1}$	ность	ние	запрещ.
		Вт/мК	пробоя,	зоны, эВ
			В/см	
Алмаз	Природный алмаз	2000-2400	10 ⁷	5,45
	2200, электроны			
	1600, дырки			
	CVD-			
	монокристаллы			
	4500, электроны			
	3800, дырки			
Карбид	700, электроны	490	3×10^{6}	3,26
кремния				
Нитрид	2000, электроны	130	3×10^{6}	3,0
галлия				
Арсенид	8500, электроны	46	4×10^{5}	1,42
галлия				
Кремний	1500, электроны	150	$3,7 \times 10^5$	1,12
	540, дырки			
Германий	3900, электроны	28	2×10^{5}	0,66
	1900, дырки			
		•		

Таблица 2. Параметры алмаза и других полупроводников, используемых в электронике

В таблицах 1,2 сопоставлены основные физико-химические характеристики алмаза и материалов, широко применяемых в современной силовой электронике. Наглядно видно, что алмаз значительно превосходит эти материалы, как по совокупности параметров, так зачастую и по отдельным позициям.

Резюмируя, можно констатировать, что алмаз, значительно превосходит применяемые в настоящее время материалы для силовой оптики и электроники, а существующие уже сегодня возможности позволяют разрабатывать и создавать уникальные конструктивные элементы, причем после практической апробации возможна на их основе разработка качественно новых приборов.

Все вышеперечисленные сведения позволяют предположить, что в XXI веке ожидается значительный спрос на изделия из ПА, что при создании промышленных технологий получения и обработки материала позволит резко снизить цену на изделия из ПА до уровня привычных конструкционных материалов.

Литература

- 1. Спицын Б.В., Дерягин Б.В. «Способ наращивания граней алмаза», А.С. №339134 (СССР) с приоритетом от 10.07.1956; опубл. бюл. №17, 1980, с. 233.
- Рогалин В.Е. «Поликристаллические алмазы новый конструкционный материал для силовой оптики и электроники» Материалы конференции V Международного Форума «Лазерные и оптические системы и технологии», 12 -18, Москва, ВВЦ, 2009 г.
- 3. Ральченко В., Конов В. Электроника: Наука, технология, бизнес, № 4, 58 (2008).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КООПЕРАТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ ГЕНЕРАЦИИ АКТИВНЫХ СРЕД С ДВУМЯ ТИПАМИ ОПТИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ

<u>Тумаев Е.Н</u>., Чайкин А.А.

Кубанский государственный университет, 350040, Россия, г.Краснодар, Ставропольская, 157, тел. 8(918)322-38-91, e-mail tumayev@phys.kubsu.ru

Одним из типов активных сред твердотельных лазеров являются среды, содержащие два и более типов активных центров с перекрывающимися спектрами излучения. Эти центры могут быть как разнотипными, как ионы хрома и неодима в YAG:Nd³⁺, Cr⁴⁺ - лазере, так и однотипными, когда одинаковые активные ионы занимают различные кристаллографические позиции, и, вследствие этого, обладают различными спектральнолюминесцентными свойствами. К числу последних активных сред относится исследованный в работах [1-3] тиогаллат свинца PbGa₂S₄, допированный ионами Dy³⁺. Уникальной особенностью этой среды является слабое тушение примесных ИОНОВ. обусловленное отсутствием фононов с высокими частотами, вследствие чего в этом материале отсутствует характерное для многоцентровых спектров сред других наложение люминесценции разных типов центров друг на друга, вместо этого наблюдается лишь частичное перекрывание [3]. Вследствие этого в указанном материале возможно получение лазерной генерации в районе 4 мкм на целом ряде близких значений длин волн: 4.33, 4.53, 4.65 мкм.

перекрывание Отмеченное выше частичное спектров люминесценции приводит к возможности целенаправленного формирования контура усиления среды, и, как следствие, к реализации режима так называемой кооперативной генерации, основные особенности которой отмечены в [4]. Суть явления кооперативной генерации состоит в том, что разнотипные оптические центры с разными сечениями переходов отдают свое возбуждение одной частотной моде генерации в режиме [4] проанализирована вынужденного излучения. В работе кинетика кооперативной лазерной генерации в приближении уравнений для населенностей и показано, что такие среды характеризуются целым рядом режимов работы. К сожалению, в этой работе не проанализирована зависимость частоты лазерной генерации от уровня накачки активной среды, для получения которой необходимо использовать более точные кинетические уравнения для операторов числа электронных возбуждений и когерентных фотонов. в работе [5] эти уравнения применяются для исследования лазерной генерации среды с одним типом центров. Настоящие материалы восполняют этот пробел.

Запишем, следуя [5], кинетические уравнения кооперативной лазерной генерации активной среды с двумя типами центров

$$db/dt = -\left[\gamma/2 - i\left(\omega_0 - \omega_c\right)\right]b + \sum_{k=1,2} N_k \mu_k \sigma_k ,$$

$$db^+/dt = -\left[\gamma/2 + i\left(\omega_0 - \omega_c\right)\right]b^+ + \sum_{k=1,2} N_k \mu_k \sigma_k ,$$

$$d\sigma_k/dt = -\left[\Gamma_k + i\left(\omega_{ak} - \omega_0\right)\right]\sigma_k + \mu_k bD_k ,$$

(1)

где *b*⁺, *b* – бозе-операторы рождения и уничтожения когерентных фотонов, $\sigma_k = N_k^{-1} \sum_M \left(a_1^{+(k)} a_2^{(k)} \right)_M \exp(i\omega_0 t)$, индексом *M* обозначено суммирование по координатам примесных центров, N_k – число примесных центров первого (k=1) и второго (k=2) типа, $a_{\alpha}^{+(k)}, a_{\alpha}^{(k)}$ ферми-операторы рождения и уничтожения электронных возбуждений на верхнем ($\alpha = 2$) и нижнем ($\alpha = 1$) $D_k = N_k^{-1} \sum_M \left(a_2^{+(k)} a_2^{(k)} - a_1^{+(k)} a_1^{(k)} \right)$ уровнях, усредненная ПО распределению центров разность населенностей верхнего и нижнего уровней энергии, μ_k – константы взаимодействия возбужденных центров с полем когерентного излучения, пропорциональные дипольным моментам соответствующих

пропорциональные дипольным моментам соответствующих переходов, γ – скорость уменьшения числа когерентных фотонов (в основном за счет их выхода из резонатора), Γ_k – суммарная скорость некогерентной (излучательной и безызлучательной) релаксации возбуждений на верхнем лазерном уровне, ω_{ak} – частоты атомных переходов для *k*-го типа центров, ω_c –

резонансная частота резонатора, ω_0 – частота лазерной генерации.

Стационарное решение системы (1) имеет вид

$$\sigma_{k} = \frac{\mu_{k} b D_{k}}{\Gamma_{k} + i(\omega_{ak} - \omega_{0})}, \qquad \left[\frac{\gamma}{2} - i(\omega_{0} - \omega_{c})\right] b = \mu_{1} N_{1} \sigma_{1} + \mu_{2} N_{2} \sigma_{2},$$

откуда находим следующее уравнение

$$\frac{\gamma}{2} - i(\omega_0 - \omega_c) = \frac{\mu_1^2 N_1 D_1 (\Gamma_1 - i(\omega_{a1} - \omega_0))}{\Gamma_1^2 + (\omega_{a1} - \omega_0)^2} + \frac{\mu_1^2 N_2 D_2 (\Gamma_2 - i(\omega_{a2} - \omega_0))}{\Gamma^2 + (\omega_{a2} - \omega_0)^2}.$$
(2)

Выделяя мнимую часть уравнения (2), получаем уравнение для определения частоты кооперативной лазерной генерации

$$\omega_{0} - \omega_{c} = \frac{\mu_{1}^{2} N_{1} D_{1} (\omega_{a1} - \omega_{0})}{\Gamma_{1}^{2} + (\omega_{a1} - \omega_{0})^{2}} + \frac{\mu_{1}^{2} N_{2} D_{2} (\omega_{a2} - \omega_{0})}{\Gamma^{2} + (\omega_{a2} - \omega_{0})^{2}}.$$
(3)

Для нахождения приближенного решения уравнения (3) предположим, что частота лазерной генерации незначительно отличается от собственной частоты резонатора, т. е. $\omega_0 \approx \omega_c$. Тогда, считая также, что $N_1 = N_2$, получаем

$$(\omega_{a1} - \omega_0)\mu_1^2 D_1 \Big[\Gamma_2^2 + (\omega_{a2} - \omega_0)^2\Big] + (\omega_{a2} - \omega_0)\mu_2^2 D_2 \Big[\Gamma_1^2 + (\omega_{a1} - \omega_0)^2\Big] = 0.$$

Считаем далее, что $(\omega_{ak} - \omega_0)^2 >> \Gamma_k^2$, это соотношение хорошо выполняется для твердотельных лазеров [5]. Тогда

$$\mu_1^2 D_1 (\omega_{a1} - \omega_0) (\omega_{a2} - \omega_0)^2 + \mu_2^2 D_2 (\omega_{a2} - \omega_0) (\omega_{a1} - \omega_0)^2 = 0.$$
(4)

Уравнение (8) имеет три решения: $\omega_0 = \omega_{a1}$, $\omega_0 = \omega_{a2}$, и

$$\omega_0 = \frac{\mu_1^2 D_1 \omega_{a2} + \mu_2^2 D_2 \omega_{a1}}{\mu_1^2 D_1 + \mu_2^2 D_2}.$$
(5)

Первые два частотных режима генерации отвечают обычной генерации, при которой вклад в когерентное излучение дает только один тип центров. Кооперативной лазерной генерации, т. е. такой, при которой работают оба типа центров, отвечает частота (5). В данной работе не рассматриваются условия возникновения того или иного вида лазерной генерации, определение которых связано с анализом устойчивости системы кинетических уравнений (1).

Для практического применения формулы (5) систему уравнений (1) необходимо дополнить кинетическими

уравнениями для инверсий D_k , которые запишем не в операторной форме, а в квазиклассическом приближении, использующем населенности уровней. Вблизи порога генерации можно пренебречь вынужденным излучением, тогда для населенности верхнего лазерного уровня $n_2^{(k)} = \langle a_2^{+(k)} a_2^{(k)} \rangle$ можно записать следующее уравнение

$$\frac{dn_2^{(k)}}{dt} = W_{pk} \left(N_k - n_2^{(k)} \right) - \Gamma_k n_2^{(k)} ,$$

где $W_{pk} = \sigma_{ak}F_0$ – скорость накачки ОЦ, выражающаяся через сечение поглощения σ_{ak} *k*-го типа ОЦ, и плотность потока накачки F_0 (число фотонов накачки, падающих на 1 см² активного элемента в 1 секунду). Стационарное решение кинетического уравнения равно

$$n_2^{(k)} = \frac{W_{pk}}{W_{pk} + \Gamma_k} N_k, \qquad n_1^{(k)} = \frac{\Gamma_k}{W_{pk} + \Gamma_k} N_k,$$

где $n_1^{(k)} = \left\langle a_1^{+(k)} a_1^{(k)} \right\rangle$ – населенность основного уровня ОЦ, связанная с населенностью верхнего лазерного уровня балансным уравнением $n_1^{(k)} + n_2^{(k)} = N_k$. Тля трехуровневых лазеров нижний лазерный уровень совпадает с основным, следовательно, инверсия активной среды вблизи порога генерации оценивается величиной

$$D_k = \frac{\sigma_{ak} F_0 - \Gamma_k}{\sigma_{ak} F_0 + \Gamma_k}.$$
(6)

Для четырехуровневых лазеров нижний лазерный уровень не заселен, $n_1 \approx 0$, поэтому инверсия D_k изменяется следующим образом

$$D_k = \frac{\sigma_{ak} F_0}{\sigma_{ak} F_0 + \Gamma_k}.$$
(7)

Формулы (6) и (7) показывают, что вблизи порога величина инверсии зависит от энергии накачки, вследствие чего частота лазерной генерации также становится зависимой от энергии накачки, т.е. возникает эффект перестройки частоты лазерной генерации, обусловленный изменением интенсивности накачки активного элемента. Для наблюдения этого эффекта лучше всего

активные среды твердотельных лазеров на базе подходят В частности оптических низкосимметричных, двуосных кристаллов, поскольку в таких кристаллах имеет место большее разнообразие катионных позиций, занимаемых оптическими центрами. Второе требование к активной среде заключается в выраженном фононном тушении рабочих слабо уровней оптических центров в ближней ИК-области. При незначительном фононном тушении растет квантовый выход люминесценции с лазерных уровней, понижаются пороги генерации, и, что главное, уменьшаются ширины полос люминесценции отдельных ОЦ, что неполному перекрытию. Последнее приводит ИХ К обстоятельство проявляется тем в большей степени, чем больше длина волны, на которой возможна лазерная генерация. Наиболее подходящими кандидатами в активные среды, реализующие кооперативную генерацию, по-видимому, будут кристаллы со смешанной ионно-ковалентной связью и тяжелыми катионами (Рb, Та, Ві и др.) и анионами (As, Se, Те и др.). Эффект будет лазерах красителях, отсутствовать В на газовых, полупроводниковых лазерах, так как в их активных средах происходит движение рабочих оптических центров, приводящее к тому, что полоса люминесценции активных сред становится однородно уширенной.

Имея в виду проведение дальнейших расчетов для активной среды $PbGa_2S_4$: Dy^{3+} , лазерная генерация которой осуществляется по четырехуровневой схеме. Подставляя выражение (7) в (2), получаем расчетную формулу для определения частоты лазерной генерации

$$\omega_{0} = \frac{\mu_{1}^{2}\omega_{a2}\sigma_{a1}(\Gamma_{2} + \sigma_{a2}F_{0}) + \mu_{2}^{2}\omega_{a1}\sigma_{a2}(\Gamma_{1} + \sigma_{a1}F_{0})}{\mu_{1}^{2}\sigma_{a1}(\Gamma_{2} + \sigma_{a2}F_{0}) + \mu_{2}^{2}\sigma_{a2}(\Gamma_{1} + \sigma_{a1}F_{0})}.$$
(8)

Формула (8), полученная в предположении $\Gamma_1, \Gamma_2 >> \gamma$, и $N_1 = N_2$, обобщает известную формулу Прохорова [5]. Из этой формулы следует, что частота лазерной генерации лежит между ω_{a1} и ω_{a2} , и при больших уровнях накачки ($\sigma_{ak}F_0 >> \Gamma_k$) не зависит от ее интенсивности F_0 , что соответствует обычному режиму генерации, при котором частота генерации и величина инверсии постоянны. Вблизи порога генерации возникает зависимость

частоты генерации ω_0 от интенсивности накачки, что свидетельствует о кооперативном режиме генерации.

Расчеты по формуле (8), проведенные для кристалла PbGa₂S₄: Dy³⁺, выполненные при следующих значениях величин: $\mu_1 = 150 \text{ c}^{-1}, \ \mu_2 = 72.3 \text{ c}^{-1}, \ \Gamma_1 = 200 \text{ c}^{-1}, \ \Gamma_2 = 500 \text{ c}^{-1}, \ \omega_{a1} = 4.35 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}, \ \omega_{a2} = 4.05 \times 10^{14} \text{ c}^{-1}$ (значения частот атомных переходов соответствуют длинам волн 4.33 и 4.65 мкм соответственно), $\sigma_{a1} = 4 \times 10^{-21} \text{ см}^2, \ \sigma_{a2} = 10^{-20} \text{ см}^2, \ дают следующие значения частоты лазерной генерации$

- При $\sigma_{a1}F_0 = 1.01\Gamma_1 \quad \omega_0 = 4.15 * 10^{14} \text{ c}^{-1}, \ \lambda = 4.54 \text{ MKM};$

- при $\sigma_{a1}F_0 = 1.05\Gamma_1 \ \omega_0 = 4.06*10^{14} \text{ c}^{-1}, \ \lambda = 4.64$ МКМ.

Полученные значения длин волн лазерной генерации находятся в качественном согласии с экспериментальными данными [1-3] и демонстрируют характерную особенность кооперативной генерации – перестройку частоты когерентного излучения при изменении интенсивности накачки.

Литература

- V. Badikov, D. Badikov, M. Doroshenko, V. Panyutin, V.I. Chizhikov, G. Shevyrdyaeva. Optical properties of lead thiogallate. // Optical Materials. 2008. Vol. 31. P. 184-188.
- T.T. Basiev, M.E. Doroshenko, V.V. Osiko, V.V. Badikov, D.V. Badikov, V.L. Panyutin, G.S. Shevyrdyaeva. Qualitative improvement in the lasing performance of PbGa₂S₄: Dy³⁺ crystals through Na⁺ doping. // Quantum Electronics. 2010. Vol. 40. No.7. P. 596-598.
- 3. H. Jelinkova, M.E. Doroshenko, M. Jelinek, J. Sulc, T.T. Basiev, V.V. Osiko, V.V. Badikov, D.V. Badikov. Resonant pumping of dysprosium doped lead thiogallate by 1.7 μ m Er: YLF laser radiation. // Laser Physics Letter. 2011. Vol.8. No. 5. P. 349-353.
- 4. А.Г. Аванесов, Б.В. Игнатьев, В.Ф. Писаренко, Е.Н. Тумаев. Кооперативная генерация многоактивированных лазерных сред. // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 70. Вып. 3. С. 613-617.
- 5. М. Лэкс. Флуктуации и когерентные явления. М.: Изд-во "Мир". 1974. 299 с.

МНОГОЧАСТОТНАЯ ЭПР СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ YAIO₃:Tm

<u>Г.С. Шакуров</u>¹⁾, Г.Р Асатрян²⁾, А.П. Скворцов²⁾,

 Казанский физико-технический институт, 420027, 10/7, Сибирский тракт, Казань, Россия, E-mail: shakurov@kfti.knc.ru
 ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Россия, 194221, Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26, E-mail: hike.asatryan@mail.ioffe.ru

Ранее, в работах [1,2], методом электронного парамагнитного резонанса нами исследовались монокристаллы ортоалюмината иттрия (YAlO₃) с примесью редкоземельных ионов Er^{3+} , Nd³⁺ Ce³⁺. В настоящей работе нами исследовался ЭПР этого кристалла, активированного ионами тулия.

По данным оптических данных по спектроскопии было известно, что основное состояние Tm^{3+ 3}H₆ расщепляется ортоалюмината кристаллическим полем иттрия на ряд штарковских компонент. Первый уровень (Γ_1) отстоит от основного синглета (Γ_2) на 3 см⁻¹, а следующий штарковский уровень удален уже на 66 сm⁻¹. Учитывая это, нами были предприняты измерения как в Х-диапазоне (9 GHz), так и с использованием широкополосного ЭПР спектрометра в широком диапазоне частот от 37 до 850 GHz при температуре 4.2 К. Кристалл для измерений представлял собой прямоугольный параллелепипед с размерами 1х5х10 мм³. Кристаллографические оси а, b и c были направлены вдоль его ребер. Концентрация ионов тулия составляла 1 at. %. В трехсантиметровом диапазоне нами были обнаружены спектры ЭПР, соответствующие ионам Tm³⁺ (распространенность нечетного изотопа ¹⁶⁹Tm – 100%, ядерный спин 1/2), однако их подробное исследование было затруднено наличием ионов Cr³⁺, концентрация которых в образце составляла 0.1 at. %. Все измерения на высоких частотах проведены при параллельной поляризации $(B_0 || B_1).$ Обнаруженные линии ЭПР кроме сверхтонкой структуры имели сателлиты, свидетельствовать 0 возможном что может образовании парных центров. Анализ угловых зависимостей

спектров ЭПР показал, что в кристалле присутствовали 2 магнитно-неэквивалентных центра тулия. В [1, 2] было показано, что ориентации локальных магнитных осей парамагнитных центров относительно кристаллографических направлений YAlO₃ зависят от типа редкоземельного иона. Значения этих углов $30,5^{\circ}$ для Er^{3+} , $41,4^{\circ}$ для Nd³⁺ и $31,8^{\circ}$ для Ce³⁺. Угол поворота *z*-оси каждого центра Tm относительно кристаллографической оси *a*, при повороте в плоскости (*a*–*b*) составил около 55 градусов. В плоскости *ac* линии от двух центров совмещаются, и наблюдается только одна.



Рис.1. Спектры ЭПР иона Tm³⁺ в кристалле YAlO₃. (а) –Частота 98.7 GHz, В || а, (b) – частота 117 GHz, В || а, (c) – частота 149 GHz, В || z.

На рис. 1 представлены примеры зарегистрированных сигналов ЭПР. Хотя спектр ЭПР тулия должен состоять из двух сверхтонких компонент, наблюдаемые линии имели сложную структуру. Количество и интенсивность линий, образующих спектр, зависели от ориентации кристалла и частоты, на которой наблюдался резонанс. Причина, вызывающая такое большое количество линий связана, по нашему мнению, прежде всего с наличием в кристалле центров тулия с близкими расщепления в нулевом поле (Zero Field Splitting, ZFS) и g-факторами.

Характер угловых зависимостей соответствовал функции 1/соsα. При ориентационных измерениях спектров менялась также форма линий ЭПР, что может быть связано с увеличением вероятности запрещенных резонансных переходов и соответствующим искажением наблюдаемого спектра.



Рис.2. Частотно-полевая зависимость наиболее интенсивной линии резонансного перехода иона Tm³⁺ в кристалле YAlO₃. В || z.

Результаты измерений частотно-полевой зависимости для ориентации B||z, приведенные на рис.3 позволили определить величину расщепления в нулевом поле и оценить величину g - фактора. Полученная нами величина расщепления в нулевом поле ZFS = 89 GHz хорошо соответствует оптическим данным. Значение $g_z = 10.9$ оказалось несколько меньше известных литературных данных для Tm³⁺.

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. H.R. Asatryan, J. Rosa, J.A. Mares. EPR study of Er³⁺, Nd³⁺ and Ce³⁺ in
- YAlO₃ single crystals. Solid State Communications, 1997, №1, pp. 5-9.
- 3. Г.Р. Асатрян, J. Rosa. Электронный парамагнитный резонанс ионов
- 4. Er³⁺, Nd³⁺ и Ce³⁺ в монокристаллах YAlO₃. Физика твердого тела, 2002,
- 5. т.44, вып.5, с. 830-835.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ PbGa₂X₄:Ln³⁺ (X=S, Se; Ln³⁺= Tb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺)

<u>¹Шакуров Г.С., ²Бадиков В.В.</u>

¹Казанский физико-технический институт, Казань, shakurov@kfti.knc.ru ²Кубанский государственный университет, Краснодар, ntlab@kubsu.ru

Кристаллы $PbGa_2X_4$ (X=S, Se) допированные ионами редких земель (РЗ) являются перспективными лазерными материалами. Главное значение таких систем связано с их применением в окне прозрачности атмосферы между 3.8 и 5.0 мкм. В настоящее время получена лазерная генерация вблизи 4.5 мкм для Dy³⁺ В кристаллах CaGa₂S₂ и PbGa₂S₄ [1, 2]. Несмотря на большое прикладное значение таких кристаллов, их спектроскопические свойства изучены слабо. В то же время структура кристаллов достаточно сложна (пр.гр. Fddd). В элементарной ячейке содержится 32 формульные единицы. Предполагая, что при допировании редкоземельный ион замещает ион двухвалентного свинца, приходится принимать во внимание, что имеется три типа кристаллографически различных позиций свинца с разной локальной симметрией (D₂, C₂). Кроме того, в структуре присутствуют упорядоченные структурные вакансии, в которые также может внедриться редкоземельный ион. Первые измерения кристалла PbGa₂S₄:Dy³⁺ методом ЭПР выполнены в ФТИ им. Иоффе [3]. Были обнаружены три различные типа центров диспрозия. При этом два из них имели близкие g-факторы, так что линии ЭПР перекрывались, и их изучение наталкивалось на большие трудности. Основная идея настоящего исследования заключалась в попытке разделить разные типы центров по возбуждения, используя высокочувствительную спектрам методику ЭПР. Для этого изучались образцы с некрамерсовыми редкоземельными ионами. Поскольку локальная симметрия позиций свинца низкая, электронные уровни примесного иона являются синглетами. При этом разные типы центров должны штарковскую структуру. Используя разную иметь

широкополосную ЭПР-спектроскопию, планировалось разделить сигналы ЭПР от разных типов позиций.

Для измерений в Кубанском госуниверситете были выращены кристаллы следующего состава:

PbGa₂S(Se)₄:Tb (1.4 %), Na (1.4 %)

PbGa₂S(Se)₄:Ho (1.4 %), Na (1.4 %)

PbGa₂S(Se)₄:Tm (1.4 %), Na (1.4 %)

B лополнение к тиогаллатам ΜЫ исследовали также селеногаллаты свинца, Образцы кроме РЗ ионов допировались обеспечения зарядовой также натрием ДЛЯ компенсации. ЭПР были предприняты Измерения спектров В частотном диапазоне 37-850 ГГц.

Для тиогаллата свинца с тербием частотно-полевая зависимость и соответствующие спектры ЭПР представлены на рис.1 и рис.2. Как видно из рисунков есть две широкие, плохо разрешенные интенсивные линии. На рис.1 одна из зависимостей аппроксимирована сплошной линией, используя эффективный спин-гамильтониан. На рис.2 видны также и другие линии. Они хорошо разрешены, но значительно слабее по интенсивности.



Рис.1 Частотно-полевая зависимость спектров ЭПР иона Tb^{3^+} в кристалле $PbGa_2S_4.$ В \parallel b.



Рис.2 Спектры ЭПР иона ${Tb}^{3+}$ в кристалле $PbGa_2S_4.$ В \parallel b.

Угловая зависимость интенсивной широкой линии при вращении кристалла в плоскости (bc) не обнаружила магнитносопряженных центров. В то время как слабые линии на правом крыле регистрируются только в ориентации В в, а далее спектр исчезает в шумах. Это может свидетельствовать о наличии магнитно-неэквивалентных центров. В результате наложения большого количества линий друг на друга разрешение ухудшается, линии перекрываются, что приводит к ухудшению отношения сигнал/шум. В кристалле селенида, где отношение сигнал/шум лучше, эти линии отчетливо демонстрируют наличие сопряженных центров. В кристаллах с примесью гольмия и тулия также наблюдалось одновременное присутствие парамагнитных центров с магнитной кратностью один и два. На рис.3 представлен вид спектра ЭПР тулия в кристалле PbGa₂Se₄ интенсивная пара линий, на котором представляет собой сверхтонкую структуру одиночного центра. Менее интенсивные две пары линий сопряженные спектры другого центра тулия. Важной особенностью наблюдаемых спектров является близость не только парных и одиночных спектров, но практическое g-факторов совпадение их энергий их первого возбужденного состояния. Аналогичная закономерность прослеживается и для спектров гольмия.



Рис.3. Спектр ЭПР иона Tm³⁺ в кристалле PbGa₂S₄. Магнитное поле лежит в плоскости (bc). Частота 97.5 GHz.

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать предварительные выводы.

1. Поскольку для всех ионов есть позиции с одиночными центрами, то замещение происходит в позицию свинца с симметрией D₂ (позиции Pb1 или Pb2)

2. Для одиночных центров компенсация заряда носит нелокальный характер.

3. Центры, имеющие близкие величины расщепления в нулевом поле, но разные магнитные кратности представляют собой одни и те же кристаллографические позиции. Возникновение сопряженных спектров связано в данном случае с локальным компенсатором заряда, понижающим симметрию.

Литература

- 1. M Nostrand et al. Opt. Lett 24 (1999)1215.
- 2. T.T.Basiev et al. ASSP 2005, OSA TOPS vol.98 (2005) 75.
- 3. Г.Р. Асатрян и др. Материалы XVI Всероссийской
- 4. конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных
- 5. сред» Краснодар. 2010. С.87.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАГРЕВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ СО СТЕКЛЯННЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ ПРИ ДЕЙСТВИИ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Д.В. Данюшкин, Н.С. Захаров ФГУ «12 ЦНИИ Минобороны России»

B работе представлены результаты численного моделирования процессов теплового разрушения полимерного композиционного материала (ПКМ) при воздействии лазерного излучения, основное внимание уделяется изучению влияния реакции углерода коксового остатка связующего со стеклом термодеструкции наполнителя процесс стеклопластиков. на Методика основана на численном решении нестационарного уравнения теплопроводности с объёмными источниками и стоками энергии, учитывающими основные процессы, связанные с тепло-и массопереносом, изменением теплофизических характеристик, в охлаждение частности, таких, как конвективное объёмное приповерхностного СЛОЯ продуктами пиролиза, излучения, ослабление поглощение лазерного падающего излучения продуктами разрушения ПКМ.

Нагрев полубесконечного тела при воздействии лазерного излучения описывается уравнением теплопроводности с учётом теплофизических и химических процессов [1]:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} - c_g G T \right) + W_{ch} + W$$
(1)

где ρ и c – плотность и теплоёмкость материала, λ – теплопроводность материала, c_g – теплоёмкость газа, G – массовый поток газа, W_{ch} – затраты энергии на химические реакции, W – объёмное поглощёние лазерного излучения, которое рассчитывается с помощью известного закона Бугера.

Характер теплофизических и химических процессов зависит от состава и характеристик облучаемого ПКМ. Стеклопластики состоят из связующего (фенолформальдегидной смолы – $\Phi\Phi$ С, или кремнезёмной смолы, или $\Phi\Phi$ С с добавлением графита) и наполнителя (стеклянных волокон). При достижении температуры пиролиза T_{Π} происходит разложение связующего с поглощением

тепла, более холодные продукты пиролиза выходят через образующиеся поры, в результате происходит конвективное охлаждение, описываемое вторым членом в скобках уравнения (1). При пиролизе смолы образуется коксовый остаток, который при достижении температуры 1600 *К* начинает взаимодействовать со стеклом:

(2)

 $SiO_2 + C \rightarrow SiO + CO$.

Реакция (2) проходит со значительным поглощением тепла, следствием чего является существенное изменение температурного профиля в разрушающемся материале. В ходе этой реакции поглощается тепло и образуется газ, который тоже дальнейшем вносит вклад В конвекцию. При повышении температуры начинается испарение стеклянного наполнителя. В ранее разработанных моделях лазерного нагрева ПКМ [1] реакция (2) не учитывалась.

Поглощение тепла на указанные процессы в зависимости от количества прореагировавшего вещества находится как сумма функций теплопоглощения:

$$W_{ch} = \sum_{i} W_{chi}, \qquad W_{chi} = (\rho_K - \rho) W_{ii} B \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right)$$
(3)

где ρ_{κ} , ρ – конечная и текущая плотность реагирующего компонента, *B* и E_a – скорость и энергия активации реакции, зависящие от темпа нагрева, W_{ti} – тепловой эффект *i*-ой реакции, для пиролиза складывающийся из различных эффектов (размягчение, структурирование, перестройка кристаллической структуры, деструкция и т. д.), сопровождающих рассматриваемые реакции. Тепловой эффект реакции кокса со стеклом на порядок выше, чем тепловой эффект реакции пиролиза.

Коэффициент теплопроводности λ в уравнении (1) является функцией температуры и скорости нагрева, а также состава материала, изменяющегося в ходе химических реакций пиролиза и кокса со стеклом [1].

При нагреве материала до высоких температур начинается значительное влияние переизлучения и конвективного теплообмена с воздухом на ход протекающих процессов. Эти процессы учитываются в граничном условии на облучаемой поверхности:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \varepsilon \,\sigma \, T_w^4 + \alpha \left(T_w - T_0 \right) \tag{4}$$

где ε – интегральная степень черноты, σ – постоянная Стефана-Больцмана, α – коэффициент теплообмена, T_w – температура поверхности, T_0 – температура окружающей среды.

Нестационарное нелинейное уравнение теплопроводности (1) приводится к системе конечно-разностных уравнений по неявной схеме, которая решается методом прогонки с использованием итераций по методу Ньютона на каждом шаге по времени. Теплофизические характеристики *с*, λ , ρ , источниковые члены W_{ch} , *W* вычислялись на предыдущем временном слое. Тестирование численной выполнялось методики на задаче нагреве 0 полуограниченного тела, максимальная относительная ошибка в определении температуры не превышала 0,5 %. Сравнение расчёта с экспериментальными данными показало, что отличие результатов составило не более 20 % [2].

На рисунке 1 представлено сравнение результатов расчётов без учёта реакции (2) и с учётом данной реакции. Видно, что без учёта реакции (2) результаты расчётов приводят к значительным отклонениям. Так, для $q \approx 1000$ Вт/см² величина эффективной энергии разрушения Q_{eff} (отношение энергии излучения к унесённой массе) для расчётов без учёта реакции (2) завышена в 3 раза.

С целью исследования влияния реакции (2) на процесс термодеструкции ПКМ были проведены расчёты для разных величин доли углерода χ в коксовом остатке. В расчётах полагалось, что доля наполнителя 63 %, плотность коксового остатка связующего при завершении пиролиза $\rho_{\kappa} = 0,86 \cdot \rho_{c}$ (ρ_{c} – начальная плотность связующего), из них χ массовых долей углерода и (1– χ) массовых долей *SiO*₂. Результаты расчётов представлены на рисунках 2–4.

На рисунке 2 представлены результаты расчётов значений Q_{eff} для различного содержания углерода в коксовом остатке при плотности мощности лазерного излучения q = 1000 Bt/cm² и длительности облучения $\tau = 2$ с. Видно, что наблюдается сильная зависимость Q_{eff} от содержания углерода, причем можно выделить

области по χ , в которых соотношение компонент ПКМ (*SiO*₂ и *C*) соответствует выбранным связующим – ФФС, кремнезёмная смола или ФФС с добавлением графита.

С увеличением доли углерода χ возрастает унос массы за счёт реакции (2),что значительно изменяет температурный профиль. На рисунке 3 показана температура поверхности для четырёх значений χ . Первая кривая соответствует значению $\chi = 0,1$, при котором реакция (2) протекает довольно быстро, не оказывая заметного влияния, и температура поверхности практически сразу выходит на максимум. Кривые 2 и 3 иллюстрируют случай со значительным содержанием углерода в коксовом остатке связующего. Кривая 3 имеет наиболее низкую температуру поверхности, так как значительная часть массы уносится за счёт реакции (2) и небольшой остаток стеклянного наполнителя уносится довольно быстро, не достигая большого значения температуры поверхности. Кривая 4 соответствует случаю, когда в результате реакции (2) вырабатывается весь *SiO*₂ и углерод коксового остатка уносится при более высокой температуре.

Из численных расчётов следует, что затраченная на реакцию кокса со стеклом энергия увеличивается со 150 Дж/см³ при $\chi = 0,1$ до 590 Дж/см³ при $\chi = 0,5$. Результатом является спад температуры поверхности (см. рисунок 3), а следовательно, и уменьшение энергии, переизлученной поверхностью. В случае $\chi \ge 0,6$ температура поверхности превышает температуру абляции стекла, но выход на максимальную температуру сравнительно медленный. Так, при $\chi = 0,1$ время выхода на максимальную температуру поверхности составляет несколько десятых секунды и энергия, ушедшая на переизлучение, превышает это значение при более высокой температуре в случаях $\chi \ge 0,6$, когда последним уносится углеродный остаток.

На рисунке 4 показано влияние реакции (2) на конечную глубину термодеструкции материала. В случае малого содержания углерода в остатке связующего после пиролиза (кривая 1) фронты протекания реакции (2) и пиролиза находятся наиболее глубоко. Следует заметить, что в сравнении с кривыми 2 и 3 плотность конечного продукта реакций наиболее высокая.

Для $\chi = 0,5$ и $\chi = 1,0$ плотность материала после завершения реакции (2) составляет менее 0,3 г/см³, что в действительности представляет хрупкий остаток, легко удаляющийся при внешних нагрузках.



Рисунок 1. Зависимость эффективной энергии разрушения стеклопластика (χ = 0,1) от плотности мощности лазерного излучения.



Рисунок 3. Температура поверхности стеклопластика в зависимости от времени. Литература



Рисунок 2. Эффективная энергия разрушения стеклопластика в зависимости от массовой доли углерода.



Рисунок 4. Профиль плотности стеклопластика после воздействия.

- 1. Захаров Н.С. Тепловые эффекты взаимодействия лазерного излучения с полимерными материалами. Сергиев Посад: ЦФТИ МО РФ, 1998.
- 2. Данюшкин Д.В., Захаров Н.С. Взаимодействие лазерного излучения со структурно неоднородными диэлектриками. // В сб. трудов VII МНК «Лазерная физика и оптические технологии», т. 2, с. 77-80. Минск: ИФ НАН Беларуси. 2008.

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ УЛЬТРАКОРОТКИХ ИМПУЛЬСОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СРЕДЫ

Н.С. Захаров, С. В. Холод

ФГУ «12 ЦНИИ Минобороны России»

Проводится анализ теоретических и экспериментальных взаимодействию импульсов исследований по мощных ультракороткого (пико- и фемтосекундного) лазерного излучения с конденсированными средами. Обсуждаются такие процессы, как поглощение и отражение лазерного импульса мишенью и образующейся плазмой, генерация высокоэнергетичных пучков электронов рентгеновского излучения, ИОНОВ, И электромагнитных волн.

Известно, что поглощательная способность образующейся приповерхностной плазмы зависит от интенсивности, длины волны и поляризации лазерного излучения, угла его падения на мишень и характеристик самой мишени. Величина коэффициента поглощения лежит в пределах от 20 % до 60 % и имеет наибольшее значение для *p*-поляризованного лазерного излучения, падающего под углом ~ 60°.

Процесс поглощения лазерных импульсов с длительностью τ_и, сравнимой с периодом колебаний лазерной электромагнитной фемтосекунд) носит (менее нескольких квантовый волны характер, и основное влияние на него оказывает такой параметр, как отношение длительности лазерного импульса к периоду обращения электрона по орбите τ_u/τ_e . Чем меньше величина τ_u/τ_e , вероятность поглощения кванта излучения меньше тем электроном данной оболочки. Поэтому взаимодействовать с предельно короткими импульсами лазерного излучения могут практически только электроны ближайших к ядру К- и Lоболочек с наименьшим периодом обращения. Исчерпывающая модель такого аномального поглощения излучения до сих пор не разработана.

Для различных параметров лазерного импульса оценена доля

лазерной энергии, приходящейся на образование электронных и ионных пучков, рентгеновского и электромагнитного излучения. Показано, что коэффициент преобразования ультракороткого лазерного излучения в быстрые электроны составляет величину порядка 10 %, кроме того, ~ 1–3 % лазерной энергии способно трансформироваться в энергию ионов. Коэффициент конверсии лазерного излучения в мягкий рентген может достигать 2 %, а доля жёсткого рентгеновского излучения – 0,1 %. В свою очередь, коэффициент преобразования энергии быстрых электронов в дипольное излучение электромагнитной волны составляет величину до 10 %.

Высвет мягкого рентгеновского излучения происходит как в линиях, так и в непрерывном спектре тормозного излучения, и много большее (~20 раз), занимать время, чем может лазерного импульса. Так. например, длительность В экспериментах с *XeCl*-лазером (□ = 0.308 мкм) и металлическими мишенями были получены импульсы мягкого рентгеновского излучения с энергией более 200 эВ, длительность которых составляла около 7 пс, тогда как продолжительность лазерного импульса равнялась 500 фс.

Генерация жёсткого рентгеновского излучения происходит в течение продолжительности самого лазерного импульса в узком угле от направления движения быстрых электронов, величина которого зависит от скорости электронного пучка u_e и может быть оценена из выражения $\Delta\theta \sim 1/(1-(u_e/c)^2)^{0.5}$. При этом выход жёсткого рентгеновского излучения зависит от зарядового числа атомов мишени как $Z^{3/2}$ (см. рисунок 1), в то время как температура горячих электронов слабо зависит от состава мишени и при интенсивности лазерного излучения ~ 10^{16} BT/см² составляет ~ 4 кэВ для самых различных материалов: от *Si* (*Z* = 14) до *Ta* (*Z* = 73).



Рисунок 1. Зависимость выхода рентгеновского излучения от зарядового числа атомов мишени

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ В ДУБЛЕТЕ СПЕКТРА ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КОРОНЕНА В Н-ОКТАНЕ ПРИ 77 К

<u>Жданова Н. В.</u>, Голубин М. А.

Северо-Кавказский государственный технический университет, Россия, 355029, Ставрополь, пр. Кулакова, 2, (8652) 94-40-71; e-mail: physic@stv.runnet.ru

Высокая чувствительность тонкоструктурных электронноколебательных спектров органических молекул к различного рода внутри- и межмолекулярным взаимодействиям делает их перспективными получения новых сведений для как 0 механизмах преобразования энергии электронного возбуждения, так и об особенностях примесных центров в органических кристаллах и стеклах. В [1, 2] были получены и исследованы спектры аннигиляционной тонкоструктурные замедленной флуоресценции (АЗФ). Ширина квазилиний и распределение интенсивности в мультиплетах в спектрах АЗФ отличались от распределения интенсивности ширины линий И между мультиплетами в спектрах быстрой флуоресценции. Однако удовлетворительного объяснения этому различию не было дано. В настоящей работе приведены результаты исследования причин, перераспределению интенсивности приводящих К между компонентами дублета в спектре АЗФ коронена в матрицах н-октана при 77 К.

Известно, что за квазилинейчатые спектры люминесценции н-парафиновых замороженных ароматических молекул В растворах ответственны молекулы примеси, внедренные в кристаллики принципу замещения растворителя ПО [3]. Характерной квазилинейчатых особенностью спектров органических молекул в н-парафиновых матрицах является наличие в них мультиплетной структуры. Число компонентов в мультиплете и распределение интенсивности между НИМИ определяется сочетанием растворенное вещество – растворитель. Общепринятой является зрения. точка которой. согласно

мультиплеты обусловлены наличием в кристаллическом растворе нескольких типов пространственно разделенных излучающих центров. Поэтому, в случае одиночных изолированных молекул, отношение интенсивностей линий компонентов мультиплета равно отношению числа центров, ответственных за них. В случае же АЗФ относительная интенсивность линий компонент мультиплета определяется как относительной концентрацией аннигилирующих пар, так и соотношением констант скоростей аннигиляции триплетных возбуждений соответствующих пар.

На рисунке приведены дублеты спектров быстрой флуоресценции и АЗФ коронена в н-октане при 77 К. Спектр нормирован на единицу по коротковолновой компоненте.



Рис. 1. Дублеты спектров флуоресценции (а) и замедленной флуоресценции (б) коронена в н-октане при 77 К. Концентрация C = 10^{-4} моль/л.

Как видно из рисунка, в спектре АЗФ коронена наблюдается

перераспределение интенсивности между компонентами дублета в пользу коротковолновой компоненты. Если для быстрой флуоресценции $I_{\rm g}/I_{\rm k} = 0.75$, то для АЗФ $I_{\rm g}/I_{\rm k} = 0.5$. Поскольку интенсивность возбуждения обеих компонент одинакова, также одинакова для них излучательная константа скорости флуоресценции, то для быстрой флуоресценции справедливо соотношение

$$I_{\rm A}/I_{\rm K} = n_{\rm A}/n_{\rm K},\tag{1}$$

а для АЗФ

$$I_{\scriptscriptstyle \rm I}/I_{\scriptscriptstyle \rm K} = (N_{\scriptscriptstyle \rm I} k_{a \mu}^{\scriptscriptstyle \rm I})/(N_{\scriptscriptstyle \rm K} k_{a \mu}^{\scriptscriptstyle \rm K}). \tag{2}$$

Здесь n и N – соответственно концентрация одиночных молекул и аннигилирующих пар, ответственных за коротковолновую (к) и длинноволновую (д) компоненты.

Из кинетики затухания АЗФ были определены значения $k_{a\mu}^{\kappa} = 1.3 \text{ c}^{-1}$ и $k_{a\mu}^{\pi} = 0.9 \text{ c}^{-1}$. Отношение $k_{a\mu}^{\kappa} / k_{a\mu}^{\pi} = 1.44$ по своему значению, в пределах ошибки, совпадает со значением отношения $(I_{\pi}/I_{\kappa})_{\phi}/(I_{\pi}/I_{\kappa})_{A3\phi} = 1.50$. Это позволяет утверждать, что $n_{\mu}/n_{\kappa} \approx N_{\mu}/N_{\kappa}$, а перераспределение интенсивности между компонентами дублета в спектре АЗФ обусловлено различным значением $k_{a\mu}^{\kappa}$ и $k_{a\mu}^{\pi}$ для центров N_{κ} и N_{μ} .

Аннигиляция триплетных возбуждений обусловлена обменными взаимодействиями, интенсивность которых пропорциональна плотности перекрываемых электронных облаков взаимодействующих молекул. Поскольку плотность периферийной части электронных облаков экспоненциально убывает с расстоянием, то для константы скорости аннигиляции можно записать

$$k_{a\mu} \propto \exp(-\alpha R),$$
 (3)

R – межмолекулярное расстояние в паре; α – константа, характеризующая быстроту изменения плотности электронного облака с расстоянием. Значение α одинаково для N_{κ} и N_{d} , и равно, по нашим расчетам, 3 нм⁻¹. С учетом этого было найдено значение

$$R_{_{\rm H}} - R_{_{\rm K}} = \ln \left(k_{_{a_{H}}}^{_{\rm K}} / k_{_{a_{H}}}^{_{\rm H}} \right) / \alpha = 0.12 \text{ HM.}$$
 (4)

С учетом (3) и (4) определены значения $R_{\rm k}$ = 8.2 Å и $R_{\rm d}$ = 9.4 Å, что близко по значению к удвоенному значению постоянной решетки н-октана 2a = 8.32 Å.

Таким образом, при замораживании н-октанового раствора образуется в 1.3 раза больше центров, ответственных 3a коротковолновую компоненту дублета в спектре АЗФ, чем число центров, ответственных за длинноволновую компоненту. Такое же соотношение наблюдается и для центров, ответственных за соответствующие компоненты мультиплете быстрой В флуоресценции. Перераспределение же интенсивности в пользу коротковолновой компоненты обусловлено большим значением константы скорости аннигиляции триплетных возбуждений для коротковолновую центров, ответственных за компоненту. $k_{a\mu}^{\kappa}$ k_{au}^{A} определяется Различие разницей В значениях И расстояний между компонентами.

Литература

- 1. Солодунов В. В., Гребенщиков Д. М. Квазилинейчатые спектры замедленной флуоресценции некоторых ароматических углеводородов в н.-парафиновых растворах при 77 К // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 51, № 2. С. 374 376.
- 2. Романовский Ю. В., Куликов С. Г., Персонов Р. И. Спектры и кинетика замедленной флуоресценции органических молекул в твердых матрицах при селективном лазерном возбуждении // Acta Physica Hungarica. 1987. № 61 (1). Р. 95 98.
- 3. Шпольский Э. В. Проблема происхождения и структуры квазилинейчатых спектров органических соединений при низких температурах // Успехи физических наук. 1962. Т. 77, № 2. С. 321 336.

СПЕКТР И КИНЕТИКА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ 1,3,5-ТРИФЕНИЛБЕНЗОЛА В ТОЛУОЛЕ ПРИ 77 К

¹ <u>Сураева Е.Ю.</u>, ¹ Дерябин М.И., ² Гаджиалиева И.В.

¹ Ставропольский государственный университет, Россия, 355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1. 2 Невинномысский гуманитарно-технический инситут, Россия, 397118, Невинномысск, Бульвар Мира, 17 E-mail: Sel-21@yandex.ru

1,3,5-трифенилбензола (1,3,5-ТФБ) Фосфоресценция В замороженных растворах изучалась ранее различными авторами [1] как в стеклообразных, так и в поликристаллических. Попытки получить хорошо разрешённые квазилинейчатые спектры 1,3,5-ТФБ в н.-парафиновых матрицах были не совсем удачными. Колебательная структура спектра и распределение интенсивности в нем существенно отличаются в разных растворах. В [2, 3] было увеличение скорости обнаружено затухания сенсибилизированной фосфоресценции $(C\Phi)$ нафталина И аценафтена в толуоле при 77 К. В [4] экспериментально установлено и обосновано теоретически, что этот эффект обусловлен зависимостью излучательной константы скорости дезактивации триплетных возбуждений акцептора от расстояния между компонентами в донорно-акцепторной паре, имеющей вид

$$k_{A}^{r} = k_{0A}^{r} + \sqrt{k_{0A}^{r} \cdot k_{0D}^{r}} \cdot \exp(-\alpha R).$$
 (1)

Здесь k_{0A}^r и k_{0D}^r – константы скоростей излучательной дезактивации триплетных возбуждений акцептора и донора соответственно в отсутствие второй компоненты в растворе; R – межмолекулярное расстояние в паре; α – некоторая константа. Представляло интерес исследовать колебательную структуру спектра фосфоресценции 1,3,5-ТФБ в других растворителях, оценить влияние обменных взаимодействий на кинетику затухания СФ 1,3,5-ТФБ и проверить еще раз справедливость выражения (1).

Концентрация 1,3,5-ТФБ во всех случаях равнялась

 10^{-3} моль/л. Концентрация бензофенона (БФ) изменялась от 0,3 моль/л до 1,0 моль/л. Возбуждение донора энергии – БФ осуществлялось светом ртутной лампы с $\lambda = 365$ нм. Обычная фосфоресценция 1,3,5-ТФБ возбуждалась $\lambda = 313$ нм. Регистрируемая длина волны СФ 1,3,5-ТФБ $\lambda = 442$ нм.

Выполненный нами вибрационный анализ спектра фосфоресценции 1,3,5-ТФБ в н.-гексане при 77 К [4], показал, что наиболее интенсивные колебательные полосы могут принадлежать частоте 1350 см⁻¹ и её двум обертонам. Тогда как колебательная структура спектра 1,3,5-ТФБ в изооктане при 77 К объясняется авторами [1] наличием четырёх основных частот.



Рис. 1. Спектр фосфоресценции 1,3,5-ТФБ в толуоле при 77 К

Спектр фосфоресценции 1,3,5-ТФБ в толуоле при 77 К, представленный на рис. 1, по своей структуре подобен спектру его фосфоресценции в н.-гексане при этой же температуре [1], однако смещён на 20 см⁻¹ в коротковолновую область. Положение максимумов полос и их отнесение приведено в таблице 1.

Вибрационный анализ спектра проводился в предположении, что постоянные ангармонизма в основном и в триплетном Как состояниях равны. видно таблицы. ИЗ постоянная колебания, ангармонизма активного ДЛЯ В спектре 1,3,5-ТФБ, равна 18 ± 3 см⁻¹, фосфоресценции a частота $\omega_e = 1260 \, \text{cm}^{-1}$.

Таблица 1.									
λ, Å	ω, cm ⁻¹	Частота колебаний, см ⁻¹	Интерпретация	$ω_e \chi$, cm ⁻¹					
4415	19060	0-0	0-0	0 - 0					
4670	20220	1230	ω_{01}	20 см ⁻¹					
4945	20220	2420	ω_{02}	17 см ⁻¹					
5245	19060	3580	ω ₀₃	18 см ⁻¹					

Колебания с данной частотой наблюдаются и у молекулы дифенила [5], имеющей два бензольных кольца. Поэтому можно предположить, что данная фундаментальная частота принадлежит «скелетным» колебаниям бензольных колец 1,3,5-ТФБ.

Ha рис. 2 представлены кривые затухания обычной фосфоресценции (кривая 1) и СФ (кривая 2) 1,3,5-ТФБ. Как фосфоресценции обоих затухание В случаях видно, экспоненциально, однако СФ затухает быстрее обычной. Это связано с увеличением излучательной константы. На рис. 3 изменения излучательной приведена зависимость константы скорости дезактивации триплетных возбуждений 1,3,5-ТФБ от среднего В донорно-акцепторной расстояния паре. Экспериментальные укладываются точки на экспоненту (сплошная линия), что подтверждает справедливость выражения (1).



Определенный по углу наклона параметр $\alpha = 3,2 \text{ нм}^{-1}$ в пределах ошибки совпадает с величиной $\alpha = 2,9 \pm 0,3 \text{ нм}^{-1}$, рассчитанной по методике [6]. При расчёте α использовались параметры молекул БФ и 1,3,5-ТФБ из работ [1, 7–13].

Структура спектра фосфоресценции 1,3,5-ТФБ в толуоле фундаментальной частотой колебания определяется $\omega_e = 1260 \, \mathrm{cm}^{-1}$ и её обертонами. Постоянная ангармонизма этого $\omega_e \chi = 18 \pm 3 \, \text{cm}^{-1}$. Данная колебания частота является характеристической частотой колебаний «скелетных» бензольных колец.

Время затухания СФ 1,3,5-ТФБ в толуоле при 77 К зависит от концентрации БФ в растворе. Увеличение излучательной константы скорости дезактивации триплетных возбуждений 1,3,5-ТФБ, обусловленное обменными взаимодействиями, носит экспоненциальный характер с показателем $\alpha = 3,2$ нм⁻¹.

Литература

- Ruziewicz Z., Fulińska-Wójcik G. // Bull. Acad. Polon. Sci. Sér. Sci. Math. Astronom. Phys. – 1970. – V. XVIII. – No. 10. – P. 629–634.
- Дерябин М.И., Тищенко А.Б. // Изв. вузов. Физика. 2004. № 10. – С. 3–6.
- 3. Голубин М.А., Дерябин М.И., Тищенко А.Б. // Вестник СевКавГТУ. Сер. физ.-хим. 2004. № 1(8). С. 38–41.
- 4. Тищенко А.Б., Дерябин М.И., Куликова О.И. // Журн. прикл. спектр. 2006. Т. 73. № 4. С. 550–553.
- 5. Трусов В.В., Тепляков П.О. // Укр. фіз. журн. 1963. Т. 8. № 12. – С. 1353–1356.
- Тищенко А.Б., Авдеев А.В., Сураева Е.Ю. // Материалы XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». – Краснодар: Изд-во КубГУ, 2010. – С. 125–129.
- 7. McAlduff E.J., Bunbury D.L. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1979. V. 17. No. 2. P. 81-89.

- 8. Centineo G., Fragala I., Bruno G., Spampinato S. // J. Mol. Struct. - 1978. – V. 44. – No. 2. – P. 203-210.
- Grützmacher H.-F., Schubert R. // Org. Mass Spectrom. 1979.
 V. 14. No. 10. P. 567-570.
- Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Н., Шахвердов Т.Н. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. – Л.: Наука, 1977. – 311 с.
- Cimrova V., Hlidkova H., Vyprachticky D., Karastatiris P., Spiliopoulos I.K., Mikroyannidis J.A. // J. Polym. Sci. Part. B: Polym. Phys. – 2006. – V. 44. – No. 3. – P. 524–533.
- 12. Rodebush W.H., Feldman I. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. No. 5. P. 896–899.
- 13. Clar E., Zander M. // Chem. Ber. 1956. V. 89. No. 3. P. 749-762.

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В ОКСИГАЛОГЕНИДНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКЕ.

М.И. Ватлина, В.А. Исаев, Б.В. Игнатьев, А.В. Лебедев, П.Г. Плаутский, М.Е. Соколов, Н.В. Храпко.

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, Россия

B последние годы наряду С кристаллическими И стеклообразными матрицами исследуются композиционные (стеклокерамические) матрицы на основе неорганических стёкол закреплёнными объёме стекла активированными С В наноразмерными кристаллическими структурами. Успех достигнут в получении стеклокристаллических материалов на оксифторидных стёкол, содержащих фторидную основе кристаллическую фазу (фторидная стеклокерамика) [1-22, 42]. Показано, что спектроскопические характеристики активаторных ионов в таких средах заметно улучшаются, во-первых, за счёт энергии фононов матрицы, во-вторых, снижения 3a счёт уменьшения концентрации ОН групп, являющихся центрами люминесценции активаторных Ha тушения ИОНОВ. кристаллизационные свойства стёкол влияет много факторов: составы, режимы термообработки, технология варки стекла (температура варки, скорость, с которой охлаждался расплав и т.д.). Кристаллизация носит в основном объёмный гетерогенный образующихся кристаллов характер, размеры И ДОЛЯ активаторных ионов в них зависят от температуры и времени термической обработки [1-33, 42].

Что сегодня является затруднительным и перспективным в этой области – получение хлоридной, бромидной и иодидной получение стеклокерамики стеклокерамики, смешанной co кристаллической фазой галогенами (C разного типа). несколькими соактиваторами и пр. Синтез таких стеклокерамик является проблематичным вероятнее всего вследствие малых количеств хлора, брома и йода, остающихся по окончании синтеза исходного сырья (стёкол). Галоидные соединения свинца (PbF₂, PbCl₂) являются базовыми для создания широкого класса суперионных соединений [34, 35]. Известно, что фторид свинца кристаллизуется в двух модификациях: кубической (β-PbF₂) и орторомбической (α-PbF₂), кристалл хлорида свинца обладает пространственными характеристиками, теми же ЧТО И тетрагональный фторид свинца. Формирование, структура и свойства β-PbF₂ в качестве нанокристаллической фазы в стёклах состава 50GeO₂-(50-х)PbO-хPbF₂+уErF₃ (х;у)=(10; 2,2.5,3,4), (15; 1,2), а также изучение свойств внедрённых в неё ионов Er³⁺ подробно описано в работах [11, 12, 14]. В данной работе мы предприняли попытку модифицировать свойства оксифторидной стеклокерамики путём добавления хлорида свинца, получить оксигалогенидную стеклокерамику со 100% кристаллизацией галогенидной фазы, содержащей два типа галогенов (хлор и фтор), а также получить оксихлоридную стеклокерамику.

1. Приготовление образцов, ДТА, РФА и РЭМ исследования

В данной работе был использован хорошо известный способ создания стеклокристаллических материалов, основанный на варке исходного стекла и последующей его доводке путём термообработки при определённой температуре. Предварительно прокаленные для удаления адсорбированной воды высокочистые порошки GeO₂, PbO, PbF₂ и ErF₃ в определённых пропорциях тщательно перемешивались и помещались в платиновый тигель, помещённый в печь с индукционным нагревом. Варка стёкол производилась при температуре 1200 °C в течение 5 – 10 минут. Готовый расплав выливался на нагретую до 200°C графитовую изложницу для удаления термических напряжений, и остывал до комнатной температуры. В результате удалось получить стёкла высокого оптического качества следующих составов (в моль.%):

A. 50GeO₂-35PbO-15PbF₂+2ErF₃, *B*. 48GeO₂-33PbO-15PbF₂-4PbCl₂+2ErF₃, *C*.48GeO₂-31PbO-15PbF₂-6PbCl₂+2ErF₃, *D*. 48GeO₂-31PbO-15PbCl₂-6PbF₂+2ErF₃, *E*. 50GeO₂-35PbO-15PbCl₂+2ErF₃.

Кристаллизационные свойства стёкол исследовались методами дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализов (РФА). ДТА диаграммы записывались на установке NETZSCH STA 409 PC/PG (скорость

нагревания 10К/мин). Термообработка стёкол производилась в предкристаллизационном периоде, время отжига определялось экспериментально. Рентгенограммы образцов записывались с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-7000 SHIMADZU Си-анода ($\lambda_{k\alpha}$ =1.54056 Å) с угловым использованием С разрешением 0.05°, в диапазоне 20 от 10° до 60° с шагом 0.02°.Форма, расположение, размеры образующихся В стеклокерамиках кристаллитов изучались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ). Образец (2 мм толщины) наклеивался токопроводящей пастой на бронзовый держатель. Рабочее напряжение микроскопа составляло 2 kB.

2. Результаты

2.1. ДТА анализ стёкол и стеклокерамик.

Вначале исследовались стёкла составов *А*–*С*, типичные ДТА диаграммы которых приведены в [36, 39, 40]. На ДТА диаграммах присутствуют три экзотермических пика: первый - низкотемпературный пик, соответствующий галогенидной фазе, два других - высокотемпературные пики, соответствующие оксидным фазам – PbGeO₃, PbGe₄O₉ (согласно фазовой диаграмме системы GeO₂–PbO). В таблице 1 приведены данные из ДТА диаграмм исходных стёкол.

Таблица 1. Данные из ДСК диаграмм исходных стёкол (*T_x*, *T_c* и *S* – соответственно температуры начала кристаллизации, максимальной скорости кристаллизации и площадь под пиком кристаллизации галогенилной фазы. *ДТ*– термическая стабильность стекла).

1 00101 0111	iidiioii daspi' ai					
Состав	$T_x, {}^{o}C$	$T_{c}, {}^{o}C$	∆T,°C	<i>S</i> ,Дж/г		
A	366	423	24.0	13.31		
В	362	402	14.0	10.83		
C	360	380	13.2	8.41		

Увеличение концентрации хлора (т.е. PbCl₂) приводит к:

- уменьшению *T_c*, что указывает на участие ионов хлора в формировании кристаллической фазы;

- уменьшению S, что свидетельствует об образовании большего числа зародышей кристаллической фазы при переходе $A \rightarrow C$ (фторидной, хлоридной или фторхлоридной фаз);

- уменьшению ΔT (порядка 2 раз), что соответствует увеличению

склонности стёкол к кристаллизации.

В соответствии с ДТА данными стёкла были подвержены термической обработке. Образцы, режимы термообработки и данные из ДСК диаграмм термообработанных стёкол приведены в таблице 2.

термооораооганных стекол.								
Образцы	Режимы	$T_{x}',$	T_c' ,	$\Delta T_{l} = T_{c} - T_{c},$	ΔT , °C	<i>S</i> ₁ , Дж/г		
	термообработки	°C	°C	°C				
AGC 1	340°С 3ч	357	399	24	15	8.001		
AGC 2	340°С 5ч	359	396	27	16	9.39		
AGC 3	350°С 3ч	360	401	22	18	9.06		
AGC 4	350°С 5ч	362	400	23	18	8.006		
AGC 5	350°С 8.30ч	364	395	28	21	7.89		
AGC 6	360°С бч	374	-	-	22	0		
BGC 1	340°С 3ч	360	380	22	16	9.007		
BGC 2	340°С 5ч	358	386	16	16	8.05		
BGC 3	350°С 3ч	364	393	9	19	7.097		
BGC 4	350°С 5ч	364	394	8	18	6.987		
BGC 5	350°С 8.30ч	363	-	-	22	0		
BGC 6	360°С бч	369	-	-	26	0		
CGC 1	340°С 3ч	366	375	27	16	4.384		
CGC 2	340°С 5ч	368	378	24	18	2.0097		
CGC 3	350°С 3ч	366	-	-	16	0		
CGC 4	350°С 5ч	368	-	-	18	0		

Таблица 2. Образцы, режимы термообработки и данные из ДСК диаграмм термообработанных стёкол.

^сGC – стеклокерамика

Согласно кристаллов моделям нуклеации И роста температуры эффективного существуют определённые образования зародышей и роста кристаллов – соответственно температуры, при которых скорость нуклеации превышает скорость кристаллизации, и наоборот [37]. Параметры ΔT_1 и S_1 параметрами, основными помощью С которых являются определить, какой процессов ИЗ является возможно преобладающим после изменении И при режимов термообработки. Увеличение ΔT_1 отражает увеличение числа кристаллических зародышей [38], уменьшение S₁ отражает увеличение доли кристаллической фазы по сравнению с остаточным стеклом.

Долю кристаллической фазы (R%) в объёме стекла можно рассчитать по формуле [11]: $R = \frac{S - S_1}{S} \cdot 100\%$, где S_1 – площадь под пиком кристаллизации галогенидной фазы после термообработки. Значение R=100% (либо S=0) соответствует полной кристаллизации. Доли галогенидных фаз в составах A-C в зависимости от режимов термообработки приведены в таблице 3.

Таблица 3. Доли галогенидных фаз в исследуемых образцах в зависимости от режимов термообработки.

Состав	G	GC1	GC2	GC3	GC4	GC5	GC6		
A	0	39.81	29.45	31.93	39.85	40.72	100		
В	0	16.83	25.67	34.47	35.49	100	100		
C	0	47.90	76.15	100	100	-	-		

На второй стадии наших исследований были приготовлены стёкла составов D, E. На ДСК диаграммах этих стёкол не низкотемпературного наблюдалось характерного пика галогенидной фазы. Это может быть связано, во-первых, с низкой концентрацией галогенов, оставшихся после варки стёкол, вовторых, с полной кристаллизацией галогенидной фазы в процессе варки и остывания стекольного расплава (подобное наблюдалось и для семейства стёкол, в которых концентрация PbF₂ и PbCl₂ изменялась от 0 до 12 мол.% аналогично составам данной работы [39]), в-третьих, в работе [27] подробно исследовано поведение одновременно фторида и хлорида свинца в теллуритных стёклах, а также их влияние на структуру и кристаллизационные свойства этих стёкол. Установлено, что: составы, содержащие только хлорид свинца не склонны к кристаллизации; кристаллизация возможна только при концентрации фторида свинца, большей, чем концентрация хлорида свинца. Эти исследования позволили нам предположить, что, обладая наибольшей подвижностью, ионы фтора либо частично замещают ионы хлора в PbCl₂, образуя PbFCl, либо полностью замещают ионы хлора в PbCl₂, образуя PbF₂. Это означает, что в составе *D* не хватает концентрации фтора для образования кристаллической фазы, а состав С не склонен к кристаллизации. Поэтому стёкла этих составов далее не исследовались.

3.2. РФА и РЭМ анализы

РФА был проведён для всех образцов, типичные для стеклокерамик рентгенограммы приведены в работе [36], на которых наблюдается широкий стеклообразный колокол и узкие пики, характерные для кристаллической фазы. В таблицах 4,5 приведены данные из рентгенограмм.

Образцы	$2\theta^o$	hkl	d, Å	a, Å	<i>а_{ср},</i>	Кристаллическая
					Å	фаза (№ карты 01-077-
						1866)
<i>AGC</i> 3,4	26.6633	111	3.3405	5.70	5.81	β -PbF ₂
	30.6801	200	2.9116	5.82		
	44.0733	220	2.0530	5.81		
	52.1722	311	1.7517	5.81		
AGC 5	26.6230	111	3.3454	5.794	5.80	β -PbF ₂
	30.7343	200	2.9072	5.814		
	44.1726	220	2.0486	5.794		
	52.1713	311	1.7518	5.809		
AGC 6	26.6433	111	3.3429	5.790	5.79	β -PbF ₂
	30.8371	200	2.8974	5.795		
	44.1697	220	2.0488	5.795		
	52.1867	311	1.7518	5.804		
<i>BGC</i> 3,4	26.6242	111	3.3457	5.795	5.80	β -PbF ₂
	30.7382	200	2.9064	5.813		
	44.1083	220	2.0515	5.803		
	52.2122	311	1.7505	5.805		
<i>BGC</i> 5,6	-	-	-	-	-	Не наблюдалось ярко
						выраженных узких
						пиков, характерных
						для кристаллической
						фазы.

Таблица 4. Данные из рентгенограмм образцов составов А, В.

	i worning of Aminine no benn enci basar cobactor contara ci									
Образцы	$2\theta^o$	hkl	d, Å	a=b,	с, Å	Кристаллическая				
				Å		фаза (№ карты				
						04-0460)				
<i>CGC</i> 3,4	27.9162	101	3.542	4.097	7.046	PbFCl				
	34.2662	110	2.897							
	49.071	200	2.049							
	57.292	211	1.771							

Таблица 5. Данные из рентгенограмм образцов состава С.

Для образцов AGC 1, 2, BGC 1, 2, CGC 1, 2, BGC 5,6 не наблюдалось ярко выраженных узких пиков, характерных для кристаллической фазы. Это может быть объяснено тем, что кристаллическая фаза либо не сформировалась в стекле, либо сформировалась в малой доли по сравнению со стеклом. Средние размеры кристаллов в образцах AGC 3-5, BGC 3,4, CGC 3,4 и AGC 6, вычисленные с помощью формулы Шерера (для порошковых образцов) составили соответственно 15-25 нм и 25-30 нм. Уменьшение параметров решётки кристаллических фаз в зависимости от режимов термообработки свидетельствует о внедрении большего числа ионов эрбия в эти фазы (таблицы 4, 5). На рисунке 1 приведена фотография (полученная с помощью РЭМ) образца AGC 6 (фотографии остальных образцов идентичны).



Рисунок 1. РЭМ фотография (образец *AGC* 6)

На рисунке видны многочисленные сферические белые

кристаллиты и серая область, соответствующая стеклообразной фазе.Размеры кристаллов оценивались при помощи анализа изображения РЭМ микрографа, средние размеры кристаллитов составили порядка 31 нм, что согласуется с данными РФА.

3. Обсуждение результатов

Основной целью данной работы было выяснить влияние кристаллизационные второго галогена на свойства оксифторидных стёкол и стеклокерамик, а также выявить природу оптических центров, формируемых ионами эрбия в подобных средах. ДТА и РФА анализы указывают на участие обоих галогенов (хлора и фтора) в процессе формирования структурной кристаллической фазы, сетки стекла И формирующейся термообработке исходных при стёкол. Уменьшение параметров решётки кристаллических фаз (табл. 4, внедрение ионов указывает на эрбия. Проведённые 5) спектрально-кинетические исследования [36, 39-41] указывают на преимущественно располагаются эрбия TO. что ИОНЫ В фазе. Проведённые РЭМ исследования кристаллической в стеклокерамиках сформировавшиеся указывают на то, что кристаллиты распределены в объёме стекла в виде отдельных островков, окружённых стеклообразной матрицей, аналогичные выводы сделаны в работе [42]. С другой стороны образование зародышей и рост кристаллов наиболее вероятны в местах с потенциалом. Поскольку стёкла повышенным химическим порядка характеризуются наличием ближнего И разупорядочением, то можно предположить, что образование зародышей и последующий их рост будет происходить в неупорядоченной области, где химический потенциал выше. Это при увеличении концентрации факт, ЧТО объясняет тот компонентов, приводящих к дополнительному разупорядочению стёкол, их способность закристаллизовываться увеличивается. Это означает, что в гетерогенных стёклах (содержащих несколько видов анионов, соответственно, с различными типами связи) ионы активатора будут находится в нескольких видах окружения, но ионы с одним окружением должны располагаться поблизости друг от друга. Поскольку вклад в кинетику люминесценции оксидных типов оптических центров равен нулю [41], то атомы галогенов изначально стремятся локализоваться вокруг ионов эрбия (увеличение термодинамического потенциала системы, эрбия, минимизируется связанное с встраиванием счет 3a вытеснения близлежащих анионов галогена из структурной сетки стекла и их группировки вокруг ионов Er³⁺). Таким образом, в не обработанных стёклах образуются оксигалогенидные центры которые при отжиге (частично, либо полностью) переходят в образуются центры; галогенидные галогенидные центры. которые разрастаются при отжиге.

Заключение

Исходя из проведённых исследований, можно заключить, что добавка второго галогена, в частности, хлора в состав оксифторидных стёкол приводит к изменениям структуры исходных стёкол и кристаллической матрицы в стеклокерамиках, полученных путём термической обработки исходных стёкол, при этом существенные изменения происходят в кристаллической фазе. В оксигалогенидных матрицах формируется три типа оптических центров: оксигалогенидный, в зависимости ОТ концетрации хлора – фторидный либо фтор-хлоридный. При соотношении PbCl₂/PbF₂ ~1/4, при определённых режимах либо модифицировать обработки возможно термической свойства оксифторидной стеклокерамики, либо формировать стеклокерамику со смешанной кристаллической фазой. При $PbCl_2/PbF_2$ $\sim 1/2.5$ возможно соотношении формировать стеклокерамику со смешанной кристаллической фазой, доля которой по сравнению с остаточным стеклом зависит от режимов термической обработки. Получены оксигалогенидные стеклокерамики со 100% кристаллизацией галогенидной фазы, содержащей галогенов, рассчитаны типа два ИХ кристаллографические параметры. В готовых оксигалогенидных стеклокерамиках (стеклокерамика с полной кристаллизацией галогенидной фазы) доминирующими являются галогенидные эффективные Подобные среды центры. обеспечивают спектроскопические характеристики активаторных ионов, но, по нашим данным, твердотельные лазеры на основе подобных активных сред пока не разработаны. Поэтому интерес к таким матрицам до сих пор имеется, а их исследования продолжаются.

139

Литература

- Yunlong Yu, Daqin Chen, Yuansheng Wang, Feng Liu, En Ma. A new transparent oxyfluoride glass ceramic with improved luminescence // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. P. 405 – 409.
- 2. Daqin Chen, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, En Ma, Feng Bao, Zhongjian Hu, Yao Cheng. Influences of Er^{3+} content on structure and upconversion emission of oxyfluoride glass ceramics containing CaF₂ nanocrystals // Materials Chemistry and Physics. 2006. V. 95. P. 264 – 269.
- Daqin Chen, Yuansheng Wang, Yunlong Yu, En Ma, Feng Bao, Zhongjian Hu, Yao Cheng. Luminescence at 1.53 μm for a new Er³⁺- doped transparent oxyfluoride glass ceramic // Materials Research Bulletin. 2006. V. 41. P. 1112 – 1117.
- Xvsheng Qiao, Xianping Fan, Minquan Wang. Luminescence behavior of Er³⁺ in glass ceramics containing BaF₂ nanocrystals // Scripta Materialia. 2006. V. 55. P. 211 – 214.
- F. Goutaland, P. Jander, W.S. Brocklesby, Guojun Dai. Crystallisation effects on rare earth dopants in oxyfluoride glass ceramics // Optical Materials. 2003. V. 22. P. 383 – 390.
- 6. Setsuhisa Tanabe, Hideaki Hayashi, Teiichi Hanada, Noriaki Onodera. Fluorescence properties of Er^{3+} ions in glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals // Optical Materials. 2002. V. 19. P. 343 349.
- Zhongjian Hu, En Ma, Yuansheng Wang, Daqin Chen. Fluorescence property investigations on Er³⁺- doped oxyfluoride glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals // Materials Chemistry and Physics. 2006. V. 100. P. 308 – 312.
- En Ma, Zhongjian Hu, Yuansheng Wang, Feng Bao. Influence of structural evolution on fluorescence properties of transparent glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals // Journal of Luminescence. 2006. V. 118. P. 131 – 138.
- 9. Wang Jin, Qiao Xusheng, Fan Xianping, Wang Minquan. Preparation and luminescence of Er^{3+} doped oxyfluoride glass ceramics containing LaF₃ nanocrystals // Journal of Rare Earths. 2006. V. 24. P. 67 – 71.

- Gina C. Jones, S. N. Houde Walter. Erbium partitioning in a heavily doped transparent glass ceramic // Optics Letters. 2005. Vol. 30. № 16. P. 2122 – 2124.
- G. Dantelle, M. Mortier, G. Patriarche, D. Vivien. Er³⁺ doped PbF₂: Comparison between nanocrystals in glass – ceramics and bulk single crystals // Journal of Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 1995 – 2003.
- M. Mortier, P. Goldner, C. Chateau, M. Genotelle. Erbium doped glass-ceramics: concentration effect on crystal structure and energy transfer between active ions // Journal of Alloys and Compounds. 2001. V. 323 – 324. P. 245 – 249.
- J. Mendez Ramos, V. Lavin, I.R. Martin, U.R. Rodriguez Mendoza, J.A. Gonzalez – Almeida, V.D. Rodriguez, A.D. Lozano – Gorrin, P. Nunez. Optical properties of Er³⁺ ions in transparent glass ceramics // Journal of Alloys and Compounds. 2001. V. 323 – 324. P. 753–758.
- M. Mortier, G. Patriarche. Structural characterisation of transparent oxyfluoride glass-ceramics // Journal of Materials Science. 2000. V. 35. P. 4849 – 4856.
- 15. Z. Pan, A. Ueda, M. Hays, R. Mu, S.H. Morgan. Studies of Er³⁺ doped germinate – oxyfluoride and tellurium – germinate – oxyfluoride transparent glass–ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. 2006. V. 352. P. 801–806.
- 16. Z. Guangyin, Z. Lijuan, H. Yanbing, X. Jingjun, S. Meiru1. The strong cross relaxation of Er3+ and Yb3+ ions in the oxyfluoride glass ceramics // Chinese Science Bulletin. 2000. Vol. 45. No. 10. P. 882 – 885.
- Gina C. Jones, S. N. Houde-Walter. Upconversion mechanisms in an erbium - doped transparent glass ceramic // J. Opt. Soc. Am. B. 2005. Vol. 22. № 4. P. 825 – 830.
- Gang Zhou, Shixun Dai, Chunlei Yu, Junjie Zhang, Guonian Wang, Lei Wan, Zhonghong Jiang. Enhancement upconversion luminescence due to the formation of nanocrystals in Er³⁺ doped tellurite glasses. Chinese Optics Letters. 2006. V. 4, № 1. pp. 36 38.
- 19. Wang J., Qiao X., Fan X., Wang M. Judd–Ofelt analysis and upconversion emission of Er³⁺ Yb³⁺ co-doped oxyfluoride glass

ceramics containing LaF₃ nanocrystals // Philisophical Magazine. 2005. Vol. 85. P. 3755 – 3766.

- 20. Hua Yu, Lijuan Zhao, Jie Meng, Qin Liang, Xuanyi Yu, Baiquan Tang, Jingjun Xu. Effect of nanocrystals on up conversion luminescence of Er³⁺, Yb³⁺ co doped glass ceramics // Chinese Optics Letters. 2005. V. 3. № 8. P. 469 471.
- M. Sroda, M. Reben, M. Kwasny, I. Waclawsk. LaF₃ nanocrystals as a host for Er³⁺ in oxyfluoride glass // Optica Applicata. 2005. Vol. XXXV. № 4. P. 851 – 858.
- 22. Yuki Kishi, Setsuhisa Tanabe. Infrared-to-visible upconversion of rare-earth doped glass ceramics containing CaF2 crystals // Journal of Alloys and Compounds. 2006. V. 408 – 412. P. 842 – 844.
- 23. Киприанов А. А., Карпухина Н. Г. Оксигалогенидные силикатные стёкла. // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. №1. С. 1 60.
- 24. J. Yang, L. Wen, S. Dai, L. Hu, Z. Jiang. Strong upconversion luminescence in Er³⁺/Yb³⁺ doped halide modified tellurite glasses. Chinese Optics Letters. 2003. Vol. 1, № 10. p. 611 612.
- S. Xu, Z. Yang, G. Wang, S. Dai, L. Hu, Z. Jiang. Upconversion fluorescence spectroscopy of Er³⁺ doped lead oxyfluorosilicate glass // Chinese Optics Letters. 2003. Vol. 1. № 9. P. 544 546.
- 26. Luis M. Fortes, Luis F. Santos, M. Clara Goncalves, Rui M. Almeida. Preparation and characterization of Er^{3+} doped TeO_2 based oxyhalide glasses. Journal of Non-Crystalline Solids. 2003. V. 324. p. 150 158.
- 27. J. Kalužný, D. Ležal, J. Pedlíková, M. Kubliha, V. Labaš, J. Zavadil, E. Mariani. Electrical, dielectric and optical properties of TeO₂ PbCl₂ PbF₂ glass systems. J. of Optoelectronics and Advanced Materials. 2005. Vol. 7, No. 5. pp. 2309 2315.
- 28. H. Sun, L. Hu, L. Wen, Z. Duan, J. Zhang, Z. Jiang. Effect of chloride ions' introduction on structural, thermal stability and spectroscopic properties in Yb³⁺ Er³⁺ codoped germanate bismuth lead glasses // J. Opt. Soc. Am. B. 2005. Vol. 22. № 12. P. 2601 2609.

- 29. Z. Yang, S. Xu, L. Hu, Z. Jiang. Thermal analysis and optical properties of Yb³⁺ / Er³⁺ codoped oxyfluoride germanate glasses // J. Opt. Soc. Am. B. 2004. Vol. 21. № 5. P. 951 957.
- Luis M. Fortes, Luis F. Santos, M. Clara Goncalves, Rui M. Almeida, M. Mattarelli, M. Montagna, A. Chiasera, M. Ferrari, A. Monteil, S. Chaussedent, G.C. Righini. Er³⁺ ion dispersion in tellurium oxychloride glasses. Optical Materials. 2007. V. 29. pp. 503 509.
- 31. D. He, J. Zhang, G. Wang, Z. Duan, S. Dai, L. Hu. Thermal stability and frequency up-conversion properties of Er³⁺ doped oxyfluoride tellurite glasses // Chinese Optics Letters. 2006. Vol. 4. № 1. P. 39 42.
- 32. L.R.P. Kassab et al. Spectroscopic properties of lead fluoroborate glasses codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ J. Opt. Soc. Am. B. 2002. Vol. 19, №. 12. pp. 2921 2926.
- 33. G. El-Damrawi. PbCl₂ conducting glasses with mixed glass formers // J. Phys.: Condens. Matter. – 1995. – V. 7. – pp. 1557 – 1563.
- 34. I.V. Murin, O.V. Glumov, A.M. Andreev. XIII Int. Symp. Reactivity of Solids. Hamburg, Germany (1996). 3PO-196.
- 35. I.V. Murin, A.M. Andreev, H. Elgandoz. VII Europhys. Conf. on defects in insulating materials. Lyon, France (1994). P. 138.
- 36. А. Г. Аванесов, С. А. Аванесов, М. И. Ватлина, М. С. Глущенко, В. А. Исаев, А. В. Лебедев, П. Г. Плаутский, А. В. Саакян // Влияние ионов хлора и режимов термообработки на оптические свойства композитов на основе свинцово-хлорфтор-германатных стёкол, активированных ионами Er³⁺. Материалы XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». 2009. С.133-142.
- 37. Дж. Шелби. Структура, свойства и технология стекла. М.: «Мир». 2006. 288 стр.
- 38. M. Yamane, Y. Asahara. Glasses for photonics//Cambridge University Press. 2004. P. 271.
- 39. Аванесов С.А., Ватлина М.И., Игнатьев Б.В., Исаев В.А., Лебедев А.В., Плаутский П.Г., Саакян А.В., Храпко Н. В. Люминесценция ионов Er³⁺ в свинец-фтор-хлор-германатных стёклах и стеклокерамиках// Экологический вестник научных

центров Черноморского экономического сотрудничества. 2009. № 4. С. 5-13.

- 40. А. Г. Аванесов, С. А. Аванесов, М. С. Глущенко, А. В. Саакян// Получение и исследование кристаллизационных и люминесцентных свойств хлор-фтор-оксидных стёкол. Материалы XIV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». 2008. С.198-203.
- 41. Ватлина М. И., Игнатьев Б.В., Исаев В. А., Лебедев А. В., Плаутский П. Г., Саакян А.В.//Кинетики люминесценции перехода ⁴I_{11/2} → ⁴I_{15/2} ионов Er³⁺ в оксигалогенидных стёклах и стеклокерамиках. Материалы XVI Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред». 2010. С. 59-67.
- 42. C. Bensalem, M. Mortier, D. Vivien, M. Diaf. Thermal and optical investigation of EuF₃-doped lead fluorogermanate glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. P. 56 64.
ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЛАСТЯХ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ, СОЗДАННЫХ ПРОТОНАМИ В КРЕМНИИ

Богатов Н.М., Григорьян Л.Р., Коваленко М.С.

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

дефектообразование Радиационное традиционно рассматривается как причина деградации параметров кремния и приборов на его основе. С научной и практической точек зрения представляет интерес поиск положительных сторон в этом обнаружение свойств, обусловленных процессе: новых радиационными дефектами, создание материалов и приборов, свойства. Наиболее полно использующих ЭТИ изучены неравновесные процессы образования точечных дефектов и их комплексов. Эти дефекты создают искажения кристаллического поля размером несколько периодов решётки. Более крупные образования – области разупорядочения исследованы не столь полно. Их можно рассматривать как вкрапления аморфной фазы. Структура переменного состава с наноразмерными областями разупорядочения является материалом, обладающим новыми свойствами в неравновесном состоянии, перспективным для создания элементов оптоэлектроники [1].

Цель работы – рассчитать изменение плотности электронных состояний, созданных наноразмерными областями разупорядочения в кремнии, облученном протонами.

Области разупорядочения образуются в каскаде смещений, если кинетическая энергия T_k первично смещенного атома Si превышает пороговое значение T_{do} , $T_k > T_{do}$. В кремнии $T_{do} = 20$ КэВ [2]. Среднее число разделенных пар Френкеля в каскаде смещений характеризуется каскадной функцией $v(T_k)$. Простая каскадная функция, учитывающая потери энергии первичного атома при упругих столкновениях с атомами решетки и неупругих столкновениях с электронами вещества, предложена Кинчином и Пизом [3]. В расчетах используем более точную зависимость $v(T_k)$, построенную Линдхардом - Нельсоном - Шарфом - Томсоном [4], учитывающую взаимодействие первичного атома с электронами вещества.

Вакансии и междоузельные атомы Si, образовавшиеся в результате разделения пар Френкеля, взаимодействуют на стадии каскадного размножения, вакансия и междоузельный атом, остановившийся около нее, могут аннигилировать, вакансии объединяются в дивакансии, тривакансии, тетравакансии и более сложные скопления [2]. Многовакансионные комплексы играют роль зародышей аморфной фазы или областей разупорядочения.

Область каскада характеризуется понятием "средний кластер" [5], который приближенно имеет форму эллипсоида [6]. Без учета эффекта каналирования средний кластер имеет вид сферы диаметром R_p , равным среднему проективному пробегу первоначально выбитого атома Si [7]. Междоузельный кремний Si_I распределен в поверхностной области, а вакансии V в объеме среднего кластера [6].

Промоделируем образование области разупорядочения. Обозначим r_{vi} – радиус реакции разделившихся V, Si_I. В среднем кластере выделим сферическое ядро, содержащее вакансии, радиусом $r_c = (R_p/2 - r_{vi})$ и поверхностную область с $r_c \le r < R_p/2$, где находятся атомы Si_I. Вероятность избежать аннигиляции для разделившихся вакансии V и междоузельного атома Si_I, расположенных друг от друга на расстоянии $d \le r_{vi}$, обозначим $\omega_d = 6\omega_1\omega_c$, где $6\omega_c$ – вероятность атому Si_I оказаться в пространственном положении Q вокруг V, допускающем заряженное состояние метастабильной пары V, Si_I, ω_1 – вероятность того, что метастабильная пара в конфигурации Q заряжена [2, 8]. Считаем, что заряженное состояние образуется в одном из шести симметричных направлений (3 оси S₄) группы симметрии тетраэдра T_d.

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

где F – уровень Ферми, T – температура, k – постоянная Больцмана, $g_1 = 0.5$ для мелкозалегающего уровня $E_f = E_c - 0.07$

эВ [8]. Тогда вероятность аннигилировать в оболочке атомам Si_I , оказавшимся на поверхности кластера, равна $1 - \omega_d$.

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

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

Функция $R_p(T_k)$ при $T_k \ge 10^4$ эВ рассчитана в работе [7], при $T_k < 10^4$ эВ, использовались значения R_p , полученные аппроксимацией.

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

$$v_{c} = \pi (R_{p} - 2r_{vi})^{3} / 6 + \Delta v_{c}, \qquad (3)$$

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

Среднее количество междоузельных атомов, избежавших аннигиляции,

$$v_{i} = \begin{cases} v(T_{k})(1 - 2r_{vi} / R_{p})^{3} \text{ при } K_{ie} \ge K_{ve}, \\ v(T_{k})\omega_{d} \quad \text{при } K_{ie} < K_{ve}. \end{cases}$$
(4)

Найденные в результате сопоставления рассчитанных и экспериментальных величин скоростей генерации первичных радиационных дефектов значения $r_{vi} = 2.8 \ a \ (a -$ период решетки), $\omega_c = 0.0089$.

Дивакансии образуются в ядре из вакансий, расположенных в объеме сферы реакции v_w . Энергия связи двух вакансий $E_{dw} \ge 1,6$ эВ [8], поэтому диссоциацию дивакансий в интересующей нас области температур $T \le 400$ К не учитываем. Считаем, что в образовании дивакансии участвует вакансия, ближайшая к

данной в пределах объема v_w . Вероятность обнаружить ближайшую вакансию в объеме v_w найдем из распределения Пуассона

$$\omega_{w} = 1 - \exp\{-N_{vr} \cdot v_{w}\}.$$
(5)

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

Используя (5), найдем среднее количество дивакансий v_w и оставшихся вакансий v_v :

$$v_w = 0.5 N_{vr} \cdot v_c (1 - exp\{-N_{vr} \cdot v_w\}), \tag{6}$$

$$v_v = N_{vr} \cdot v_c \cdot exp \{-N_{vr} \cdot v_w\}.$$
⁽⁷⁾

Формулы (6, 7) верны в областях разупорядочения при $v_c > v_w$.

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

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

$$(8)$$

$$N_{vdo} = \frac{\int_{T_{do}}^{T_m} N_{vr} v_c \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k}{\int_{T_{do}}^{T_m} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k},$$

$$(9)$$

где T_m – максимальная энергия, передаваемая узловому атому налетающей частицей. Дифференциальное сечение рассеяния σ_d классического протона рассчитывалось по формуле Линдхарда - Нельсона - Шарфа с учетом энергетических зависимостей ионизационных потерь, электронного и ядерного торможения в области низких и высоких энергий [7, 9, 10].

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

пробега

$$N_{do} = N_0 \int_{T_{do}}^{T_m} \frac{d\sigma_d}{dT_k} dT_k , \qquad (10)$$

где *N*₀ – концентрация атомов Si в решетке кристалла.

На рис. 1 показано рассчитанное по формулам (8 – 10) изменение параметров областей разупорядочения при облучении протонами.





Полученные зависимости среднего радиуса области разупорядочения R_{do} и числа неаннигилировавших вакансий N_{vdo}, из которых она формируется, от энергии ионизирующих частиц области показывают, что разупорядочения являются объектами наномасштабными с радиусом менее 100 HM. содержащими большое число нарушенных валентных связей.

Промоделируем образование плотности электронных состояний в запрещенной зоне кремния, созданных областями разупорядочения. Область разупорядочения характеризуется средними значениями радиуса R_{do} и числа неаннигилировавших вакансий N_{vdo} .

Многовакансионные комплексы зарождаются в зоне неустойчивости объемом $v_w = 4\pi a^3/3$. Число таких зон в области разупорядочения $n = (R_{do}/a)^3$. Вероятность объединения k

случайно расположенных вакансий в объеме *v_w* определяется распределением Пуассона [2]

$$\omega_k = \frac{(N_{vr}v_w)^k}{k!} \exp\{-N_{vr}v_w\},\qquad(11)$$

где
$$N_{vr} = \frac{3N_{vdo}}{4\pi R_{do}^3}$$
 – средняя концентрация вакансий в области

разупорядочения.

Число *k*-вакансионных комплексов в области разупорядочения $n_k = n \cdot \omega_k$. Комплекс из *k* вакансий создает в запрещенной зоне m_k энергетических уровней E_{ki} , $i = 1, ..., m_k, g_{ki}$ – фактор вырождения уровня. Тогда распределение электронных состояний в запрещенной зоне описывается формулой

$$N(E) = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \sum_{i=1}^{m_k} g_{ki} \delta(E - E_{ki}), \qquad (12)$$

где $\delta(x-b) - \delta$ -функция Дирака.

В реальном материале вследствие флуктуаций распределения k-вакансионных комплексов в области разупорядочения и температурного размытия уровней распределение электронных состояний из дискретного (12) превращается в квазинепрерывное. Учитывая этот факт, заменим δ -функции Дирака функциями Гаусса:

$$N(E) = \sum_{k=1}^{\infty} n_k \sum_{i=1}^{m_k} \frac{g_{ki}}{\sqrt{\pi}\sigma_k} \exp\left\{-\frac{(E - E_{ki})^2}{\sigma_k^2}\right\},$$
 (13)

где $\sigma_{ki} = \sqrt{n_k} \Delta E_{ki} + k_E \cdot T$, $\sqrt{n_k}$ – среднее число комплексов во флуктуации, ΔE_{ki} – величина расщепления энергии *i*-уровня *k*-вакансионного комплекса вследствие взаимодействия с окружающими комплексами, образующими флуктуацию, k_E – постоянная Больцмана, *T* – температура.

Экспериментальные значения энергетических уровней вакансий и много вакансионных комплексов приведены в [2, 8, 11, 12]. Воспользуемся этими значениями для расчета плотности электронных состояний (13). Расчет по формуле (11) показывает, что во всем диапазоне параметров наноразмерных областей разупорядочения N_{vdo} , R_{do} (рис. 1) количество вакансий n_1 много

больше, чем дивакансий n_2 и других много вакансионных комплексов. Следовательно, в формуле (13) основной вклад дают слагаемые с k = 1.

Задача определения величины расщепления энергетических уровней вследствие взаимодействия *k*-вакансионных комплексов в области разупорядочения не решена, экспериментальные или теоретические оценки ΔE_{ki} в научной литературе отсутствуют, поэтому зависимость N(E) рассчитана для ряда значений ΔE_{ki} . На рис. 2 продемонстрирована тенденция изменения N(E) с ростом ΔE_{ki} при T = 80 К, соответствующей условиям возможного эксперимента.

Если *k*-вакансионных взаимодействие комплексов отсутствует ($\Delta E_{ki} = 0$ эВ), то зависимость N(E) представляет набор пиков, обусловленных тепловым размытием собой энергетических уровней в запрещенной зоне. Наибольший вклад дают вакансионные уровни: $E_{11} = E_v + 0,084$ эВ, $E_{12} = E_c - 0,03$ эВ. Вклад дивакансионных уровней $E_{21} = E_v + 0,21$ эВ, $E_{22} = E_c - 0,43$ эВ, $E_{23} = E_c - 0.23$ эВ много меньше, чем вакансионных. В расчетах учитывались только стабильные состояния вакансий и дивакансий. С увеличением энергии взаимодействия $\Delta E_{ki} = 0,006$ эВ (k = 1, i = 1, 2) пики вакансионного $\Delta E_{ki} = 0.01$ расширяются, уменьшаясь происхождения ПО высоте, И полностью перекрывают дивакансионные пики.



Рис. 2. Распределение плотности электронных состояний в запрещенной зоне Si в области разупорядочения, созданной протоном с энергией $E_p = 0.3$ МэВ:

$$1 - \Delta E_{ki} = 0.01 \text{ }9B; 2 - \Delta E_{ki} = 0.006 \text{ }9B; 3 - \Delta E_{ki} = 0.9B$$

Протон с энергией $E_p = 0,3$ МэВ создает области разупорядочения с $N_{vdo} = 131$, $R_{do} = 18,3$ нм. Эта энергия соответствует максимуму N_{do} (рис. 1). Области разупорядочения не образуются, если энергия протонов меньше 0,15 Мэв. Проективный пробег протона с $E_p = 0,3$ МэВ равен 0,4 мкм, а с $E_p = 0,15$ МэВ – 0,2 мкм [7, 9, 10]. Следовательно, с помощью протонов с энергией $0,15 < E_p \le 0,3$ МэВ можно создавать области разупорядочения в поверхностной области Si толщиной d < 0,4 мкм.

Под действием протонов, кроме областей разупорядочения, образуются также вторичные радиационные дефекты (ВРД), относящиеся к классу точечных: А- центры, К- центры, центры, комплексы Si_IB и др. Кинетика дивакансии. Eрадиационного дефектообразования в кремнии промоделирована в работе [13]. Образование вторичных радиационных дефектов – вероятностный процесс. Создание экспериментальных условий, существенное обеспечивающих вероятности превышение вероятностью областей разупорядочения образования над появления точечных ВРД, необходимо для контролируемого распределения областей разупорядочения В поверхностной области Si. Моделирование этих условий является целью дальнейших исследований.

Таким образом, области разупорядочения являются наномасштабными объектами со средним радиусом менее 100 нм.

Во всем диапазоне параметров наноразмерных областей разупорядочения R_{do}, N_{vdo} количество вакансий много больше, чем дивакансий и других много вакансионных комплексов. Поэтому основной вклад в распределение плотности состояний вакансионного происхождения. уровни Вследствие дают расщепления энергетических уровней вакансий, образующих формируется квазинепрерывный флуктуации, спектр электронных состояний в запрещенной зоне, имеющий два основных максимума.

В области разупорядочения достигается высокая плотность

нарушенных валентных связей. Эти состояния могут служить центрами захвата неравновесных электронов или дырок. Таким образом, области разупорядочения могут играть роль наноразмерных центров неравновесного объёмного заряда.

Воздействуя локально протонами с энергией 0,3 МэВ, можно создавать области разупорядочения как наноразмерные электрически активные элементы в поверхностной области кремниевых полупроводниковых структур.

Литература

- 1. Богатов Н.М. Кремний с наноразмерными областями разупорядочения / Н.М. Богатов, М.С. Коваленко // Современные наукоёмкие технологии. 2008. №2. С.109-110.
- 2. Кузнецов Н.В. Радиационная стойкость кремния / Н.В. Кузнецов, Г.Г. Соловьев. М.: Энергоатомиздат. 1989. 96 с.
- Кинчин Г.Х. Смещение атомов твердых тел под действием излучения / Г.Х. Кинчин, Р.С. Пиз // Успехи физ. наук. 1956. Т. 60. № 4. С.590-615.
- Lindhard J. Integral equations covering radiation effects notes an atomic collision II / J. Lindhard, V. Nielson, M. Scharff, P.V. Thomson // Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Fys. Medd. 1963. Vol.33. № 10. P.14 - 42.
- Van Lint V.A. Energy dependence of displacement effects in semiconductors / V.A. Van Lint, R.E. Leadon, J.F. Colwell // IEEE Trans. of Nucl. Sci. 1972. Vol. NS-19. № 6. P.181-185.
- Van Lint V.A. Implications of cluster model of neutron effects in silicon / V.A. Van Lint, R.E. Leadon // Lattice Defects in Semiconductors. Conf. 1974. London-Bristol. Institute of Physics. 1975. P.227-232.
- Буренков А.Ф. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей (теория, метод расчета, таблицы) / А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. Минск.: БГУ. 1980. 352 с.
- 8. Емцев В.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках / В.В. Емцев, Т.В. Машовец. М.: Радио и связь. 1981. 248 с.
- 9. Ziegler J. F. The Stopping of Energetic Light Ions in Elemental Matter / J. F. Ziegler // J. Appl. Phys / Rev. Appl. Phys. 1999.

Vol.85. P.1249-1272.

- Andersen H.H. An apparatus to measure stopping powers for lowenergy antiprotons and protons / H.H. Andersen, A. Csete, T. Ichioka, H. Knudsen, S.P. Moller, U.I. Uggerhoj // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2002. Vol. 194. P.217-225.
- Вавилов В.С. Дефекты в кремнии и на его поверхности / В.С. Вавилов, В.Ф. Киселев, Б.Н. Мукашев. М.: Наука. 1990. 216 с.
- Nieminen R.M. Vacancy defects in c-Si: electronic and ionic structures / R.M. Nieminen, M.J. Puska // Properties of Crystalline Silicon, London: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers. 1999. P.309-318.
- Богатов Н.М. Моделирование кинетики радиационного дефектообразования в кремнии, легированном литием / Н.М. Богатов, М.С. Коваленко // Известия высших учебных заведений. Северо-кавказский регион. Естественные науки. 2007. №1. С 34-40.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТУ СКОРОСТИ АННИГИЛЯЦИИ ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ 1,12-БЕНЗПЕРИЛЕНА В Н.-ПАРАФИНОВЫХ МАТРИЦАХ ПРИ 77 К.

¹Жданова Н. В., ¹Голубин М. А., ²Дерябин М. И.

¹Северо-Кавказский государственный технический университет, Россия, 355029, Ставрополь, пр. Кулакова, 2, (8652) 94-40-71; e-mail: nataly-zh@mail.ru ²Ставропольский государственный университет, Россия, 355009, Ставрополь, ул. Пушкина, 1

Знание механизмов преобразования энергии электронного возбуждения в молекулярных системах и закономерностей влияния на их эффективность различных факторов небобходимо материалов получения перспективных создания ДЛЯ для функциональных элементов оптоэлектроники, записи и хранения информации, оптических сенсоров, активных лазерных сред. Все это определяет широкий круг научных проблем, связанных с изучением закономерностей и механизмов фотопроцессов с участием органолюминофоров, внедренных в твердые матрицы. Одной из таких проблем является проблема аннигиляции триплетных возбуждений в органических средах и влияние на ее эффективность различных факторов. Важнейшим вопросом в рамках данной проблемы является вопрос о влиянии матрицы на параметры триплет-триплетной аннигиляции.

Триплет-триплетная аннигиляция может происходить как в дисперсных средах, так и в изолированных парах [1]. В первом случае между актом возникновения триплетных возбуждений и аннигиляцией существует промежуточный процесс ИХ ИХ сближения. Во втором случае процесс сближения возбуждений отсутствует. Хорошими модельными системами для изучения возбуждений процесса аннигиляции триплетных В изолированных поликристаллические парах являются Н.парафиновые растворы полициклических ароматических углеводородов при 77 К (системы Шпольского).

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния растворителя на константу скорости аннигиляции триплетных возбуждений 1,12-бензперилена н.-парафиновых растворах при 77 К.

Константа скорости аннигиляции определялась из кинетики затухания замедленной флуоресценции. В растворителях от н.-77 К спектр замедленной при гексана ДО н.-октана флуоресценции квазилинейчатый [2]. Это подтверждает то, что в аннигиляция триплетных системах возбуждений данных происходит в изолированных парах, внедренных в кристаллики н.-парафинов. Для затухание замедленной таких пар флуоресценции происходит по экспоненциальному закону с характерным временем [1]

$$\tau_{a3\phi} = (2k_{\rm T} + k_{\rm aH})^{-1}, \tag{1}$$

где $k_{\rm T} = 1/\tau_{\rm T}$ – константа скорости внутримолекулярной дезактивации триплетных возбуждений; $\tau_{\rm T}$ – время их жизни в отсутствие аннигиляции; $k_{\rm ah}$ – константа скорости аннигиляции триплетных возбуждений.

Согласно (1)

$$k_{\rm aH} = 1/\tau_{\rm a3\phi} - 2/\tau_{\rm T} \,. \tag{2}$$

Определенная таким образом величина $k_{\rm ah}$ для 1,12-бензперилена в различных растворителях приведена в таблице 1. Здесь же приведены значения $\tau_{\rm asb}$, $\tau_{\rm T}$ и $k_{\rm T}$.

Таолица 1.									
Растворитель	$\tau_{_{\rm T}}, c$	$k_{\rm T}, {\rm c}^{-1}$	$\tau_{a3\varphi}^{},c$	$k_{\rm aH}, {\rm c}^{-1}$					
	±0.01 c	$\pm 0.05 \text{ c}^{-1}$	±0.01 c	$\pm 0.3 \text{ c}^{-1}$					
гексан	0.38	2.63	0.13	2.4					
гептан	0.37	2.70	0.17	0.5					
октан	0.38	2.63	0.19	≤0.1					

Интенсивность квазилинейчатого спектра замедленной флуоресценции 1,12-бензперилена уменьшается при переходе от н.-гексана к н.-гептану и от н.-гептана к н.-октану при прочих равных условиях. Поэтому можно предположить, что изменение интенсивности замедленной флуоресценции центров, ответственных за квазилинейчатый спектр, обусловлено не только различием в концентрации аннигилирующих пар, но и влиянием растворителя на константу скорости процесса.

Аннигиляция триплетных возбуждений обусловлена обменными взаимодействиями, и поэтому ее вероятность пропорциональна плотности перекрывания электронных облаков. Последняя экспоненциально убывает с расстоянием. Это позволило предположить, что константа скорости аннигиляции изменяется по закону

$$k(R) = k(R_0)e^{-\alpha\Delta R},$$
(3)

где $\Delta R = R - R_0$ – разница между межмолекулярным расстоянием в паре и критическим расстоянием. Анализ результатов таблицы 1 с использованием выражения (2) дает

 $(\alpha \Delta R)_{zekc} - (\alpha \Delta R)_{zenm} = (\alpha \Delta R)_{zenm} - (\alpha \Delta R)_{okm} = 1.5$ (4) А величина $k(R_0) = 11 \text{ c}^{-1}$.

Таким образом при переходе от н.-гексана к н.-гептану и от н.-гептана к н.-октану, величина ($\alpha\Delta R$) изменяется на одну и ту же величину, равную 1.5. Однако за счет какого параметра α или R это происходит, выяснить не удалось, поскольку они входят в выражение (3) в виде произведения.

Во всех исследованных выше растворителях наблюдается короткоживущая интенсивности малая ПО компонента замедленной флуоресценции, излучаемая парами, вытесненными на поверхность кристаллов. В н.-парафинах от н.-декана до н.додекана эти центры вносят основной вклад в интенсивность флуоресценции, замедленной них существует И ДЛЯ статистический разброс по k_{aH} [1, 2]. Наибольшее значение k_{max} для этих центров, определенное по начальной стадии затухания замедленной флуоресценции, приведено в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, наибольшее значение, которое может принимать $k_{\rm ah} = 11$ с⁻¹ для пар, внедренных в кристаллическую решетку, близко по значению к $k_{\rm max}$ в различных растворителях.

157

Растворитель	гексан	гептан	октан	декан	ундекан	додекан
$k_{\rm max}$, c ⁻¹	11.3	10.2	9.3	7.5	9.3	9.8
$ au_{a a \varphi}, c$	0.060	0.065	0.067	0.087	0.067	0.070

Таблица 2.

Таким образом, на максимальное значение k_{\max} растворитель не оказывает существенного влияния, тогда как на k_{ah} для внедренных молекул влияние его существенно. Причина, по которой происходит изменение k_{ah} для молекул, внедренных в кристаллическую решетку, требует дальнейшего исследования.

Литература

- 1. Куликова О. И., Желудкова Т. В., Солодунов В. В., Кинетика замедленной флуоресценции органических молекул в н.парафинах при 77 К и ее математическая модель // Известия вузов. Физика. – 2007. – № 12, с. 3 – 8.
- 2. Солодунов В. В. Спектры и кинетика замедленной флуоресценции ароматических молекул в н.-парафиновых матрицах. Дисс. ... канд. физ. мат. наук, Москва, 1983, 139 с.

КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ ТРИПЛЕТНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ПАР И ЕЕ МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ. ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТРИПЛЕТНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ПАР.

<u>1Добровольская И.А.</u>, 1Желудкова Т.В., 2Дерябин М. И.

¹Невинномысский государственный гуманитарно-технический институт, Россия, г.Невинномысск, Бульвар Мира, 17. ² Ставропольский государственный университет, Россия, 355009, г.Ставрополь, ул.Пушкина, 1. e-mail:borisbarbaris@inbox.ru

Характер протекания фотопроцессов, в конденсированных средах за счет объединения энергии двух возбуждений, заметно различается для случаев, когда между актом возникновения возбуждений и их объединением есть процесс сближения и когда объединение возбуждений происходит в изолированных парах, в отсутствии процесса сближения [1]. Эти различия обусловлены процесса тем, ЧТО первом случае интенсивность Ι В пропорциональна квадрату концентрации молекул n В возбужденном состоянии

$$I \propto n^2$$
 (1)

и во втором случае интенсивность фотопроцесса пропорциональна концентрации пар N, в которых обе молекулы находятся в возбужденном состоянии (возбужденные пары)

I

$$\propto N$$
 (2)

Таким процессом, обусловленным объединением (аннигиляцией) двух триплетных возбуждений в изолированных парах, является излучение аннигиляционной замедленной флуоресценции (АЗФ) ароматических молекул в н-парафиновых матрицах. В работах [1,2] на основании (2) были получены зависимости удовлетворительно описывающие экспериментально наблюдаемую кинетику затухания АЗФ ароматических молекул в н-парафиновых матрицах. Характер накопления изолированных

триплетно-возбужденных пар теоретически исследован в работе [3].

Настоящая работа является продолжением работы [3]. В ней исследована возможность вычисления относительной стационарной концентрации триплетно-возбужденных пар с использованием экспериментально определяемых величин. Как и в [3], для этого использовался размеченный граф состояний изолированных пар, участвующих в аннигиляции триплетных возбуждений (рис).



Рисунок. Размеченный граф состояний изолированных пар.

 k_0 — мономолекулярная константа скорости перехода молекул из основного S_0 состояния в триплетное T состояние через промежуточное возбужденное синглетное состояние;

 k_T — мономолекулярная константа скорости дезактивации триплетных возбуждений; k_{ah} — бимолекулярная константа скорости аннигиляции триплетных возбуждений;

 N_1 – число пар, в которых обе молекулы находятся в основном состоянии; N_2 – число пар, в которых одна молекула находится в основном, а другая в возбужденном триплетном состоянии;

N₃ – число пар, в которых обе молекулы находятся в триплетном состоянии.

Уравнения баланса для стационарного режима имеют вид

$$-2k_0N_1 + k_TN_2 + k_{\rm aH}N_3 = 0 (3)$$

$$-(k_0 + k_T)N_2 + 2k_0N_1 + 2k_TN_3 = 0$$
⁽⁴⁾

$$-(2k_T + k_{\rm aH})N_3 + k_0N_2 = 0 \tag{5}$$

$$N = N_1 + N_2 + N_3 \tag{6}$$

Здесь *N* – общее пар.

Из уравнения (5) следует

$$N_2 = \frac{2k_T + k_{\rm aH}}{k_0} N_3 \tag{7}$$

Выражая N_1 из (3) с учетом (7) соотношение (6), после преобразования, принимает вид

$$N = \frac{k_T (2k_T + k_{aH}) + k_0 k_{aH} + 2k_0 (2k_T + k_{aH}) + 2k_0^2}{2k_0^2} N_3$$
(8)

ИЛИ

$$\frac{N_3}{N} = \frac{2k_0^2}{k_T(2k_T + k_{aH}) + k_0k_{aH} + 2k_0(2k_T + k_{aH}) + 2k_0^2}$$
(9)

Значение k_0 можно найти, используя уравнение баланса для мономолекулярных процессов

$$k_0 n_0 = k_T n_T \tag{10}$$

где $n_0 = (1 - q)n$ – число молекул в основном синглетном состоянии, в отсутствии аннигиляции;

 $n_T = qn$ – число триплетных молекул; n – общее число молекул; q – доля молекул от общего их числа в триплетном состоянии.

Тогда

$$k_0 = \frac{k_T q}{1 - q} \tag{11}$$

Значение *q* определяется из кинетических экспериментов [4] и равно

$$q = \frac{\tau_T - \tau_{\rm H}}{\tau_T} \tag{12}$$

Здесь $\tau_{\rm H}$ – время разгорания фосфоресценции, τ_T – время ее затухания.

 $2k_T + k_{aH} = 1/\tau_{A3\Phi}$ – величина обратная времени затухания

аннигиляционной замедленной флуоресценции. Значение бимолекулярной константы скорости аннигиляции триплетных возбуждений равно

$$k_{\rm ah} = \frac{1}{\tau_{\rm A3\Phi}} - \frac{2}{\tau_{\rm T}} \tag{13}$$

Таким образом, экспериментально определив τ_T , τ_H , $\tau_{A3\Phi}$ можно рассчитать долю триплетно-возбужденных пар от общего числа пар, участвующих в аннигиляции триплетных возбуждений.

Литература

- 1. Куликова О.И., Желудкова Т.В., Солодунов В.В. Кинетика замедленной флуоресценции органических молекул в н-парафиновых матицах и ее математическая модель // Известия высших учебных заведений. Физика. 2007. № 12. с.3-8.
- М.И., Дерябин Добровольская 2. Колосов Д.А., И.А., И.В. Кинетика аннигиляции Гаджиалиева триплетных замедленной возбуждений флуоресценции И затухания изолированных пар 1,12-бензперилена // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011.Т.78, № 4.- с.641-644.
- Дерябин М.И., Добровольская И.А., Шаповалова А.М. Кинетика разгорания аннигиляционной замедленной флуоресценции изолированных пар и ее математическая модель // Оптика и спектроскопия конденсированных сред. Материалы XVI Всероссийской конференции. – Краснодар.-2010.- с.111-114.
- 4. Алфимов М.В., Бубен Н.Я., Приступа А.Н. и др. Определение концентрации органических молекул в триплетном состоянии при возбуждении быстрыми электронами // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20, № 3. с.424-426.

КИНЕТИКА ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАР, УЧАСТВУЮЩИХ В АННИГИЛЯЦИИ ТРИПЛЕТНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ.

¹Колосов Д.А., ¹Дерябин М.И., ²Жданова Н.В.

¹Ставропольский государственный университет, Россия, 355009, г.Ставрополь, ул. Пушкина, 1. Kolosovdm@gmail.com ².Северо-кавказский государственный технический университет, Россия, 355029, г. Ставрополь, ул. Кулакова, 2.

Некоторые фотопроцессы в конденсированных молекулярных средах происходят в результате объединения энергий двух возбуждений [1]. Такие процессы принято называть бимолекулярными. Интенсивность этих процессов *I* прямо пропорциональна квадрату концентрации *n* молекул в возбужденном состоянии

$$I_{\Phi} \propto n^2. \tag{1}$$

Для нахождения зависимости интенсивности процесса от времени сначала находят зависимость n(t), затем полученное выражение возводят в квадрат и на основании (1) считают, что интенсивность процесса зависит от времени так же как и n^2 . процессом является аннигиляционная Таким замедленная флуоресценция (АЗФ), возникающая в результате объединения двух триплетных возбуждений [1]. В [2] показано, что выражение для зависимости интенсивности АЗФ от времени полученное на соотношения (1), удовлетворительно основании описывает результаты, экспериментальные если между актом возникновения возбуждений и их аннигиляцией существует процесс сближения. Если же пары изолированные, то исходя из (1) не удается описать кинетику. Не удается также объяснить соотношение между интенсивностью АЗФ и интенсивностью фосфоресценции. Авторами [2] была предложена новая модель АЗФ для случая изолированных пар, в основе которой лежит соотношение

$$I \propto N$$
, (2)

где N - количество пар, в которых обе молекулы находятся в

триплетном состоянии, а *I* - интенсивность АЗФ.

Нами, с использование соотношения (2) исследована кинетика затухания фосфоресценции изолированных пар, участвующих в триплет-триплетной аннигиляции.

Интенсивность фосфоресценции I_{ϕ} прямо пропорциональна концентрации молекул в триплетном состоянии

$$I_{\phi} \propto n_T, \tag{3}$$

. Затухание фосфоресценции молекул изолированных пар определяется кинетикой распада триплетно-возбужденных пар. Для написания уравнений баланса был составлен размеченный граф состояний изолированных пар, разнородных молекул (рис.1).



Рисунок 1. Размеченный граф состояний изолированных пар молекул, после прекращения возбуждения.

 N_1 - число пар, в которых обе молекулы находятся в основном состоянии, N_2 и N_3 число пар, в которых одна молекула находиться в основном, а другая в триплетном состоянии, N_4 – число пар, в которых обе молекулы находятся в триплетном состоянии. Из состояния 4 пара может перейти либо в состояние 2 с вероятностью k_{T1} либо, в состояние 3 с вероятностью k_{T2} , либо, если произойдет аннигиляция, вероятность которой $k_{\rm ah}$, то в состояние 1. Система уравнений, описывающая процесс имеет вид:

$$\frac{dN_1}{dt} = k_{T1}N_2 + k_{T2}N_4 + k_{AH}N_3; \quad \frac{dN_4}{dt} = k_{T2}N_3 - k_{T2}N_4; \\
\frac{dN_2}{dt} = k_{T1}N_3 - k_{T1}N_2; \quad \frac{dN_3}{dt} = -(k_{T1} + k_{T2} + k_{AH})N_3;$$
(3)

Решение (3) относительно N_2 и N_4 имеет вид:

$$N_{2} = \left(N_{2}^{0} + \frac{k_{T1}}{k_{T2} + k_{AH}}N_{3}^{0}\right)e^{-k_{T1}t} - \frac{k_{T1}}{k_{T2} + k_{AH}}N_{3}^{0}e^{-(k_{T1} + k_{T2} + k_{AH})t}$$
(4)
$$N_{4} = \left(N_{4}^{0} + \frac{k_{T2}}{k_{T1} + k_{AH}}N_{3}^{0}\right)e^{-k_{T2}t} - \frac{k_{T2}}{k_{T1} + k_{AH}}N_{3}^{0}e^{-(k_{T1} + k_{T2} + k_{AH})t}$$
(5)

Для квантовой интенсивности фосфоресценции молекул первого типа имеем:

$$I_{1} = \left(I_{2}^{0} + \frac{k_{T2}}{k_{T2} + k_{AH}}I_{3}^{0}\right)e^{-k_{T1}t} + \left(1 - \frac{k_{T2}}{k_{T2} + k_{AH}}\right)I_{3}^{0}e^{-(k_{T1} + k_{T2} + k_{AH})t}$$
(6)

Здесь I_2^0 и I_3^0 - начальная интенсивность фосфоресценции первого типа в парах N_2 и N_3 соответственно.

Аналогично для молекул второго типа имеем:

$$I_{2} = \left(I_{4}^{0} + \frac{k_{T1}}{k_{T1} + k_{AH}}I_{3}^{0}\right)e^{-k_{T1}t} + \left(1 - \frac{k_{T2}}{k_{T2} + k_{AH}}\right)I_{3}^{0}e^{-(k_{T1} + k_{T2} + k_{AH})t}$$
(7)

Таким образом, затухание фосфоресценции молекул обоих типов, в изолированных парах, участвующих в гетероаннигиляции триплетных возбуждений имеет двухэкспоненциальный характер.

Для частного случая одинаковых молекул в изолированной паре имеем $k_{T1} = k_{T2} = k_T$ и $I = I_1 + I_2$.

Тогда
$$I(t) = \left(\widetilde{I}_2^0 + \frac{k_T}{k_T + k_{AH}}I_3^0\right)e^{-k_T t} + \left(1 - \frac{k_T}{k_T + k_{AH}}\right)I_3^0 e^{-(2k_T + k_{AH})t}, (8)$$

здесь $\widetilde{I}_2^0 = I_2^0 + I_4^0.$

Было выполнено компьютерное моделирование затухания фосфоресценции коронена в н-октане. Параметры определялись из кинетики аннигиляции замедленной флуоресценции. Для коронена $k_T = 0,120c^{-1}$; $k_{AH} = 0,195c^{-1}$, $I_2^0 = 0,55 \cdot I_0$; $I_3^0 = 0,45 \cdot I_0$, $I_0 = I_0^2 + I_3^0$.

На рисунке 2 представлены кривые затухания фосфоресценции изолированных пар коронена. Кривая 1 рассчитана по формуле (6), кривая 2 построена по формуле

$$I(t) = I_0 \frac{k_T}{k_{AH}} \left[\left(1 + \frac{k_T}{k_{AH}} \right) e^{k_T t} - 1 \right]^{-1}, \qquad (9)$$

используемой в литературе, где не учитывается отсутствие процесса сближения в изолированных парах.



Рисунок 2. Затухания фосфоресценции изолированных пар коронена.

Из рисунка 2 видно, что кривые затухания рассчитанные по формулам (6) и (9) для изолированных пар отличаются друг от друга. Это подтверждает наше предположение о невозможности использования соотношения (1) для описания фосфоресценции с участием изолированных пар.

Кроме этого из рисунков видно, что в изолированных парах вклад аннигиляции в кинетику затухания меньше, чем при наличии процессов сближения.

Литература

- 1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972 511с.
- 2. Дерябин М.И., Колосов Д.А., Солодунов В.В. Новая модель кинетики затухания замедленной аннигиляционной

флуоресценции в твёрдых растворах органических соединений. Оптика и спектроскопия конденсированных сред. // Материалы XV Всероссийской конференции. Краснодар, 2009. - С. 85-88.

ИЗЛУЧЕНИЕ КОГЕРЕНТНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОЛН С УЧАСТИЕМ СФАЗИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ

Колеров А.Н., Онищенко Д.В.

ГОУ, ВПО, Московский институт электронной техники (Технический университет) 124498, Москва, К-498, МИЭТ, тел: 8-916-541-31-77, E-meil: kolerovmiet@yandex.ru

В [1] приведены пилотные данные, связанные с получением лазерного излучения за счет сфазированных поверхностных плазмонов. Лазер представлял собой сферическую золотую стеклообразной наночастицу диаметром 44нм, покрытую допированную органическим красителем Oregon пленкой, Green 488. Облучение независимым световым источником этой системы вызывало колебания поверхностных плазмонов на а краситель служил «усилителем», который сфере, золотой поддерживал эти колебания. Сфазированные поверхностные плазмоны вызывали генерацию красителя на длине волны 531нм. Устройство представляло самый маленький лазер из всех известных к настоящему времени. Для получения лазерного излучения использовались поверхностные плазмоны, поэтому такой источник получил название «спазер» (Surfaks plasmon amplificated stimulated emission of radiation).

В предлагаемом сообщении описаны экспериментальные результаты получения источника поверхностных волн с участием сфазированных поверхностных плазмонов. Это достигалось при облучении перестраиваемого светом лазера зоны Ферстеровского взаимодействия «острие зонда – углеродная сканирующего микроскопа ближнего поля [2], в мишень» зондом служила (УНТ) - углеродная нанотрубка, котором атомами церия и синтезируемая в процессе легированная угольной термического дуги В плазме синтеза ИЛИ светоэрозионном облучения лазерном факеле. Для Ферстеровской области «УНТ-мишень» использовались

168

перестраиваемые лазерные генераторы (ГСГГ:Cr⁺³, BeAl₂O₄:Cr³, KZnF₃:Cr³⁺ и др.) [3].



Рис.1. Схема опыта со сканирующим микроскопом ближнего поля

Чтобы излучения поверхностных вызвать появление Ферстеровской зоны «УНТ-мишень», в качестве волн ИЗ сфазированные накачки использовались источника плазмоны, образующиеся (локализованные) на поверхностные поверхности УНТ в плазме и облучаемые (возбуждаемые) светом внешнего лазера. Плазмоны локализуются на границе раздела сред: воздух (диэлектрик) – металл (УНТ, легированная атомами церия). Они могут служить дополнительным каналом перекачки энергии излучения от внешнего лазерного источника, возбуждающего (флуоресцентное) дипольное поле колебаний электронов сфазированных коллективных В «УНТ-мишень». Полученное излучение локальной зоне Ферстеровской области волн ИЗ поверхностных транспортировалось на расстояние ~6÷10м (к входной щели полихроматора) в виде квазипараллельного пучка света, характеристики которого исследовались. Изучались спектральные и динамические характеристики потока излучения полихроматора, фиксируемые после фотопленку на И фотоприемником, подключенным к запоминающему осциллографу. Поверхностные волны обладали свойствами, которыми характеризуют когерентное излучение: монохроматичность, когерентность, направленность и спектральная интенсивность.

При взаимодействии потока излучения перестраиваемого лазера с Ферстеровской областью «УНТ-мишень» системой регистрации (фотопленка и фотодиод), установленной после полихроматора, фиксировались интенсивные участки спектров Причем, локализация этих участков совпадала с (рис.1в). областями, в которых фиксировалось спектральное поглощение (рис.1б), используемой плазмы В экспериментах ДЛЯ осуществления процедуры термического синтеза УНТ [2]. Вид этих спектров приведен на рис.1,2.

Не-Ne(8пор.)790.98нм

Рис.2. Спектр лазерного излучения (а), абсорбционный спектр плазмы (б), спектр излучения поверхностных волн из Ферстеровской области (в).

Влияние атомов церия (металлические присадки В видно из сравнения регистрируемых спектров УНТ) в графите, (рис.3) в зависимости от чистоты используемого углерода ЛЛЯ мишени (или электродов для электрической светоэрозионной Изменяется спектральное излучения дуги). положение химической чистоты поверхностных волн в зависимости OT материала мишени и УНТ, легированных использованного атомами церия.

На рис.3 представлены интенсивные участки генерационных спектров поверхностных волн, возникающх в Ферстеровской области «УНТ-мишень», при ее облучении светом перестраиваемого лазера.

788.74нм(Хе)



783.3нм 785.3нм

Рис.2а. Интенсивные спектральные участки, обусловленные возникновением поверхностных волн (за счет сфазированных поверхностных плазмонов на поверхности УНТ), возникающих в Ферстеровской области «УНТ-мишень» при ее облучении внешним лазерным светом.



Рис.3. Временные «срезы» генерационных спектров светоэрозионного факела от чисто углеродной мишени (а) и углеродной мишени, легированной церием (б).

Изменение регистрируемого излучения интенсивности зависимости от условий проведения поверхностных волн В эксперимента показано на рис.4 и связанно с пространственным зонда (УНТ) относительно острия положением поверхности мишени (углерод). Интенсивность излучения поверхностных возрастает вблизи острия УНТ из-за резонансного волн возбуждения собственных плазменных колебаний [4] в области взаимодействия Ферстеровского «УНТ-мишень», a также

условий изменения характера резонанса между поверхностными плазмонами и внешним излучением, зависящей от частоты используемого перестраиваемого источника излучения и расстояния между УНТ и мишенью.





Спектры излучения изменение И интенсивности генерационных участков позволяют предположить, что зона Ферстеровского взаимодействия (острие УНТ - углеродная может служить областью зарождения (источник) мишень) когерентных поверхностных волн. Это может происходить под влиянием сфазированных колебаний электронов (поверхностные плазмоны), локализованных на поверхности УНТ (легированной атомами церия) и, в паре с диэлектриком (воздух), приводить к когерентных поверхностных излучению волн. Причем, интенсивность потока излучения может усиливаться (за счет световой энергии ИЗ части перекачки потока внешнего в зависимости от расстояния между УНТ лазерного источника) и мишенью. Для исследования влияния выбора частотного перестраиваемого по спектра внешнего, частоте, источника излучения, эксперименты проводились с разными лазерами, генерационные спектры которых приведены на рис.5.



Рис.5. Генерационные спектры поверхностного излучения из Ферстеровской

области (УНТ-мишень) при ее взаимодействии с внешним потоком излучения.

Экспериментальные исследования позволяют сделать выводы:

-впервые наблюдалось излучение поверхностных волн (когерентное излучение) из Ферстеровской области взаимодействия «УНТ – мишень» сканирующего микроскопа при ее облучении светом перестраиваемого лазера и определены некоторые характеристики такого излучения, -при использовании лазеров, излучающих в интервале λ~700-900нм и при расстоянии (УНТ-мишень) порядка десятков нанометров возникновение когерентного излучения поверхностных волн было оптимальным.

Литература

- 1. «В мире науки», август 2007, N8, с.6
- Колеров А.Н., Сканирующий микроскоп ближнего поля с углеродной нанотрубкой в качестве зонда, ПЖТФ, 2011, №6, вып.37, с.33
- 3. 3. Колеров А.Н., Высокочувствительные лазерные методы измерений параметров веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях, Автореферат диссертации д.ф.-м.н. ИОФ РАН. М. 2000.
- 4. Колесников А.А., Лозовик Ю.Е. и др., Ближнее поле под иглой сканирующего зондового микроскопа: расчеты, применение в нанолитографии и сверхплотная запись информации, Электронный научный журнал «Исследовано в России», 2010, с.611

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАЗМОННЫХ ДИФРАКЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУР

М.М. Векшин, Е.Б. Хотнянская, А.Г. Савченко

Кубанский государственный университет, г. Краснодар vekshin@phys.kubsu.ru

В последние годы эффект поверхностного плазмонного резонанса интенсивно исследуется с целью практического применения в различных областях науки. Это обусловлено уникальными свойствами плазмонных волн: высокой пространственной локализацией в наноразмерных областях и высокой чувствительностью к различного рода воздействиям на область своей локализации.

Целью настоящей работы являлось построение математической модели для расчета оптических характеристик плазмонных наноструктур и экспериментальное исследование условий возникновения плазмонного резонанса в одномерной дифракционной решетке, a также анализ возможности практического применения эффекта поверхностного плазмонного резонанса.

Для расчета дифракционных наноструктур был использован метод строгого анализа связанных волн (Rigorous Coupled-Wave Analysis — RCWA), который исходит из прямого решения уравнений Максвелла и является полуаналитическим. Расчет проводился для одномерной субмикронной дифракционной структуры образованной тонким слоем золота с синусоидальным профилем, покровная среда — воздух (см. рис. 1а).

Согласно методу RCWA, диэлектрическая проницаемость в области дифракционной решетки может быть представлена как периодическая функция расстояния и, следовательно, разложена в ряд Фурье. Если за направление оси **x** принять направление вектора решетки, то разложение проницаемости $\varepsilon(x)$ можно записать в виде:

$$\varepsilon(x) = \sum_{h} \varepsilon_{h} \exp\left(j\frac{2\pi h}{\Lambda}\right)$$

где ε_h - *h*-я компонента разложения Фурье, Λ - период решетки.

Тангенциальные составляющие электрического И магнитного поля в области решетки (0 < z < d) также разлагается в ряд Фурье на N пространственных гармоник, причем *i*-й паре пространственных гармоник соответствует і-й порядок дифракции как отраженной, так и прошедшей волны. Так, в случае падения рассматриваемом нами плоской TMполяризованной волны, разложение можно записать следующим образом [1]:

$$H_{gy} = \sum_{i} U_{yi}(z) \exp(-jk_{xi}x),$$

$$E_{gx} = j \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} \sum_{i} S_{xi}(z) \exp(-jk_{xi}x),$$

где $k_{xi} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \left[n_I \sin \theta - i \frac{\lambda_0}{\Lambda} \right], \ \lambda_0$ - длина волны падающего излучения,

 θ - угол падения, ϵ_0 - диэлектрическая постоянная μ_0 - магнитная постоянная. $U_{yi}(z)$ и $S_{xi}(z)$ - нормированные амплитуды *i*-х пространственных гармоник магнитного и электрического полей. Компоненты полей H_{gy} и E_{gx} должны удовлетворять уравнению Максвелла в области решетки:

$$\frac{\partial H_{gy}}{\partial z} = -j\omega \in_0 \varepsilon(x)E_{gx},$$
$$\frac{\partial E_{gx}}{\partial z} = -j\omega\mu_0H_{gy} + \frac{\partial E_{gz}}{\partial x}$$

где $\omega = \frac{2\pi c}{\lambda_0}$ - циклическая частота оптического излучения, c – скорость света в вакууме. Подставив разложения компонент поля в уравнения Максвелла, можно получить систему дифференциальных уравнений, содержащую как амплитуды пространственных гармоник U_{yi} и S_{xi} , так и компоненты разложения диэлектрической проницаемости ε_h .

Таким образом, решая данную систему относительно неизвестных амплитуд пространственных гармоник, мы

взаимодействие электромагнитного учитываем ПОЛЯ С структурой исследуемой системы. периодической Реальные наноструктуры, как правило, имеют сложную форму, в таком случае область решетки необходимо разбивать на слои, при этом количество границ раздела, на которых происходит сопряжение тангенциальных компонент, становится больше И модель Записываются граничные усложняется. условия ДЛЯ тангенциальных компонент электрического и магнитного поля раздела. Решения ДЛЯ каждой границы ДЛЯ амплитуд пространственных гармоник подставляются в граничные условия, уравнений решается полученная система относительно И отраженного дифрагированного И амплитуд прошедшего излучения. Решение данной системы уравнений производилось методом, исключающим численную нестабильность [2]. Затем на решений полученных рассчитываются основании дифракционные эффективности отражения DE_{ri} и пропускания *DE*_{*ii*} для каждого *i*-го порядка:

$$DE_{ri} = R_i R_i^* \operatorname{Re}\left(\frac{k_{I,zi}}{k_0 n_I \cos\theta}\right),$$
$$DE_{ti} = T_i T_i^* \operatorname{Re}\left[\left(\frac{k_{II,zi}}{n^2_{II}}\right) / \left(\frac{k_0 \cos\theta}{n_I}\right)\right],$$
$$\Gamma \mathfrak{Ze} \quad k_{l,zi} = \begin{cases} k_0 \sqrt{n_l^2 - (k_{xi} / k_0)^2} & k_0 n_l > k_{xi} \\ -jk_0 \sqrt{(k_{xi} / k_0)^2 - n_l^2} & k_0 n_l < k_{xi} \end{cases} l = I, II,$$

 R_i и T_i — коэффициенты отражения и пропускания *i*-го порядка дифракции, n_I и n_{II} — показатели преломления покровной среды и подложки на которой находится дифракционная решетка соответственно.

Путем применения описанной выше методики была исследована зависимость дифракционной эффективности отраженной волны разных порядков от угла падения. Расчеты показали, что при оптимальном наборе параметров системы, для определенного угла падения, наблюдается резкий минимум дифракционной эффективности. Так, для рассматриваемой выше структуры со следующими параметрами: $\lambda_0 = 633$ нм, $\Lambda = 1,6$ мкм,

d=110 нм, дифракционная эффективность отражения нулевого порядка имеет значение порядка 10⁻² (см. рис 1б).



Рисунок 1. а) Вид одномерной бинарной дифракционной решетки с синусоидальным профилем(І-покровная среда с показателем преломления $n_1 = 1$ (воздух), ІІ-подложка с показателем преломления $n_{II} = 0,12 - 3,29i$ (золото)); б) Зависимость дифракционной эффективности отражения нулевого порядка от угла падения.

С целью экспериментального исследования зависимости коэффициента отражения в нулевом порядке дифракции решетки от угла падения излучения была собрана установка (рисунок 2) и подобрана дифракционная наноструктура параметрами С близкими к указанным выше. Для возбуждения поверхностной плазмонной волны был использован компакт диск с золотым отражающим слоем МАМ-А, произведенный фирмой Mitsui Advanced Media, Inc. (Colorado Springs, CO, USA). Диск поликарбоната подложке содержит ИЗ И изготовлен на металлический слой толщиной 70-100 нм покрытый слоем Предварительно МКМ. 10-30 защитного лака толщиной размеченные на диске дорожки имеют период 1,6 мкм и высоту — 110 нм. Профиль дорожек — трапецеидальный. Параметры дорожек были измерены при помощи нанотехнологического сканирующего базе комплекса «Умка» туннельного на микроскопа.

Для эксперимента был подготовлен образец, вырезанный из компакт-диска по секущим, параллельным диаметральной линии. Снятие полимерного покрытия и защитного лака с поверхности было осуществлено травлением в концентрированной азотной кислоте.



Рисунок 2 – Экспериментальная установка для измерения коэффициента отражения в нулевом порядке дифракции решетки из компакт-диска с золотым отражающим слоем

Поверхность компакт-диска освещалась гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм. Система была установлена так, чтобы плоскость, содержащая оптический луч и нормаль к поверхности диска пересекали диск вдоль диаметральной линии, которая всегда перпендикулярна к предварительно размеченным дорожкам. Измерение углов производилось на гониометре Г-5. В качестве фотоприемного устройства применялся фотодиод ФД-24 К. Для выделения ТМ-поляризации, необходимой для возбуждения поверхностной плазмонной волны использовался поляризатор.

Полученный экспериментальный график приводится на рисунке 3. Из рисунка 3 видно, что при резонансном угле в 41° происходит эффективное возбуждение плазмонной ТМ-волны, коэффициент отражения резко уменьшается почти до нулевого значения.

Полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований возбуждения поверхностной плазмонной волны в одномерной дифракционной решетке хорошо согласуются между собой.

Данная плазмонная наноструктура представляет большой

интерес с точки зрения создания различных систем оптической обработки информации, в частности биосенсорных устройств.



Рисунок 3 – Экспериментальная зависимость коэффициента отражения в нулевом порядке дифракции от угла падения ТМ-поляризованной волны

Литература

- Formulation for stable and efficient implementation of the rigorous coupled-wave analysis of binary gratings / M. G. Moharam, E. B. Gran, T.K. Gaylord et al. // Journal of Optical Society of America A. – 1995. – Vol. 12. – № 5. – P. 1068-1076.
- Niu X. An Integrated System of Optical Metrology for Deep Sub-Micron Lithography: doctor of philosophy in engineering / X. Niu; University of California. – Berkly, 1999. – 153 p.
ОСОБЕННОСТИ В ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ КРИСТАЛЛА КУ₃F₁₀: Ho³⁺

<u>Чукалина Е. П.</u>, Пыталев Д.С., Попова М.Н.

Учреждение Российской Академии Наук Институт спектроскопии РАН, 142190, ул. Физическая, 5, Троицк, Московская область echukalina@isan.troitsk.ru

предыдущей конференции сообщалось Ha первом 0 сверхтонкой структуры (СТС) в наблюдении оптических спектрах монокристалла KY₃F₁₀:Ho³⁺ [1]. В настоящей работе продолжено исследование ЭТОГО соединения методом широкодиапазонной фурье-спектроскопии высокого разрешения.

Сложные фториды KY_3F_{10} имеют кубическую структуру и описываются пространственной группой симметрии *Fm3m*. Эти соединения прозрачны в широкой области спектра, термически и химически устойчивы. Кристаллы KY_3F_{10} , активированные редкими землями применяются в качестве лазерных сред и излучателей белого света. Редкоземельный ион замещает иттрий в позициях с локальной симметрией C_{4v} . При этом имеется три эквивалентных позиции с осью 4-го порядка, направленной по одной из осей [100], [010] или [001] кубической структуры.

Спектроскопическое исследование и расчет по теории кристаллического поля (КП) в области 4f-4f переходов в ионе Но³⁺ в КУ₃F₁₀ были выполнены в работе [2]. Сверхтонкая основным между структура перехода И возбужденным Ho³⁺ ⁵I₈ иона мультиплета КҮ₃F₁₀ была состояниями В исследована в спектрах ЭПР [3]. Исследование СТС в оптических спектрах кристаллов KY_3F_{10} : Но³⁺, насколько нам известно, ранее не проводилась.

Монокристаллы KY_3F_{10} выращивались методом Бриджмена в графитовых тиглях во фторирующей атмосфере и при избыточном давлении аргона – 1.5×10^5 Па. Легирование проводилось путем добавления фторида гольмия в шихту, представляющую собой стехиометрическую смесь соединений KF и YF₃. Выращивание осуществлялось в печи резистивного типа при температуре 1050°С со скоростью протяжки Змм/час. Спектры пропускания монокристалла KY₃F₁₀:Ho³⁺ (1 ат.%) были зарегистрированы с разрешением 0.01 см⁻¹ в спектральной 2000-20000 см⁻¹ фурье-спектрометре области на высокого разрешения Bruker 125HR в области температур 3.5-300 К с помощью охлаждаемого жидким азотом приемника InSb и кремневого фотодиода. Температурные зависимости спектров были получены с использованием криостата замкнутого цикла температурного контроллера Cryomech ST403 и Scientific Instruments Model 9700.



Рис. 1 Линии поглощения, соответствующие переходам с первого возбужденного дублета ${}^{1}\Gamma_{5}$ основного мультиплета ${}^{5}I_{8}$ на ${}^{1}\Gamma_{2}$ и ${}^{1}\Gamma_{1}$ уровни мультиплета ${}^{5}I_{7}$ иона Ho³⁺ в KY₃F₁₀.

Кристаллическое симметрии $C_{4\nu}$ поле расщепляет уровни 2S+1LJ свободного иона Но³⁺ на (2J+1)штарковских подуровня, волновые функции которых описываются невырожденными неприводимыми представлениями Г₁, Г₂,

представлениями Г1, Г2, Г3, Г4 и двукратно вырожденными Г5. Значения энергий штарковских уровней мультиплетов

 ${}^{5}I_{8,7,6,5,4}, {}^{5}F_{5,4}$ и ${}^{5}S_{2}$ иона Ho^{3+} в $KY_{3}F_{10}$ определены из анализа температурной зависимости спектров поглощения. Обнаружена и хорошо разрешенная СТС изучена спектральных линий, соответствующих переходам с первого возбужденного дублета основного мультиплета ${}^{5}I_{8}$ на штарковские $^{1}\Gamma_{5}$ уровни ${}^{5}I_{7,6,5}$ Ho^{3+} . приближении В мультиплетов иона сверхтонкого взаимодействия, магнитодипольного которое обычно вносит основной вклад, СТС имеют только дублеты Г₅. Спин ядра I единственного изотопа ¹⁶⁵Но I=7/2, следовательно, магнитодипольным сверхтонким взаимодействием электронные уровни симметрии Γ_5 иона Ho^{3+} расщепляются на восемь дважды вырожденных эквидистантных подуровней. На Рис.1 приведен пример СТС двух спектральных линий. Полуширина отдельных компонент СТС линии порядка 0.07 см⁻¹. СТС линии 5096.3 см⁻¹ носит эквидистантный характер (расстояние между отдельными компонентами СТС 0.124±0.01 см⁻¹), в то время как СТС линии 5101.3 см⁻¹ неэквидистантна (интервал СТС изменяется от 0.102 до 0.156 см⁻¹). Неэквидистантный характер СТС уровней Г₅ и СТС синглетных состояний иона Ho³⁺ в KY₃F₁₀ обусловлены квадрупольным псевдоквадрупольным электрическим И сверхтонким взаимодействиями. Обнаружена интересная некоторых спектральных особенность CTC линий: распределение «антибольцмановское» интенсивностей компонент сверхтонкой структуры (см., например, ЛИНИЮ 5101.3 см⁻¹ на Рис. 1). Наблюдаются также строго запрещенные правилами отбора оптические переходы $\Gamma_{1,2} \leftrightarrow \Gamma_{3,4}$. Найденные в спектре KY_3F_{10} :Но³⁺ особенности качественно можно объяснить функций примешиванием близких волновых уровней сверхтонким взаимодействием. Количественное описание станет возможно в рамках дальнейшего расчета по теории КП на основе полученных спектроскопических данных.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-02-01067. Д.П. выражает благодарность за поддержку гранту № МК-1329.2010.2

Литература

- 1. Чукалина Е.П., Материалы XVI всероссийской конференции "Оптика и спектроскопия конденсированных сред" Краснодар, 3-9 октября 2010 г., с 52.
- 2. M. Mujaji and J. -P. R. Wells J. Phys.: Condens. Matter **21** (2009) 255402.
- 3. Б.З.Малкин, В.Ф. Тарасов, Г.С. Шакуров, Письма в ЖЭТФ **62** (1995) 789.

ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ СТРУКТУРА С ПОВЕРХНОСТНО-БАРЬЕРНЫМ ПЕРЕХОДОМ КАК ОСНОВА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

Богатов Н.М., Григорьян Л.Р., Куликов О.Н.

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

применение в радиоэлектронике Широкое получили колебательные системы релаксационного типа с использованием обладающих нелинейными элементов, вольтамперными характеристиками S-типа. При использовании полупроводниковых поверхностно-барьерным структур С переходом условия генерации тока и напряжения могут быть реализованы в едином полупроводниковом кристалле. При $(\sim 10^6 \text{ B/см})$ электрических полей на воздействии сильных переход, поверхностно-барьерный создаваемых источником электрического напряжения, обнаружено возбуждение колебаний напряжения релаксационных тока И В цепи колебательной системы [1-5]. Для объяснения наблюдаемого процесса предложена теоретическая модель [3] управления высотой потенциального барьера на границе контакта металлполупроводник с помощью внешнего электрического поля. воздействии электрического поля Показано. ЧТО при из-за обмена носителями заряда (электронами) процессов между поверхностными энергетическими уровнями И зонами проводимости металла, валентной зоной и зоной проводимости поверхностного полупроводника изменяется высота энергетического барьера.

Практическое использование полупроводниковых структур с поверхностно-барьерным переходом В качестве активного функционального устройства сдерживается отсутствием теоретической позволяющей модели, процессы описать образца протекания возникающих тока в цепи И форму релаксационных колебаний тока и напряжения.

Цель работы – создание теоретической модели колебательной релаксационной системы, содержащей в своей цепи

полупроводниковую структуру с поверхностно-барьерным переходом, объясняющую экспериментальные закономерности колебательных процессов, характеризующих такие системы.

Полупроводниковая структура рассматривается как система, разделенная на поверхностно-барьерный переход и базовую область. Эквивалентная схема поверхностно-барьерного перехода состоит из нелинейного сопротивления R_s, характеризуемого Sобразной вольтамперной характеристикой, и нелинейной емкости С. Включение в схему нелинейного сопротивления основывается на экспериментальных данных и технологических приемах использованных для изготовления полупроводниковых структур схеме соответствует [6-8]. Базовой области линейное на сопротивление R_b. Общий эквивалентной схемы ВИД колебательной релаксационной системы приведен на рисунке 1. Она состоит из собственно полупроводниковой структуры VD, блока электрического (БП) нагрузочного питания И сопротивления R_н.



Рис. 1. Эквивалентная схема генератора на основе диодной структуры с поверхностно-барьерным переходом.

Согласно эквивалентной схеме колебательной релаксационной системы

$$i = i_c + i_s, \tag{1}$$

где *i* – полный ток, протекающий через полупроводниковую структуру; *i_s* – ток, протекающий через нелинейное

сопротивление; *i*_{*c*} – ток, протекающий через емкость.

Ток через полупроводниковую структуру так же может быть определен выражением:

$$i = \frac{E - U}{R},\tag{2}$$

где E – напряжение электрического питания, подаваемое на полупроводниковую структуру; U – электрическое напряжение на нелинейном сопротивлении и на нелинейной емкости соответственно, $R = R_H + R_E$.

Зависимость тока от напряжения через нелинейную емкость может быть описана формулой:

$$i_c = \frac{d(CU)}{dt},\tag{3}$$

где *t* – время.

С учетом соотношений (1)-(3), уравнение состояния для эквивалентной схемы будет:

$$\frac{d(CU)}{dt} = \frac{E - U}{R} - \varphi(U), \qquad (4)$$

где $\varphi(U)$ – функция, описывающая S-образную вольтамперную характеристику полупроводниковой структуры с поверхностно-барьерным переходом. Функция $\varphi(U)$ задается по результатам экспериментальных измерений.

Если выполняется условие:

$$\left[1 + R\varphi'(U_{0})\right] < 0, \qquad (5)$$

то уравнение (4) имеет нарастающее решение [9, 10].

Анализ уравнения состояния (4), описывающего режим автоколебаний в колебательной релаксационной системе на основе полупроводниковых структур с поверхностно-барьерным переходом, выполнен с привлечением математического аппарата теории цепей [11].

На рисунке 2 приведен фазовый портрет, характеризующий множество состояний системы описываемой уравнением (4). Точка О – пересечение нагрузочной прямой с вольтамперной характеристикой нелинейного сопротивления на участке

отрицательного дифференциального сопротивления, является точкой неустойчивого равновесия. Из состояния, описываемого точкой O, система может перейти в точки a₂ и b₁, которые являются особыми точками. Выход системы из точки О может благодаря действию случайной произведен быть малой флуктуацией электрического какого-либо параметра. B полупроводниках такими флуктуациями могут быть шумовые процессы. В точках а2 и b1 производная тока по напряжению испытывает разрыв, система скачком переходит из a₂ в a₁, a из b₁ в b₂. Возможность таких скачков тока теоретически обоснована в [9, 10]. Дальнейшее изменение тока и напряжения на нелинейном сопротивлении будет происходить траектории а₂-a₁-b₁-b₂-a₂.



Рис. 2. Фазовый портрет колебательной системы.

Длительности отдельных фаз изменения напряжения на полупроводниковой структуре в соответствии уравнением (4) определяется:

$$t = \int_{U} \left(C + \frac{dC}{dU} \right) \frac{RdU}{E - U - R\varphi(U)},$$
(6)

где пределами интегрирования являются величины напряжений в точках a_1 и b_1 либо a_2 и b_2 . Участок фазовой кривой a_1 - b_1 описывает систему в непроводящем состоянии. В этом случае напряжение на нелинейном сопротивлении и емкости возрастает. Емкость поверхностно-барьерного перехода на данном участке фазовой кривой определяется соотношением [12, 13]

$$C = C_1 = \frac{C_0}{\sqrt[z]{U_0 - U}} = S_{\sqrt[z]} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 en}{2(U_0 - U)}, \qquad (7)$$

где C_0 – емкость контакта в равновесном состоянии, при отсутствии внешнего электрического напряжения, U_0 – высота барьера в контакте в равновесном состоянии, z – показатель степени, принимающий значения для различных типов переходов (плавный, резкий и др.) от 2 до 3, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ε – диэлектрическая проницаемость полупроводника, n – концентрация носителей заряда (электронов), e – элементарный заряд электрона, S – площадь контакта металл-полупроводник.

Участок фазовой кривой a_2 - b_2 описывает состояние системы в ситуации с высокой проводимостью. В этом случае напряжение на поверхностно-барьерном переходе убывает. Емкость поверхностно-барьерного перехода на рассматриваемом участке фазовой кривой определяется током, протекающим через полупроводниковую структуру, и может быть рассчитана по формуле [12, 13]

$$C = C_2 = \frac{e}{kT}i\tau, \qquad (8)$$

где *k* – постоянная Больцмана, *T* – термодинамическая температура, *τ* – время жизни носителей заряда (электронов).

Величина тока через полупроводниковую структуру с поверхностно-барьерным переходом зависит от концентрации электронов n и их подвижности μ_n . Эти два параметра входят в выражения для базового сопротивления $R_{\rm s}$:

$$R_{\scriptscriptstyle B} = \frac{w}{e\mu_{\scriptscriptstyle n}nS} = \rho \frac{w}{S}, \qquad (9)$$

где *w* – длина базы, *р* – удельное сопротивление полупроводника.

Период колебаний процесса определяется соотношением:

$$T_o = \tau_1 + \tau_2, \tag{10}$$

где τ_1 – длительность возрастания напряжения на поверхностнобарьерном переходе (a₁-b₁), τ_2 – длительность убывания напряжения на поверхностно-барьерном переходе (a₂-b₂). Длительность характерных временных интервалов τ_1 и τ_2 в соответствии с (6) зависит от типа емкости контакта металлполупроводник – барьерной (7) или диффузионной (8), соответственно.

На рисунке За приведены результаты моделирования колебаний тока и напряжения с использованием выражений сравнения рисунке (4)-(9). Для на 3б представлены экспериментальные осциллограммы зависимости напряжения на полупроводниковой структуре через И тока нагрузочное сопротивление от времени. Видно, качественный ЧТО ВИД экспериментальных и расчетных зависимостей совпадает.



Рис. 3. Теоретические (а) и экспериментальные (б) временные зависимости напряжения и тока.

Длительности возрастания и спадания напряжения на нелинейном сопротивлении рассчитывались для разных значений *E* с помощью выражения (6) с подстановкой соотношений (7, 8).

Экспериментальная и расчетная зависимости τ_1 и τ_2 от *E* приведены на рисунке 4 и 5, соответственно.

Расчетная зависимость $\tau_1(E)$ качественно совпадает с

экспериментальной. Несоответствие теоретических и экспериментальных значений $\tau_1(E)$ при больших значениях E $(E \ge 8 \text{ B})$ связывается нами с тем, что соотношение (6) было получено для емкости идеального контакта металл-полупроводник. На практике, получаются контакты, содержащие пространственные дефекты, наличие которых зависит от технологии изготовления полупроводниковых структур.

Расхождение расчетной и экспериментальной зависимости $\tau_2(E)$ может быть объяснено изменением величины отрицательного дифференциального сопротивления в сторону его уменьшения в связи с разогревом полупроводниковой структуры. При увеличении внешнего электрического напряжения на полупроводниковой структуре происходит уменьшение напряжения в точке b_2 и, как следствие, уменьшается емкость поверхностно-барьерного контакта.



Рис. 4. Экспериментальная (\circ) и теоретическая (\times) зависимости длительности возрастания напряжения и тока от напряжения смещения $E_{.}$

Для проверки выполнимости условия (5) проведена оценка удельного сопротивления базового слоя полупроводниковой структуры. Расчеты выполнены с помощью уравнения (4), формул (7) и (9) с использованием экспериментально измеренных значений амплитуды, частоты колебаний напряжения и геометрических размеров поверхностно-барьерного перехода и базовой области.

Для упрощения процедуры численного расчета в уравнении (4) был сделан математический переход:

$$k = \frac{dU}{dt} \to \frac{\Delta U}{\Delta t},$$

где ΔU – амплитуда колебаний напряжения, Δt – длительность импульса напряжения, определяемая по частоте *v* возникающих колебаний напряжения: $\Delta t = 1/v$. Исходные данные [6] и результаты расчетов приведены в таблице.



Рис. 5. Экспериментальная (\circ) и теоретическая (\times) зависимости длительности спадания напряжения и тока от напряжения смещения *E*.

Таблина 1 С	равнительная	характери	истика пог	ипровс	лниковых	структур
тиолици I. С	publiment	Mupuntopi	ie ma mos	iy iipobe	динковых	rpjnijp

	<i>ρ</i> _э , Ом·м	<i>S</i> , м ²	w, mkm	<i>v</i> , Гц	<i>ρ</i> _т , Ом·м
Ge	0.25	10-6	880	$5.10^{5} \div 10^{6}$	0.225
Si	0.075	10 ⁻⁶	800	$5 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^5$	0.072

Видно, что удельные сопротивления, как для германия, так и для кремния, полученные в результате расчетов $\rho_{\rm T}$ и экспериментально измеренные $\rho_{\rm 3}$ близки по значениям.

Таким образом, на основе предложенной эквивалентной

схемы полупроводниковой структуры с поверхностно-барьерным переходом построена математическая модель генератора, которая форму экспериментально позволяет описать качественно колебаний И напряжения. Получено наблюдаемых тока аналитическое выражение для периода колебаний тока и напряжения. Изучено влияние типа емкости контакта металлповерхностно-барьерным полупроводник переходом С на длительность отдельных протекания фаз тока через полупроводниковую Дано удовлетворительное структуру. качественное и количественное объяснение экспериментально наблюдаемых временных зависимостей длительности отдельных фаз изменений U и i от напряжения электрического питания E. между Выявлена взаимосвязь химическим составом полупроводника, используемого для изготовления образцов полупроводниковых структур и частотой колебаний тока и напряжения. По экспериментальным данным (амплитуде И частоте колебаний напряжения) оценено значение удельного сопротивления базового слоя полупроводниковой структуры с поверхностно-барьерным переходом.

Литература

- 1. Косман М.С., Муравский Б.С. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 11. С. 2504-2506.
- 2. Муравский Б.С. // ФТТ. 1962. Т.9. № 4. С.2485-2489
- Муравский Б.С. Кузнецов В.И., Фризен Г.И., Черный В.Н. // ФТП. 1972. Т. 6. С. 2114-2122.
- Муравский Б.С., Куликов О.Н. // ФТП. 2003. Т. 37. В. 4. С. 393-397.
- 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.
- 6. Муравский Б.С. Неравновесные процессы и токовая неустойчивость в контактах металл-полупроводник: Дисс. доктора физ.-мат. наук, 1983.
- 7. Григорьян Л.Р., Муравский Б.С. Математическая модель структур с распределенным р+-п-переходом. Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники.

Труды IV Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Таганрог. 1997. С. 135.

- Барышев М.Г., Бутенко С.Н., Жужа М.А., Григорьян Л.Р., Черный В.Н. Моделирование работы транзисторной структуры на основе схемы замещения. Актуальные проблемы твердотельной электроники и микроэлектроники. Труды VI Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. Таганрог. 1999. С. 107.
- 9. Андронов А.А., Витт А.А., Хайкин С.Э. Теория колебаний. М. Наука. 1981.
- 10. Мигулин В.В., Медведев В.И., Мустель Е.Р., Парыгин В.Н. Основы теории колебаний. М.: Наука. 1978.
- 11. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. Электрические цепи. М.: Высшая школа. 1984.
- 12. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир. 1984.
- 13. Викулин И.М., Стафеев В.И. Физика полупроводниковых приборов. М.: Советское радио. 1980.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ СПИНОВЫЙ РЕЗОНАНС ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ХРОМА В СИНТЕТИЧЕСКОМ ФОРСТЕРИТЕ

¹Зарипов Р.Б., ¹Соловаров Н.К., ¹<u>Тарасов В.Ф.</u>, ^{2,3}Жариков Е.В.

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра РАН, Россия, 420029 Казань, Сибирский тракт, 10/7, тел. 8432720503, факс 8432725075, tarasov@kfti.knc.ru ² Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия ³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

Ранее нами сообщалось о наблюдении аномальной формы линии сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) примесных ионов Ho^{3+} в синтетическом форстерите (Mg₂SiO₄) [1]. С повышением мощности микроволнового поля в резонаторе наблюдался переход от линий обычного вида, представляющих собой производные контуров спектральных линий, к контурам спектральных линий. Появление линий аномальной формы было качественно объяснено в предположении, что между электронноядерными спиновыми уровнями иона Ho^{3+} возбуждаются электрические квадрупольные переходы, вероятность которых пропорциональна электрическому квадрупольному моменту электронной оболочки иона Ho^{3+} и градиенту электрической компоненты микроволнового поля в резонаторе спектрометра.

Подобное изменение формы линии ЭПР обнаружено нами для ряда примесных центров хрома в синтетическом форстерите. В данной работе мы представляем экспериментальные результаты, касающиеся иона Cr⁴⁺, замещающего ион Si⁴⁺ в кристаллографической позиции с тетраэдрическим кислородным окружением.

Спектры ЭПР записывались на спектрометре ELEXSYS E580 с рабочей частотой 9,72 ГГц в диапазоне температур 10-90 К. Образец был выращен методом Чохральского из шихты с содержанием хрома 0,14 масс. % в атмосфере аргона с содержанием кислорода 0,7 об. %. Он имел форму кубика размером 3х3х3 мм с гранями, ориентированными по кристаллографическим плоскостям.

Измерение спектров проходило в обычном для стационарного ЭПР режиме с модуляцией магнитного поля на частоте 100 кГц и синхронном детектировании сигнала на частоте модуляции магнитного поля. При этом было установлено, что, фаза аномального сигнала Cr^{4+} сдвинута по фазе на 90° относительно фазы нормального сигнала ЭПР иона Cr^{3+} .

На рис. 1 представлены экспериментальные спектры ЭПР, содержащие резонансные лини иона Cr^{4+} , замещающего Si^{4+} , и иона Cr^{3+} , замещающего Mg^{2+} в позиции M2. Внешнее магнитное поле $B_0 \parallel a$, икроволновое магнитное поле $B_1 \parallel b$ в установке Pbnm. Видно, что форма линий иона Cr^{4+} существенно зависит от уровня микроволновой мощности и от температуры. На рис. 1а при малой мощности (-60 и -50 дБ) и на рис. 1б при высокой температуре (90 – 70 K) форма линии близка к обычной форме линии ЭПР, а при большей мощности и более низкой температуре форма линии приобретает аномальный характер контура линии поглощения с отрицательной амплитудой.

Для иона Cr^{3+} форма резонансных линий имеет обычный для ЭПР вид производной контура поглощения во всем диапазоне мощности и температуры. Зависимости амплитуд линий от мощности и температуры представлены заполненными звездочками на рис. 2. В диапазонах мощности от -60 до -30 дБ (рис. 2a) и температуры от 90 до 50 К (рис. 2б) амплитуда линий Cr^{3+} растет, а затем наблюдается заметное насыщение. На рис. 2а сплошной линией представлена теоретическая зависимость амплитуды линий Cr^{3+} от мощности без учета насыщения.

Пустыми звездочками и квадратами на рис. 2 представлены зависимости от мощности и температуры нормальной и аномальной компонент спектральных линий Cr⁴⁺. Амплитуды компонент определялись разложением экспериментального спектра на составляющие, представляющие собственно контур линии поглощения и его производную.



Рис.1. Экспериментальные спектры ЭПР ионов хрома в форстерите. Стрелками и звездочками обозначены линии Cr⁴⁺ и Cr³⁺, соответственно. а – зависимость формы спектров от мощности (P), T =20 К, цифры указывают ослабление мощности микроволнового генератора относительно максимальной мощности 150 мВт; б – зависимость формы спектров от температуры, P=20 дБ, цифры указывают температуру.

На рис. 2а видно, что во всем диапазоне изменения микроволновой мощности амплитуда нормальная компоненты линий слабо зависит от мощности, в то время как аномальная компонента при малой мощности имеет положительный знак, в диапазоне мощностей от -50 до -40 дБ меняет знак, при дальнейшем увеличении мощности ee амплитуда резко возрастает, а при увеличении мощности более -20 дБ амплитуда линии уменьшается. Пустыми звездочками и квадратами на рис. 2 представлены зависимости от мощности и температуры нормальной и аномальной компонент спектральных линий Cr⁴⁺. Амплитуды компонент определялись разложением экспериментального спектра на составляющие, представляющие собственно контур линии поглощения и его производную.





 Cr^{3+} , нормальной и аномальной компонент Cr^{4+} , соответственно.

Штриховые линии соединяют экспериментальные точки.

На температурной зависимости (рис. 2б) хорошо видно, что при понижении температуры происходит уменьшение относительного вклада в форму линии нормальной компоненты, и увеличение вклада аномальной компоненты. Отметим, что в диапазоне температур от 30 до 20 К амплитуда аномальной компоненты также уменьшается.

Ион Cr^{4+} имеет целочисленный электронный спин S=1, и так же как и Ho³⁺ (S=8) является некрамерсовым ионом, в отличие от иона Cr^{3+} (S=3/2). Можно предположить, что электрический квадрупольный спиновый резонанс характерен именно для некрамерсовых ионов с ван-флековским характером парамагнетизма, поскольку для иона Cr^{3+} в форстерите данное явление не наблюдается.

Литература

1. В.Ф. Тарасов, Р.Б. Зарипов, Н.К. Соловаров, А.А. Суханов, Е.В. Жариков. Наблюдение электрического спинового квадрупольного резонанса примесных ионов Ho³⁺ в синтетическом форстерите. Письма в ЖЭТФ, 2011, т.93, вып.5, с.312-316.

ДЕФЛЕКТОР ДЛИННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ ПОВЫШЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Митин К.В., Крымский М.И., Евстигнеев В.Л., Гук А.С.

Управление угловым положением мощных лазерных пучков необходимо при решении многих прикладных задач, например в технологических лазерных комплексах.

В ряде случаев требуется высокая точность (единицы секунд) и скорость перестройки (10⁻⁵ – 10⁻⁶ сек между разрешаемыми положениями).

Создание дефлектора, обладающего подобными характеристиками, представляет трудную задачу, что подтверждается отсутствием примеров реализации подобных устройств в научно-технической литературе.

Предлагается использовать следующий принцип построения дефлектора, представленный на рис. 1.



Рис. 1

1 – результирующая мощная волна; 2 – угол перестройки; 3 – опорная мощная волна; 4 – нелинейная среда; 5 – динамическая голограмма;
 6 – сигнальная волна; 7 – акустооптический дефлектор (АОД); 8 – поляризационная развязка.

По сути, данная схема отличается от известной схемы

нелинейного взаимодействия четырехволнового (метод динамической голографии) тем, что сигнальная волна может при помощи АОД. Соответственно, менять направление возникающая после взаимодействия высокоэнергетическая волна будет изменять направление в том же диапазоне перестройки. реализуется Ланный принцип на практике в схеме. представленной на рис. 2.



Рис. 2

1 – источник излучения; 2 – акустооптический дефлектор (АОД); 3 – поляризационная развязка; 4 – активная среда 1; 5 – активная среда 2; 6 – невзаимный элемент.

Излучение от низкоинтенсивного источника, проходя через дефлектор и развязку, направляется В OBΦ зеркало на четырехволновом смешении с обратной связью (ЧВС ОС). При направлений распространения излучения переключении дефлектором, при каждом новом положении пучка, в активной (усиливающей) среде каждый раз записывается новая амплитудно-фазовая решетка, на которой замыкается обратная связь в ЧВС ОС зеркале. При каждом переключении, пока действует накачка, происходит процесс развития генерации и формирования отраженного ОВФ зеркалом импульса излучения. Коэффициент отражения устройства такого может, при оптимальных условиях взаимодействия волн в среде, превышать сотни процентов.

В настоящей работе проведено моделирование нелинейного процесса для двух положений сигнального пучка путем

нестационарных уравнений численного решения кинетики уравнений усиливающей среды И ДЛЯ связанных ВОЛН. Рассмотрены импульсы излучения длительностью 0,1-1 мс, когда становятся релаксационные существенными свойства усиливающей нелинейность которой среды, обусловлена зависимостью коэффициента усиления OT интенсивности излучения.

В докладе рассмотрены особенности динамики ЧВС ОС зеркала, возникающие при формировании импульсов излучения, соответствующих различным положениям (переключениям) сигнального пучка. Проводятся оценки энергии отраженных импульсов.

Нам представляется, что дефлекторы, построенные по предлагаемой схеме, имеют хорошие перспективы внедрения в самых разных прикладных задачах.

О ВЗАИМОСВЯЗИ ФОТОХРОМИЗМА И НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КРИСТАЛЛАХ КОНФОРМАЦИОННЫХ ПОЛИМОРФОВ

Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б., Пушкин Д.В., Вологжанина А.В.*

Самарский государственный университет, 443011, Самара, ул. акад. Павлова, 1. serezhkin@ssu.samara.ru *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 28.

Конформационные полиморфы являются идеальными объектами для исследования взаимосвязей «структура свойство», поскольку различие их строения обусловлено только особенностями невалентных взаимодействий. Известно, ЧТО кристаллы многих таких полиморфов могут изменять свой цвет при облучении (фотохромизм) или температуры (термохромизм). [1]. Недавно было показано что различие невалентных взаимодействий в структурах кристаллов конформационных полиморфов можно количественно охарактеризовать с помощью k-Ф критерия, который учитывает общее число невалентных контактов и их распределение в зависимости от природы соседних атомов и ранга граней (РГ) молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ПВД). Целью данной работы является проверка работоспособности указанного критерия в случае полиморфов состава С_аН_bN_cO_d, различающихся ИЛИ фототермохромными свойствами.

Как известно [1], в рамках метода молекулярных ПВД (ММПВД) учитываются теоретически все возможные невалентные контакты между атомами A_i и Z_i, ПВД которых в структуре кристаллов имеют общую грань, хотя содержатся в составе разных молекул и поэтому имеют РГ=0. Для каждого типа контактов A_i/Z_i рассчитывается их общее число (k_{ii}), диапазон отвечающих им межатомных расстояний (dmin - dmax) и граней ПВД. Относительную (S_{ii}) площадь общая роль невалентных контактов разного типа можно количественно параметром охарактеризовать Δ_{AZ} который показывает

201

парциальный вклад (в процентах) взаимодействий A/Z в величину интегрального параметра ⁰S, равного общей площади граней, отвечающих межмолекулярным всех контактам. Отметим, что ММПВД позволяет количественно характеризовать межмолекулярные (при PΓ=0), только но не И невалентные внутримолекулярные взаимодействия (PΓ>1). Согласно [1], разные модификации вещества можно считать конформационными полиморфами, если молекулярные ПВД в сравниваемых структурах кристаллов имеют разное число граней с РГ > 1 либо (при совпадении ^{>1}k) грани, отвечающие внутримолекулярным контактам одного или нескольких типов А/Z, различаются реальными спектрами значений РГ. Для количественной оценки таких различий для каждого типа внутримолекулярных контактов A/Z используется параметр $^{>1}\phi_{AZ}$, равный модулю разности числа пирамид, отвечающих этим контактам (с учетом РГ) в сопоставляемых молекулярных ПВД, а также интегральный параметр ^{>1}Ф, представляющий собой сумму $^{>1}\phi_{AZ}$ теоретически возможных для всех типов внутримолекулярных контактов A/Z в одной молекуле. Таким образом, в структурах разных полиморфных модификаций молекулы имеют одинаковую конформацию только при условии («критерий k-Ф» [1]), что для молекулярных ПВД этих молекул совпадают значения $^{>1}k$ и при этом $^{>1}\Phi = 0$. Отметим, что параметры ${}^{0}\phi_{AZ}$ и ${}^{0}\Phi$, аналогичные соответственно ${}^{>1}\phi_{AZ}$ и ${}^{>1}\Phi$, но учитывающие характеристики граней с РГ=0, позволяют охарактеризовать различие совокупности межмолекулярных контактов, структурах полиморфов отвечающих В одной молекуле.

В качестве объектов исследования были взяты 3-метил-2-(2',4'-динитробензил)пиридин - С₁₃Н₁₁N₃O₄ (I) и 6-(2,4-динитробензил)-2,2'-бипиридин - С₁₇Н₁₂N₄O₄ (II). Для удобства каждому полиморфу присвоен номер, первая цифра которого совпадает с римским числом, указывающим состав вещества, а вторая является порядковым номером. Буквенный индекс в последней позиции номера указывает одну из трех известных модификаций полиморфов, установленных при определении структуры. Анализ

взаимодействий характеристик невалентных В известных структурах I и II (таблица) показал, что с позиций k-Ф критерия только в І-ЗА и І-4А с $^{>1}\Phi = 0$ содержатся молекулы с идентичной конформацией. В целом полученные результаты показывают, конформационному полиморфу каждому что отвечает уникальное сочетание типов реализующихся внутри-И межмолекулярных невалентных контактов.

Поли- Т _е морф К	T _e ,		Межмолекулярные взаимолействия			Внутримолекулярные взаимолействия			
	K	⁰ k	⁰ d _{min} ,Å	0 d _{max} , Å	0 S, Å ²	>1k	$^{>1}$ d _{min} , Å	$^{>1}$ d _{max} , Å	$^{>1}$ S, Å ²
			Пол	иморфы	$C_{13}H_{11}N_{3}$	$O_4(I)$			
I-1A	296	282	2.43	4.49	324.3	144	1.55	3.83	181.5
I-2A	316	284	2.49	4.59	325.0	142	1.56	3.85	185.4
I-3A	320	282	2.49	4.59	325.3	144	1.45	3.90	183.8
I-4A	324	282	2.50	4.59	324.9	144	1.56	3.90	185.4
I-5B	329	284	2.52	4.59	327.2	142	1.56	3.80	179.1
I-6B	338	284	2.53	4.60	329.5	144	1.56	3.81	180.9
I-7B	343	286	2.53	4.54	327.6	156	1.31	4.44	177.3
I-8C	293	283	2.26	4.47	322.5	150	1.34	3.77	169.4
Полиморфы С ₁₇ H ₁₂ N ₄ O ₄ (II)									
II -1A	78	358	2.39	4.74	387.1	175	1.60	3.75	171.8
II -2A	173	353	2.36	4.79	386.5	183	1.57	3.76	180.2
II -3B	173	374	2.40	4.59	387.9	160	1.72	3.79	173.8
II -4C	78	346	2.51	4.61	379.8	180	1.50	3.93	176.1

Таблица. Характеристики невалентных взаимодействий в структуре полиморфов I и II с позиций ММПВД *

* T_e – температура, при которой проведено определение структуры кристалла. Остальные обозначения поясняются в тексте.

По имеющимся данным фотохромные свойства кристаллов I и II вызваны обратимой изомеризацией, происходящей при ультрафиолетовом облучении ИЛИ нагревании кристаллов вещества и сопровождающейся внутримолекулярным переносом протона (атома водорода CH2 группы бензила к атому азота -- пиридина), который проходит далее N* при участии нитрогруппы с образованием промежуточного неустойчивого изомера, содержащего группировку NO₂H. В связи с этим отметим, что у двух (I-8С и II-3В) из шести известных полиморфов I и II отсутствует фотохромизм. По нашим данным аномальные свойства этих модификаций обусловлены тем, что только в структурах их кристаллов, в отличие от фотохромных полиморфов I и II, имеются межмолекулярные невалентные взаимодействия типа N/N (табл. 2) между атомами азота нитрогруппы и N*. Каждая молекула имеет по четыре таких контакта с межатомными расстояниями N...N* 3.56-4.11Å и 3.34-3.48Å соответственно для I-8С и II-3В. Отметим также, что во всех фотохромных полиморфах I или II молекулы имеют по одному внутримолекулярному контакту N/N. Учет этого контакта (во всех случаях с $P\Gamma = 5$ и d(N...N*) в диапазонах 2.86-3.15Å и 2.87-3.00Å соответственно для I и II) приводит к замыканию упоминавшегося выше активного фрагмента N*-C-CH₂-C-C-NO₂ в шестичленный цикл. В отличие от фотохромных полиморфов, в структуре I-8С внутримолекулярный контакт N/N (с $d(N...N^*)$ = 3.50Å) имеется только у половины молекул, а в структуре II-3В вообще отсутствуют. Таким контакты образом, такие фотохромизмом обладают только те известные полиморфы I или структуре молекулы II. которых все имеют В внутримолекулярный невалентный контакт N/N с PГ=5. Можно предположить, что именно благодаря возникающему за счет контакта шестичленному циклу снижается энергия ЭТОГО активации процесса переноса нитрогруппой протона от атома углерода бензила к атому азота пиридина. Образование теми же самыми атомами азота (групп -NO2 и N*) не внутри-, а межмолекулярных контактов N/N, а именно это происходит только в структурах I-8С и II-3В, приводит к созданию альтернативного канала диссипации энергии и, как следствие, исчезновению фотохромизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 09-03-00206).

Литература

1. Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 448.

УРОВНИ ЭНЕРГИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ КОЛЬЦА ВОЛКАНО В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А.В. Бунякин¹, А.А. Васильченко¹, <u>Е.Н. Тумаев</u>², А.А. Чайкин²

1. Кубанский государственный технологический университет, 350072, Россия, г Краснодар, ул. Московская, 2, тел. 8(909)451-06-78, e-mail: a_vas2002@mail.ru

2. Кубанский государственный университет, 3500040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: tumayev@phys.kubsu.ru

В последние годы активно исследуются мезоструктуры, имеющие геометрию кольца, которые открывают уникальные интерференционных возможности для изучения квантовых Теоретическое явлений. исследование таких явлений представляет значительный интерес, однако, в большинстве работ рассматривается одномерная модель кольца, которая не в целый ряд эффектов, объяснить наблюдаемых состоянии [1]. экспериментально В связи С ЭТИМ теоретическое рассмотрение кольца конечной ширины является актуальным.

В настоящих материалах рассматривается вопрос об уровнях энергии системы электронов в потенциале, создаваемом положительно заряженными атомными остовами кольца. Следуя работам [1, 2], выберем в качестве аппроксимирующего потенциала следующее выражение

$$V(r) = m^* \omega_0^2 (r - r_0^2 / r)^2 / 4,$$

где m^* – эффективная масса электрона, ω_0 – характеристическая частота потенциала, r_0 – радиус, отвечающий минимуму потенциала.

Уровни энергии одноэлектронных состояний во внешнем однородном магнитном поле с индукцией *B* равны (далее используем атомные единицы, в которых энергия выражается в единицах $Ry = e^2 / 2\kappa a$, а длина в единицах $a = \kappa \hbar^2 / m^* e^2$, где e - 3аряд электрона, $\kappa -$ диэлектрическая проницаемость)

$$\varepsilon = 0.5\sqrt{\omega_0^2 + 4/L^2} \left(n + 0.5\sqrt{m^2 + \omega_0^2 r_0^4/16} + 0.5 \right) - m/L^2,$$

где $L = 2.6 / \sqrt{B}$ – магнитная длина, n – главное, m – магнитное (азимутальное) квантовое число, принимающее целочисленные значения, включая нулевое.

Рассмотрим теперь систему N электронов в потенциале (1). Согласно теории функционала плотности [3], полная энергия многоэлектронной системы во внешнем потенциале складывается из суммы одночастичных энергий ε_i ; энергии кулоновского взаимодействия электронов друг с другом $E_H[n]$; обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[n]$; зеемановской энергии $E_Z[n]$ [4].

Явный вид обменно-корреляционной энергии в общем случае неизвестен, поэтому в дальнейшем из дополнительных слагаемых учитывается только обменная энергия, для которой используется приближение локальной плотности

$$\varepsilon_x[n] = \alpha n(r),$$

где $\alpha = -\pi \sqrt{2\pi L}$, и n(r) – локальная электронная плотность.

Проведем расчеты значений энергии для конфигурации из N = 6 электронов. Главное квантовое число n положим равным ограничиваясь интересующими нулю, нас состояниями наименьшей энергией. Считаем также, конфигурации ЧТО размещения электронов на уровнях Ферми, различающихся квантовым числом *m*, имеют компактную структуру. Тогда определения уровней формула ДЛЯ расчетная энергии многоэлектронной системы имеет вид

$$E = 0.5\sqrt{\omega_0^2 + 0.09B^2} \left(N + \sum_m \sqrt{m^2 + \omega_0^2 r_0^4 / 16} \right) - BM / 6.76 + N\varepsilon_x$$

где $M = \sum m$.

Численные расчеты по приведенной формуле были выполнены для компактных конфигураций электронов, когда квантовое число -m пробегает значения (0, 1, 2, ..., N-1),

(1, 2, 3, ..., N) и т. д. Величина ω_0 взята равной 10, радиус $r_0 = 2.0$. При вычислении E_x электронная плотность считалась величиной постоянной, равной 0.03. Результаты расчета зависимости энергии системы электронов от индукции магнитного поля *В* представлены на графиках рис. 1.

Рассмотрение графика рис.1 показывает, что при малых значениях B, как и следовало ожидать, состоянию с наименьшей энергией отвечает электронная конфигурация (0, 1, 2, 3, 4, 5). При возрастании индукции магнитного поля основному состоянию отвечает конфигурация (1, 2, 3, 4, 5, 6), и т. д. Значения индукции, при которых происходит перестройка электронной конфигурации, приведены в таблице 1.



Рис.1. График зависимости энергии многоэлектронной системы *E* от величины индукции магнитного поля *B* для разных компактных конфигураций электронов.

Обращает на себя внимание, что разность $\Delta B_k = B_k - B_{k-1}$ практически постоянной. Так перестройка как остается электронной конфигурации означает скачкообразное изменение устойчивого тока В кольце, приведенные результаты демонстрируют периодическое изменение тока при возрастании аналогичное индукции магнитного поля, TOMV, которое наблюдается в эффекте Литтла-Паркса в сверхпроводящих кольцах.

Таблица 1. Значения *B*, при которых происходит перестройка электронной конфигурации в системе *N* = 6 электронов.

m_{\min}	$0 \rightarrow 1$	$1 \rightarrow 2$	$2 \rightarrow 3$	$3 \rightarrow 4$	$4 \rightarrow 5$	$5 \rightarrow 6$
В	2.527	3.369	4.210	5.051	5.891	6.730
ΔB	—	0.842	0.841	0.841	0.840	0.840

Работа выполнена при поддержке РФФИ (р_юг_ц № 11-01-96507).

Литература

- 1. В.А. Маргулис, В.А. Миронов. Магнитный момент кольца Волкано // Физика твердого тела, 2008. Т.50. Вып.1. С. 148-150.
- W.-C. Tan, J.C. Inkson. Magnetization, persistent current, and their relations in quantum rings and dots // Phys. Rev. 1999. B 60. p. 5626-5635.
- 3. H. Eschring. Fundamentals of density functional theory. Teubner, Schtuttgart, 1996, 205 p.
- 4. А.А. Васильченко, А.В. Бунякин, П.В. Сыромятников. Осцилляции незатухающего тока в квантовых кольцах в сильном магнитном поле // Экологический вестник научных центров ЧЭС, 2010. № 3. С. 12-15.

ЭФФЕКТЫ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В НАНОКОМПОЗИТЕ ИЗ ЭЛЛИПСОИДАЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ

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: <u>pukhov@lst.gpi.ru</u>

Аннотация.

Рассмотрены, с учетом эффектов электрон-фононного взаимодействия, излучательные характеристики активированных наноэллипсоидов в диэлектрической среде.

Введение.

B время для нанокомпозитов настоящее ключевой проблемой является выявление физических причин изменения скорости спонтанного излучения оптических центров (ОЦ) И закономерностей установления спонтанного излучения В нанокомпозите. В данной работе рассматривается нанокомпозит, ансамбля диэлектрических состояший ИЗ наноэллипсоидов, диэлектрической окруженных средой. Наноэллипсоиды идентичны по составу и форме, но могут иметь различные объемы и ориентации. Будем предполагать все ориентации равновероятными, а размеры наночастиц много меньшими длины волны, распространяющейся в нанокомпозите на частоте, резонансной с частотой перехода. Здесь мы рассмотрим модификацию спектрально-люминесцентных свойств ОЦ при объемных кристаллов переходе OT нанокристаллам, К электрон-фотонным электрон-фононным обусловленную И взаимодействиями, оставляя стороне другие источники В модификации.

В дипольном приближении связь между ОЦ и электрическим полем задается гамильтонианом

 $H_{\rm int} = -\hat{\mathbf{d}} \, \hat{\mathbf{E}}^{(cr)},$ (1) где $\hat{\mathbf{d}}$ - оператор дипольного момента ОЦ, а $\hat{\mathbf{E}}^{(cr)}$ - оператор макроскопического электрического поля в месте расположения ОЦ. В работах [1-2] было найдено, что оператор $\hat{\mathbf{E}}^{(cr)}$ имеет вид: $\hat{\mathbf{E}}^{(cr)} = i [(1-x)+xg]^{-1} \sum_{k,\sigma} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_k}{V\varepsilon_{eff}}} [(1-x)\hat{\mathbf{g}}+xg] \boldsymbol{e}_{k\sigma} [\mathbf{a}_{k\sigma}-\mathbf{a}_{k\sigma}^+].$ (2)

Здесь k - волновой вектор; σ - индекс поляризации; $a_{k\sigma}$ и $a_{k\sigma}^+$ есть, соответственно, операторы уничтожения и рождения фотонов; $\boldsymbol{e}_{\boldsymbol{k}\sigma}$ - вектор поляризации; V - объём квантования; x – объёмная доля наночастиц в нанокомпозите (фактор заполнения); ĝ есть Компоненты деполяризации эллипсоида. тензор тензора деполяризации g_α, записанные в главных осях эллипсоида *a*, *b* и *c* имеют вид [3]: $g_{\alpha} = 1/[1+(\varepsilon -1)N_{\alpha}]$ ($\varepsilon = \varepsilon_{cr} / \varepsilon_{med}$ - относительная диэлектрическая проницаемость, где $\varepsilon_{cr} = n_{cr}^2$ и $\varepsilon_{med} = n_{med}^2$ есть соответственно диэлектрические проницаемости нанокристаллов и среды, их окружающей). В формуле (2) $g = (g_a + g_b + g_c)/3$. Выражение для *ε*_{eff} в рассматриваемом нанокомпозите дается формулой [4]

$$\varepsilon_{eff} = n_{eff}^2 = \varepsilon_{med} \left[1 + \frac{xg(\varepsilon - 1)}{(1 - x) + xg} \right].$$
(3)

Отметим, что в формулу (2) не включена поправка на локальное поле $f_L(n_{cr})$. (Эта поправка, однако, включается далее в формулы, использующие выражение (2)).

В работах [2, 5-9], как и в работах [10-12], ставилась цель первую очередь эффекты пространственного выявить В ограничения, связанные с взаимодействием ОЦ с излучением. Результаты, полученные в этих работах, найдены без учета электронной подсистемы ОЦ с взаимодействия ядерной подсистемой, т.е. ОЦ В целом фактически считался неподвижным. В работах [1,13] это ограничение было снято и впервые были рассмотрены эффекты, связанные также с взаимодействием ОЦ с кристаллическими колебаниями. В этих работах [1,13], однако, исследование проводилось только для изолированных активированных наноэллипсоидов (т.е., ЛЛЯ фактора заполнения x = 0). Цель данной работы состоит в выявлении подверженности степени излучательных характеристик ОЦ в нанокристаллах изменениям в фононной подсистеме и электрон-фононном взаимодействии (ЭФВ), вызванных эффектом пространственного ограничения, при произвольных значениях фактора заполнения *x*.

Эффекты ЭФВ в нанокристаллах.

Спектр неподвижного ОЦ имеет δ-образный вид. Взаимодействие ОЦ с колебаниями среды размывает δ-образный спектр неподвижного ОЦ в электронно-колебательную полосу (ЭКП). В ОЦ малого радиуса ЭКП формируется, в общем случае, конкуренцией двух типов физических процессов, часто называемых для краткости (по предложению Миякавы [14]) Δ- и М-процессами.

Под Δ -процессом понимается механизм формирования ЭКП, обусловленный изменениями в колебательной подсистеме при электронном переходе. Интенсивность и ширина ЭКП при этом определяется параметром Хуана-Риса-Пекара *S*, характеризующим силу электрон-фононной связи (ЭФС) и зависящим от величины сдвига Δ точек минимума поверхностей потенциальной энергии для ядерного движения при переходе из начального электронного состояния в конечное. Интенсивность и ширина ЭКП в этом случае решающим образом зависит от величины сдвига Δ , что ведет к исчезновению ЭКП при $S \rightarrow 0$.

М-процессом нелинейный понимается Под механизм многофононных переходов, обусловленный оптических оптическим ангармонизмом и в котором *р*-фононный сателлит порождается *р*-тыми членами разложения ЭФВ по ядерным координатам [14-15]. Для М-процессов вероятности оптических многофононных переходов остаются конечными и при $S \rightarrow 0$. Идея М-процессов в РЗ ионах восходит к работе Ван-Флека «Загадки редкоземельных спектров в твердых телах» [16], где было указано, что запрет по четности для электродипольных f-f переходов может быть снят для электронно-колебательных переходов за счет нечетных компонент ЭФВ. Д- и М-процессы представляют собой предельных механизма теории два формирования ЭКП. Возможны, конечно, смешанные И процессы.

Для внутриконфигурационных 4f-4f переходов в трехвалентных P3 ионах ЭФС экстремально слабая (S <<< 1). Это

означает, что скорость спонтанного перехода равна скорости бесфононного перехода с точностью порядка отклонения фактора Дебая-Валлера от единицы. Т.о., результаты, полученные в наших работах [1-2, 5-9] остаются в силе, поскольку сейчас нет никаких оснований ожидать нарушения неравенства S<<1 для P3 ионов в нанокристаллах [17]. При нарушения неравенства S << 1, например, для разрешенных по четности межконфигурационных 5d↔4f переходах в трехвалентных РЗ ионах, когда основным механизмом, формирующим ЭКП является Δ-процесс , нужно формулы вероятности разрешенного ИЗ исходить ДЛЯ электродипольного перехода $a \rightarrow a'$, которая учитывает колебательных состояний изменения возможность при электронном переходе $a \rightarrow a'$:

$$W_{aa'} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega_{ZPL}^{(aa')}t) d_{\alpha}^{(aa')*} d_{\beta}^{(aa')*} f_L(n_{cr}) \langle \hat{E}_{\alpha}(t) \hat{E}_{\beta}^+ \rangle \langle A(t) \rangle_{nano} dt \,. \tag{4}$$

В формуле (4) $\Omega_{ZPL}^{(aa')}$ является частотой бесфононного оптического перехода $a \to a'$; $d_{\alpha}^{(aa')}$ есть компоненты дипольного момента перехода;

 $A(t) = \exp[iH_L(a)t/\hbar] \exp[-iH_L(a')t/\hbar], \qquad (5)$

где $H_L(a)$ и $H_L(a')$ есть гамильтонианы решетки в электронных состояниях а и а' соответственно; операция теплового усреднения означает усреднение по начальным колебательным $\langle A(t) \rangle$ состояниям; в фотонном корреляторе $\langle \hat{E}_{a}(t)\hat{E}_{\beta}^{+}\rangle$ усреднение проводится с матрицей плотности фотонной подсистемы. Индекс *папо* в производящей функции Δ -процесса $\langle A(t) \rangle$ означает, что при вычислении этой производящей функции используется гамильтониан решетки наночастицы, а не гамильтониан решетки кристалла. объемного Т.о., производящая функция $\langle A(t) \rangle_{nano}$ учитывает изменения в колебательных состояниях нанокристалла при электронном переходе. Подставляя в (4) коррелятор $\langle \hat{E}_{\alpha}(t)\hat{E}_{\beta}^{+}\rangle$, в котором компоненты \hat{E}_{α} задаются формулой (2), а матрица плотности фотонной подсистемы отвечает вакуумному состоянию (т.е., когда $\langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle = 0$),

212

получим, что для Δ -процессов вероятность спонтанного электродипольного перехода в нанокомпозите, состоящем из наноэллипсоидов, погруженных в диэлектрическую среду, определяется выражением

$$A_{ell}^{ed}(x) = \frac{2\pi}{\hbar V [(1-x) + xg]^2} \sum_{k\sigma} \frac{\omega_k}{\varepsilon_{eff}} \left| \mathbf{d}^{(aa')} [(1-x)\hat{\mathbf{g}} + xg] \boldsymbol{e}_{k\sigma} \right|^2 *$$

$$* \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega_k)t] f_L(n_{cr}) \langle A(t) \rangle_{nano} dt.$$
(6)

Из (6) в континуальном приближении и с учетом дисперсионного $\omega_k = ck/n_{eff}$ находим

$$A_{ell}^{ed}(x) = \frac{4|\mathbf{d}^{(aa')}|^2}{3\hbar c^3} \int_0^\infty b(x,\hat{\gamma},\hat{\mathbf{g}}) n_{eff} f_L(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) \omega^3 d\omega, (7)$$

где

$$b(x,\hat{\gamma},\hat{\mathbf{g}}) = \left[(1-\tilde{o}) + xg \right]^{-2} *$$

$$* \left[(1-x)^{2} \sum_{\alpha=a,b,c} \gamma_{\alpha}^{2} g_{\alpha}^{2} + 2x(1-x)g \sum_{\alpha=a,b,c} \gamma_{\alpha}^{2} g_{\alpha} + x^{2} g^{2} \right], \qquad (8)$$

$$G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \omega)t] \langle A(t) \rangle_{nano} dt, \qquad (9)$$

а n_{eff} определяется формулой (3). В формуле (8) γ_{α} есть направляющие косинусы дипольного момента перехода, записанные в главных осях эллипсоида *a*, *b* и *c*.

Для Δ -процессов выражение (7) является самой общей формулой для вероятности спонтанного электродипольного перехода в рассматриваемом нанокомпозите. При факторе заполнениях *x* равном нулю формула (7) переходит в формулу, найденную нами ранее в работах [1-2].

Для наносфер главные значения тензора ĝ равны

$$g_{\alpha} = 1/[1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}] = \frac{3}{2 + \varepsilon} = g$$
 ($\alpha = a, b, c$), (10)

что значительно упрощает выражение (8) для $b(x, \hat{\gamma}, \hat{\mathbf{g}})$, которое теперь приобретает вид:

$$b(x,\hat{\gamma},\hat{\mathbf{g}}) = \left[\frac{3}{2+\varepsilon - x(\varepsilon - 1)}\right]^2.$$
(11)

Подставляя (11) в формулу (7), находим, что вероятность спонтанного электродипольного перехода в нанокомпозите, состоящем из наносфер, погруженных в диэлектрическую среду, определяется формулой

$$A_{spher}^{ed}(x) = \frac{4\left|\mathbf{d}^{(aa')}\right|^{2}}{3\hbar c^{3}} \int_{0}^{\infty} \left[\frac{3}{2+\varepsilon-x(\varepsilon-1)}\right]^{2} n_{eff} f_{L}(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')}-\omega) \omega^{3} d\omega.$$
(12)

Соответственно, спектр люминесценции ОЦ в нанокомпозите из наноэллипсоидов будет (в общем случае отличных от нуля значений фактора заполнения *x*) определяться формулой

$$w_{ell}^{ed}(\Omega, x) = \frac{4 \left| \mathbf{d}^{(aa')} \right|^2 \Omega^3}{3\hbar c^3} b(x, \hat{\gamma}, \hat{\mathbf{g}}) n_{eff} f_L(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega), \qquad (13)$$

где $w_{ell}^{ed}(\Omega, x)d\Omega$ есть вероятность спонтанного излучения в частотном интервале [Ω , $\Omega + d\Omega$] при произвольном факторе заполнения x.

Подставляя в (13) выражение (11) для $b(x, \hat{\gamma}, \hat{\mathbf{g}})$, находим, что спектр люминесценции ОЦ в нанокомпозите из наносфер определяется формулой w^{ed} (Q x) =

$$= \frac{4 \left| \mathbf{d}^{(aa')} \right|^{2} \Omega^{3}}{3 \hbar c^{3}} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon - x(\varepsilon - 1)} \right]^{2} n_{eff} f_{L}(n_{cr}) G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega).$$
(14)

Для М-процессов формула для вероятности спонтанного электродипольного излучения в частотном интервале [Ω , $\Omega + d\Omega$] объемного кристалла модифицируется в нанокомпозите из наноэллипсоидов к формуле

$$w_{ell}^{ed}(\Omega, x) = \frac{2e^2 n_{eff} f_L(n_{cr})}{3\pi\hbar c^3} \Omega^3 b(x, \hat{\gamma}, \hat{\mathbf{g}}) *$$

$$* \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL} - \Omega)t] \sum_q \langle d_q(Q, t) d_q^*(Q, 0) \rangle_{nano} dt, \qquad (15)$$

где $\langle d_q(t,Q)d_{q'}^*(Q,0)\rangle$ есть производящая функции М-процесса [15], а индекс *папо* означает, что при вычислении этой производящей функции используется гамильтониан решетки наночастицы, а не гамильтониан решетки объемного кристалла.

Подставляя сюда выражение (11) для $b(x, \hat{\gamma}, \hat{\mathbf{g}})$, получим для нанокомпозита из сферических частиц

$$w_{spher}^{ed}(\Omega, x) = \frac{2e^2 n_{cr} f_L(n_{cr}) \Omega^3}{3\pi \hbar c^3} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon - x(\varepsilon - 1)} \right]^2 *$$

$$* \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL} - \Omega)t] \sum_{q} \langle d_q(Q, t) d_q^*(Q, 0) \rangle_{nano} dt.$$
(16)

В формулах (13)-(16) для показателей преломления n_{cr} и n_{med} (и, соответственно, для величины $\varepsilon = (n_{cr}/n_{med})^2$) берутся значения на частоте Ω .

Как отмечалось в ряде работ [17-20] спектры примесных РЗ ионов и ионов переходных металлов в нанокристаллах с размерами более, чем несколько нанометров, в общем мало отличаются от таковых в объемных кристаллах того же состава и структуры. Исключением являются спектры ионов, лежащие V поверхности [19]. Другим существенным отличием является неоднородное уширение спектральных большее линий В нанокристаллах [17]. Конечно, здесь речь идет не об абсолютных значениях интенсивностей, трудно измеряемых на практике, а о форме спектра. Для Д-процессов и М-процессов это означает соответственно, что спектральные плотности $G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega)$ и $\int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\Omega_{ZPL} - \Omega)t] \sum_{q} \langle d_q(t,Q) d_{q'}^*(Q,0) \rangle_{nano} dt$ В целом мало

отличаются от таковых в объемном кристалле. Следовательно, различие абсолютных значений интенсивности люминесценции в нанокристаллах и в объемных кристаллах определяется в основном, как показывают формулы (13)-(16), фактором

 $\frac{n_{med}}{n_{cr}} \sum_{\alpha} \left[\frac{\gamma_{\alpha}}{1 + (\varepsilon - 1)N_{\alpha}} \right]^{2}$ для эллипсоидальных нанокристаллов и фактором $\frac{n_{med}}{n_{cr}} \left[\frac{3}{2 + \varepsilon} \right]^{2}$ для сферических частиц.

Однако, существует ряд эффектов [17, 21], связанных с модификацией колебательных спектров нанокристаллов: ограничение снизу частот акустических ветвей колебаний, дискретность фононных мод и появление размерно-квантованных частот, отвечающих акустическим резонансам наночастицы. Эти эффекты существенно меняют плотность колебательных состояний в низкочастотной области акустических мод.

Очевидно, что на частотах Ω , для которых разность $\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega$ попадает в этот низкочастотный диапазон, спектральные плотности $G_{nano}^{(aa')}(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega)$ для Δ -процессов и спектральные плотности $\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[i(\Omega_{ZPL}^{(aa')} - \Omega)t\right] \sum_{q} \langle d_{q}(t,Q)d_{q'}^{*}(Q,0) \rangle_{nano} dt$ для М-

процессов должны заметно отличаться от соответствующих спектральных плотностей в объемном кристалле. В соответствии с формулами (13)-(16) это приведет к появлению новых линий в спектре ЭКП на этих частотах.

Заключение.

Впервые выведены формулы для излучательных активированных наноэллипсоидов характеристик В диэлектрической среде с учетом эффектов ЭФВ и при произвольном факторе заполнения х. Из вида полученных формул ((7) и (12)) следует, что в случае ОЦ с широкой и интенсивной полосой люминесценции (ОЦ с промежуточной и электрон-фононной связью) появляются сильной дополнительные факторы, влияющие на скорость спонтанного распада:

а) изменение показателей преломления среды и наночастиц в пределах полосы люминесценции и

b) изменения электрон-фононной связи и колебательного спектра в наночастице, обусловленные её размерной ограниченностью.
В ОЦ со слабой электрон-фононной связью этими дополнительными факторами можно пренебречь с точностью порядка отклонения фактора Дебая-Валлера от единицы.

Работа поддержана РФФИ (проект 11-02-91152-ГФЕН_а) и CRDF (проект RUP2-1517-MO-06).

Литература.

- К.К. 1. Пухов. Теория излучательных переходов В нанокристаллах. Материалы XVI активированных Всероссийской конференции «Оптика спектроскопия И конденсированных сред», Краснодар, 3-9 октября 2010, с. 95-106.
- 2. K. K. Pukhov, T.T. Basiev // Optical Materials **32**, 1664 (2010).
- 3. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
- 4. C.F. Bohren and D.R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. New York: Wiley, 1998.
- К.К. Пухов, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский // Письма в ЖЭТФ 88, 14 (2008).
- 6. Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский, К.К. Пухов // Рос. нанотехнологии **3**, 66 (2008).
- К.К. Пухов. Спонтанное излучение оптических центров в диэлектрических наночастицах (теория). Материалы XIV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 5-11 октября 2008, с. 43 -46.
- 8. K. K. Pukhov // J. of Rare Earths 27, 637 (2009).
- 9. К.К. Пухов. Излучательные переходы в нанокристаллах. Материалы XV Всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 20-26 сентября 2009, с. 194-198.
- 10. H. Chew // Phys. Rev. A 38, 3410 (1988).
- 11. E. Yablonovitch, T.J. Gmitter, R. Bhat // Phys. Rev. Let. **61**, 2546 (1988).
- 12. R.S. Meltzer, S.P. Feofilov, B. Tissue and H.B. Yuan // Phys. Rev. B 60, R14012 (1999).

- 13. К.К. Пухов, Т.Т. Басиев, Ю.В. Орловский // Оптика и спектроскопия, 111, 415 (2011).
- 14. T. Miyakawa. *Luminescence of Crystals, Molecules and Solutions*. New York: Plenum Press, 1973.
- 15. K.K. Pukhov, T.T. Basiev, J. Heber, S. Mirov, F. Auzel // J. Lumin. 83/84, 171(1999).
- 16. J.H. Van Vleck // J. Phys. Chem. 41, 67 (1937).
- 17. С.П. Феофилов // ФТТ 44,1348 (2002).
- 18. O. Lehmann, K. Kömpe, M. Haase // J. Am. Chem. Soc. 126, 14935 (2004).
- 19. V. Sudarsan, F. C. J. M van Veggel, R. A. Herring, M. Raudsepp // J. Mater. Chem. 15, 1332 (2005).
- 20. G. Mialon, S. Türkcan, A. Alexandrou, T. Gacoin, and J.-P. Boilot // J. Phys. Chem. C 113, 18699 (2009).
- 21. Строшио М., Дутта М.. *Фононы в наноструктурах*. М.: Физматлит, 2006.

OPTICAL SPECTRA OF QUANTUM LIQUIDS 3HE AND 4HE DOPED BY SMALL MOLECULES

V. Hizhnyakov

Institute of Physics, University of Tartu, Tartu, Estonia. hizh@fi.tartu.ee

At low temperatures (T < 1K) the superfluid liquid ⁴He and the Fermi liquid ³He can be obtained in the form of small droplets which in turn can be doped by single molecules. The spectroscopy of molecules in these droplets is now well established giving detailed information about excitations in these systems. Vibronic interaction in ³He droplets has a unique feature, - in addition to cooperative excitations (phonons), here the optical electron(s) interact also with the quasi-particles in the Fermi see, resulting in the creation of particle-hole excitations at the electronic transition. As compared to phonons, the DOS of these excitations is highly enhanced in the low energy limit. Our consideration shows that this enhancement plays a crucial role in determining the optical spectrum in the zero-phonon line (ZPL) region. Namely ZPL gets finite width already at zero temperature and strongly asymmetric shape; the dip between ZPL and the sideband disappears. This explains the difference in spectra observed for glyoxal molecule in 3 He and 4 He droplets [1].

Unlikely other molecules, small alkali molecules are bound at the surface of droplet ⁴He forming systems with possibly one of the weakest interatomic interactions in nature. In Na₂ an optical transition between triplet states determines a spectacular contraction of the molecule, with a sudden weakening of the molecule-surface interaction. It is found that in this rather special case the spectral functions can be derived analytically, and that the zero-point energy of nearest He atoms released in this process yields a peculiar asymmetric triangular shape of the surface-phonon sideband of the vibronic lines [2], with suppression of the zero-phonon line. The results are in good agreement with experiment [3].

References

- 1. N. Poerter et al, Europhys. Lett 88 (2009) 26007.
- 2. V. Hizhnyakov, I. Tehver, G. Benedek, EPJ 70 (4) (2009) 507.
- 3. F. Stienkemeier et al, J. Chem. Phys. 102 (1995) 615.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ И СТРУКТУРЫНХ ОСОБЕННОСТЕЙ Nd_xGd_{1-x}Cr₃(BO₃)₄ ОПИТЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Болдырев К. Н., Попова М.Н.

Учреждение Российской Академии Наук Институт спектроскопии РАН, 142190, ул.Физическая, 5, Троицк, Московская область kn.boldyrev@gmail.com

Редкоземельные (РЗ) бораты с общей формулой RM₃(BO₃)₄ (R = Y, La-Lu; M = Al, Ga, Fe, Cr, Sc) имеют структуру типа хантита (пространственная группа R32, а также политипные модификации С2/с и С2), характерной особенностью которой является наличие спиральных цепочек – М – О – М – вдоль выделенного кристаллографического направления. Проведенные ранее исследования показали, что в кристаллах РЗ ферроборатов наблюдается антиферромагнитное упорядочение $RFe_3(BO_3)_4$ подсистемы железа при температурах около 40 К. Кроме того, в некоторых соединениях ферроборатов был обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект и установлено, что данные соединения относятся к классу мультиферроиков.





В то же время, свойства боратов **P3** другим С магнитным ионом $M = Cr^{3+}$ до настоящего времени были мало изучены. Известна работа, посвященная комплексному исследованию кристаллов NdCr₃(BO₃)₄ [1], а спектроскопическому также исследованию кристаллов NdCr₃(BO₃)₄ и $SmCr_3(BO_3)_4$ [2].

В настоящей работе при помощи оптической спектроскопии высокого

разрешения был исследован ряд твердых растворов гадолиний-

неодимовых хромовых боратов Nd_xGd_{1-x}Cr₃(BO₃)₄, где значения х варьировались от 0.01 до 1. Образцы были выращены методом спонтанной кристаллизации из растворов в расплавах, где в качестве растворителя использовался тримолибдат калия.

Из анализа спектров поглощения (см. Рис. 1) было обнаружено изменение структуры при увеличении концентрации Gd. Так, при x<0.6 преобладает структура R32, при больших же значениях преобладает структура C2/с. Структура твердых растворов гадолиний-неодимовых хромовых боратов также была подтверждения рентгено-фазовым анализом. Кроме того, в неодимовом хромовом борате наблюдалось наличие двух неэквивалентных позиций для Nd³⁺. Это можно объяснить в терминах OD («ordering-disordering»), т.е. наличием в одном кристалле фаз со структурой C2\с и R32.



Рис.2 Расщепление спектральных линий перехода ${}^{4}I_{9/2} \rightarrow {}^{4}F_{3/2}$ в ионе Nd³⁺ в результате магнитного фазового перехода.

По спектрам Nd^{3+} поглощения иона установлено, все ЧТО изученные соединения испытывают магнитный фазовый переход ниже 9К 2). Рис. (см. При ЭТОМ температура магнитного упорядочения в NdCr₃(BO₃)₄ составляет 8.2К, уменьшаясь ДО 7.2 К в $Nd_{0.01}Gd_{0.99}Cr_{3}(BO_{3})_{4}$. Более сравнении низкая В С ферроборатами температура упорядочения магнитного

указывает на более слабое межцепочечное взаимодействие в Кроме хрома. того, установлена подсистеме величина расщепления основного энергетического состояния Nd³⁺. Данное результате воздействия расщепление возникает В внутрикристаллического магнитного поля на Крамерсовские уровни иона неодима, двукратно вырожденные в отсутствие $Nd_{0.01}Gd_{0.99}Cr_{3}(BO_{3})_{4}$ Для величина поля. магнитного расщепления составила $\Delta_{\rm I} \approx 7.0$ см⁻¹, в то время как для NdCr₃(BO₃)₄ величины расщепления составляли $\Delta_{I} \approx 4.2 \text{ см}^{-1}$ (для центра Nd³⁺ в структуре R32) и $\Delta_{I'} \approx 3.1 \text{ см}^{-1}$ (для центра Nd³⁺ в структуре C2\c). Различные величины расщепления указывают на различие во внутрикристаллических магнитных полях, и могут указывать на различную ориентацию магнитных моментов хрома в исследуемых соединениях.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России», грантами РФФИ (№10-02-01071) и РАН (по программам фундаментальных исследований).

Литература

- 1. E.A. Popova, N.I. Leonyuk, M.N. Popova, E.P. Chukalina, K.N. Boldyrev, N. Tristan, Phys. Rev. B 76, 054446 (2007).
- 2. К.Н. Болдырев, Е.П. Чукалина, Н.И. Леонюк, ФТТ 50, 1617 (2008).
- N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, Progr. Cryst. Growth Charact. 31, 179 (1995)

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯЯ РОДАМИНА 6Ж НА НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА, АДСОРБИРОВАННЫХ НА СИЛИКАГЕЛЕ

В.В.Брюханов, <u>Н.С.Тихомирова</u>, В.А. Слежкин

ФГОУ ВПО «Калининградский государственный mexнический университет», vslezhkin@mail.ru

Введение. Наночастицы серебра обладают уникальными оптическими свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом [1], и каталитической активностью. Особый интерес представляет исследование оптических свойств кластеров и наночастиц в зависимости от их формы, размеров, состава и окружения. Это накладывает жесткие требования к методам получения и последующей их стабилизации. Пористые среды и материалы исследуются в разных областях науки и техники [2-5].

В настоящей работе были поставлены задачи: исследовать влияние условий получения гидрозоля серебра на размер наночастиц; оптическими методами исследовать свойства наночастиц серебра и их изменение в процессе старения и адсорбции на пористом кремнеземе; изучить перенос энергии с электромагнитной волны, распространяющейся в серебряных частицах, на электронные состояния молекул родамина 6Ж (Р6Ж).

эксперимента. Методика Синтез гидрозоля серебра нитрата серебра методом восстановления осуществляли восстановителем (он же стабилизатор) - цитратом натрия. В 250 мл дистиллированной воды растворяли 22,5 мг AgNO₃. Раствор доводили до кипения при интенсивном перемешивании, после чего быстро по каплям добавляли 4,5 мл водного раствора цитрата натрия с концентрацией 1%, что соответствовало соотношению $AgNO_3/Na_3C_6H_5O_7H_2O_7$ молярному равному 1:0,659. Сразу после смешения реагентов раствор принимал желто-зеленую окраску. Поскольку частицы серебра получали при некотором избытке восстановителя, то можно считать, что

все исходное серебро восстанавливается до металлического Спектры гидрозолей серебра состояния. поглощения спектрофотометре СФ-2000. Методом регистрировали на фотонной корреляционной спектроскопии были определены средние размеры и коэффициенты диффузии частиц серебра. В работе использовали кремнезем - силикагель С-80 с удельной площадью поверхности 80 м²/г, диаметром пор 40 нм, размером фракций 0,2 - 0,35 мм. В качестве молекулярного зонда R кремнеземе использовали краситель Р6Ж. Адсорбцию серебра из гидрозоля на поверхность силикагеля осуществляли при 20^{°O}C в течение 24 ч. Затем силикагель окрашивали в водном растворе Р6Ж с концентрацией 1.10⁻⁵ моль/л.

Результаты эксперимента. Спектры плазморезонансного поглощения гидрозоля серебра при pH=7,0 и двукратного разбавления представлены на рис.1.



Рисунок 1. Спектры плазморезонансного поглощения гидрозоля серебра при старении; после двукратного разбавления, pH=7,0

На спектре, снятом снятом через 1 ч после синтеза, имеется интенсивный пик плазмонного поглощения наночастиц серебра на 425,9 нм с оптической плотностью 1,94. В процессе старения,

в частности, через 14 сут уменьшается оптическая плотность до 1,85, вследствие некоторого оседания частиц, и смещение пика плазмонного резонанса в область больших длин волн, который соответствовал 432,5 нм. Размеры частиц серебра за этот период увеличились с 32 до 34 нм, коэффициент диффузии составил синтезированного $0.9570 \cdot 10^{-7}$ $c M^2/c$ Устойчивость золя цитрат-ионами, адсорбированными обеспечивается на поверхности частиц серебра, которые в результате оказываются заряженными отрицательно.

Исследование гидрозоля после частичной адсорбции частиц на поверхности силикагеля С-80 серебра в течение 24 ч позволило зафиксировать на спектральной кривой две полосы поглощения - при 265 и 430,9 нм (рис. 2). Наличие полосы поглощения в области 265 нм указывает на присутствие малоатомных серебряных кластеров. Следует отметить, что число этих кластеров увеличилось после адсорбции на силикагеле. Об этом свидетельствует ярко выраженный пик резонанса. До адсорбции наблюдался лишь перегиб кривой поглощения на этой же длине волны. Кроме того, ход графика свидетельствует о том, что коэффициент поглощения уменьшился, подтверждая тем самым, что на поверхности силикагеля произошла адсорбция частиц серебра. Следовательно, приведенные данные указывают на присутствие в растворе как индивидуальных металлических частиц серебра малого размера, так и их агрегатов. На рис. 3. представлены спектры флуоресценции родамина 6Ж силикагеле С-80 с как с адсорбированными наночастицами серебра при различных длинах вол возбуждения, так и без серебра. Особенностью спектров является то, что при наличии на поверхности силикагеля частиц серебра происходит усиление флуоресценции. Причем наибольшее усиление происходит на длинах волн 337 и 450 нм (рис. 4).

Таким образом, синтезированный коллоидный раствор наночастиц серебра в воде, обладающий устойчивостью, позволяет наблюдать плазмонный резонанс, т.е. возникновение специфической полосы поглощения раствора обусловленной малостью размера частиц на двух длинах волн - 265 и 430,9 нм. Наличие на поверхности пористого силикагеля наночастиц серебра приводит к усилению флуоресценции родамина 6Ж.



Рисунок 2. Спектр плазморезонансного поглощения гидрозоля серебра при pH=7,0 после адсорбции в течение 24 ч частиц серебра на силикагеле C-80, λ₁=265 D₁=1,25, λ₂=430,9 D₂=1,734



Рис. 3. Спектры флуоресценции родамина 6Ж на силикагеле С-80 при различных длинах вол возбуждения: четные номера соответствуют поверхности силикагеля с частицами серебра, нечетные - без частиц серебра

Рис. 4. Изменение интенсивности флуоресцуниии родамина 6Ж на силикагеле С-80 в результате адсорбции наночастиц серебра в зависимости от длины волны возбуждения.



Литература

- 1. Сальседо К.А. Адсорбция из растворов на поверхности частиц серебра/ К.А.Сальседо, В.В.Цветков, В.Д.Ягодовский //Журнал физической химии. 1989. Т.LXIII. №12. С. 3295-3299.
- Durr M. Adsorption -/desorption-limited diffusion of porphyrin molecules in nano-porous TiO₂ networks / M. Durr, M. Obermaier, A. Yasuda, G. Nelles // Chem. Phys. Lett. 2009. 467. № 4, P.358-360.
- 3. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ /Г.К.Боресков. М.: Наука.-1988.
- Теоретическое 4. Клименко B.A. И экспериментальное сорбируемого диффузии исследование газа через В.А.Клименко, С.А.Муленко, фильтр/ мелкопористый В.С.Овечко // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. В.10. C.106-109.
- 5. Андреев В.В. Исследование физико-химических параметров неактивных зон пористой гранулы катализатора /В.В.Андреев, В.И.Грицай, Ю.И.Прилуцкий //Reports of National Academy of Scienses of Ukraine 2007. № 6. С.61-69.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ КВАНТОВОЙ ПРОВОЛОКИ

А.А. Васильченко, Е.Н. Тумаев², Д.А. Ермохин, Л.П. Осипенко

¹ Кубанский государственный технологический университет, 350072, Россия, г. Краснодар, ул. Московская, 2, тел. 8(909)451-06-78, e-mail: a_vas2002@mail.ru ²Кубанский государственный университет, 3500040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, e-mail: tumayev@phys.kubsu.ru

В настоящее время большой интерес вызывают одномерные квантовые проволоки, свойства которых исследованы меньше, чем свойства квантовых ям и двумерных квантовых точек. В таких системах при низких плотностях электронов возникают новые явления, как вигнеровская кристаллизация, спонтанная поляризация электронов в нулевом магнитном поле.

Рассмотрим одиночный квазиодномерный слой носителей (электронов или дырок). В направлении оси z электронная плотность имеет вид дельта-функции Дирака, вдоль оси x движение носителей квантуется, а вдоль оси y электроны движутся свободно. Внутри квантовой проволоки электроны удерживаются положительно-заряженным фоном с двумерной плотностью n_+ (n_+ отлична от нуля при $|x| \le a/2$).

Согласно теории функционала плотности полная энергия многоэлектронной системы есть однозначный функционал плотности электронов n(r):

$$E[n] = T[n] + \frac{1}{2} \int V_{H}(x) [n(x) - n_{+}] dx + E_{xc}[n], \quad (1)$$

где T[n] -кинетическая энергия невзаимодействующих электронов, E_{xc} [n] - обменно-корреляционная энергия. Второй член в выражении (1) есть кулоновская энергия электронов.

Далее используем атомную систему единиц, в которой энергия выражается в единицах $Ry = \frac{e^2}{2ka_B}$, а длина в боровских

радиусах $a_B = \frac{k\hbar^2}{m_e e^2}$, m_e - эффективная масса электрона, k -

диэлектрическая проницаемость.

Из выражения (1) получаем уравнение Шредингера

$$-\frac{d^2\psi_i}{dx^2} + V_{eff}(x)\psi_i = E_i\psi_i(x), \qquad (2)$$

где

$$V_{eff}(x) = V_{H}(x) + V_{xc}(x),$$
 (3)

$$V_{H}(x) = 4 \int_{-\infty}^{\infty} (n_{+} - n(x_{1})) ln |x - x_{1}| dx_{1}, \qquad (4)$$

$$V_{xc}(z) = \frac{d(\varepsilon_{xc}(n) \ n)}{dn}.$$
 (5)

Как правило корреляционной энергией можно пренебречь и в вычислениях учитывается только обменная энергия

$$\varepsilon_{x}(n) = -16n^{1/2} / 3\pi^{1/2} g_{s}^{1/2}, \qquad (6)$$

где g_s – спиновый фактор.

В дальнейшем считаем, что только нижний уровень энергии заселен, тогда электронная плотность задается выражением:

$$n(x) = N_e \psi_0^2(x) . (7)$$

Нами разработан и реализован на ЭВМ эффективный алгоритм численного решения уравнения Шредингера из системы уравнений



Рис. 1. Профиль волновой функции и потенциалов электронов (*a*=6, *n*₊=0,06).

Кона-Шэма (2)-(7). Нелинейная система уравнений Кона-Шэма решалась численно. Вначале задавалась волновая функция, затем находился эффективный потенциал $V_{eff}(x)$. В качестве начального волновой функции нами использовались приближения для функции (c различные волновые ОДНИМ. ДВУМЯ тремя И конечный максимумами). Во всех трех случаях результат получался один и тот же.



Рис. 2. Профиль волновой функции и потенциалов электронов (*a*=6, *n*₊=0,1).

численного решения уравнений Кона-Шэма Результаты приведены на рисунках 1 и 2. Видно, что при низкой плотности электронов кулоновский потенциал V_h дает значительно меньший эффективный вклад В потенциал V_{eff} чем обменнокоррелляционный V_{xc}. В этом случае ожидалось, что плотность электронов будет иметь форму волны зарядовой плотности. Однако, проведенные расчеты для широкой области a и $n_+ > 0,001$ показали, что при низких плотностях заселен только один уровень энергии и плотность электронов имеет один максимум. Таким образом, при $n_+ > 0,001$ проведенные вычисления не привели к результату типа волны зарядовой плотности.

ДВУМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЕ СЛОИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

А.А. Васильченко, А.В. Бунякин.

Кубанский государственный технологический университет, 350072, Россия, г Краснодар, ул. Московская, 2, тел. 8(909)451-06-78, e-mail: a_vas2002@mail.ru

Двумерные электронно-дырочные системы давно вызывают повышенный интерес [1,2]. В этих системах возможно возникновение таких физических явлений, как бозе-конденсация, вигнеровская кристаллизация, сверхпроводимость, кулоновское увлечение.

В настоящей работе вычисляется полная энергия пространственно разделенных e-h слоев с конечным числом электронно-дырочных пар N в поперечном магнитном поле. Чтобы вычислить полную энергию электронно-дырочной системы воспользуемся теорией функционала плотности. Для двухкомпонентной системы (электроны и дырки) полная энергия запишется как

 $E_t[n_e, n_h] = T_e[n_e] + T_h[n_h] + E_c[n_e, n_h] + E_{xc}[n_e, n_h], \qquad (1)$

где T_e , T_h - кинетическая энергия носителей, E_c электростатическая энергия, E_{xc} - обменно-корреляционная энергия, n_e и n_h – плотности электронов и дырок.

Отметим, что при небольшом количестве частиц в выражении (1) необходимо исключать самодействие частиц. Исключение самодействия частиц приводит к хорошему согласию с точными результатами для квантовых точек с небольшим числом электронов.

Варьируя выражение (1) по плотностям *n_e* и *n_h*, получим уравнения Кона-Шэма:

$$\begin{bmatrix} -\frac{\mu}{m_e} \frac{1}{r_e} \frac{\partial}{\partial r_e} \left(r_e \frac{\partial}{\partial r_e} \right) + \frac{\mu}{m_e} \frac{k_e^2}{r_e^2} + \frac{\mu}{m_e} \frac{k_e}{L^2} + \frac{\mu}{m_e} \frac{r_e^2}{4L^4} + V_{eff,e}(r_e) \end{bmatrix} \psi_{e,k}(r_e) = E_{e,k} \psi_{,k}(r_e)$$
$$\begin{bmatrix} -\frac{\mu}{m_h} \frac{1}{r_h} \frac{\partial}{\partial r_h} \left(r_h \frac{\partial}{\partial r_h} \right) + \frac{\mu}{m_h} \frac{k_h^2}{r_e^2} + \frac{\mu}{m_h} \frac{k_h}{L^2} + \frac{\mu}{m_h} \frac{r_h^2}{4L^4} + V_{eff,e}(r_h) \end{bmatrix} \psi_{h,k}(r_e) = E_{h,k} \psi_{,kh}(r_h)$$

Здесь и далее используется экситонная система единиц: энергия

измеряется в единицах $Ry_{ex} = e^2 / 2\varepsilon a_{ex}$, а длина в единицах $a_{ex} = \varepsilon \hbar^2 / \mu e^2$, где $k_e (k_h)$ – угловой момент электрона (дырки),

$$\begin{split} m_{e} & (m_{h}) - \text{ масса электрона (дырки), } L - \text{ магнитная длина,} \\ \mu &= m_{e}m_{h} / (m_{e} + m_{h}), \\ V_{eff,e}(r) &= -V_{h}(r,d) + V_{e}(r,0) + V_{xc,e}(r), \\ V_{eff,h}(r) &= -V_{e}(r,d) + V_{h}(r,0) + V_{xc,h}(r), \\ V_{e}(r,d) &= 2 \int \frac{n_{e}(r')dr'}{\sqrt{|r - r'|^{2} + d^{2}}}, \\ n_{e}(r) &= \sum_{k} \psi_{e,k}^{2}, \\ n_{h}(r) &= \sum_{k} \psi_{h,k}^{2}, \\ d &= -\frac{1}{\sqrt{|r - r'|^{2} + d^{2}}}, \end{split}$$

расстояние между электронной и дырочной квантовыми ямами.



Рис. 1. Профиль плотности электронов и дырок (*B*=8 Тл, *N*=4, m_e =0,067, m_h =2 m_e)

Считаем, что все электроны и дырки являются спинполяризованными. Для пространственно разделенных *e-h* слоев электронно-дырочными корреляциями можно пренебречь, тогда $E_{xc} = \int \varepsilon_{x,e} n_e(r) dr + \int \varepsilon_{x,h} n_h(r) dr$, где $\varepsilon_{x,e} = \alpha n_e$, $\varepsilon_{x,h} = \alpha n_h$, $\alpha = \pi \sqrt{2\pi L}$

Уравнения Кона-Шэма решались численно для различных величин N и d. На рис. 1 приведены плотности электронов и дырок в случае неравных масс m_e и m_h . Видно, что с увеличением d плотность носителей уменьшается и имеет более протяженное

состояние. Это связано с уменьшением кулоновского взаимодействия между электронами и дырками. Отметим, что профили плотностей имеют форму колец, несмотря на то, что состояния с нулевыми угловыми моментами заняты.



Рис. 2. Зависимость энергии электронно-дырочной пары от расстояния между квантовыми слоями (*B*=8 Тл, *m*_e=0,067, *m*_h=*m*_e)



Рис. 3. Зависимость энергии электронно-дырочной пары от расстояния между квантовыми слоями (*B*=8 Тл, *m_e*=0,067, *m_h*=2*m_e*)

На рис. 2 и 3 представлены результаты вычислений энергии

на одну электронно-дырочную пару $E_{eh}=E_t/N$ для N от 1 до 5. При N>5 значение E_{eh} слабо зависит от N при d<0,5, однако E_{eh} при d=0 с увеличением N уменьшается (вычисления проводились до N=10). Таким образом, прямые e-h комплексы могут содержать большое число электронно-дырочных пар. С увеличением d происходит уменьшение N в электронно-дырочном комплексе и при больших d энергетически выгодным будет состояние с двумерным экситоном. Последнее состояние будет основным при d>0,8 для $m_h=m_e$ (рис. 2) и d>1,2 для $m_h=2m_e$ (рис. 3). Следует ожидать, что с уменьшением отношения m_e/m_h область стабильности e-h комплекса с N>1 увеличивается.

Работа выполнена при поддержке РФФИ и администрации Краснодарского края (проект № 09-02-96508)

Литература

- 1. П.Д. Алтухов, А.В. Иванов, Ю.Н. Ломасов, А.А. Рогачев, Письма в ЖЭТФ 38, 5 (1983)
- 2. P.C. Hohenberg, Phys. Rev. 158, 383 (1967)

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ АКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕКОЙ СИНГОНИИ И СТЕРЕОАТОМНЫЙ АНАЛИЗ ИХ СТРУКТУРЫ

Исаев В.А., Клименко В.А.

Кубанский государственный университет 350040, Россия, г.Краснодар, Ставропольская, 157, тел. 8(918)1323379, e-mail: vlisaev@ramler.ru

Большое значение для развития квантовой электроники и ее многочисленных ответвлений имеет поиск И детальное исследование новых перспективных материалов, обладающих совокупностью оптических, спектральнозаданных люминесцентных и физико-химических свойств, позволяющих, с одной стороны, значительно улучшить параметры существующих устройств, а с другой – создать элементы принципиально нового типа. Получение материалов с необходимыми свойствами фазовых диаграмм, разработку способов требует изучения синтеза и роста, исследования различных свойств, что приводит к значительным финансовым и временным затратам. Поэтому принципиальное значение приобретают работы, направленные на разработку методов прогнозирования материалов с необходимым набором свойств.

Применение кристаллохимического подхода, основанного на установлении связи состав-структура-свойство, позволяет сократить путь от соединения к материалу, пригодному для изготовления оптических элементов приборов и устройств. Анализ распределения электронной плотности вокруг атомов показывает, что области пространства, отвечающие в структуре кристаллов отдельным атомам, напоминают многогранники. Приближением, которое позволяет установить форму этих многогранников, является метод полиэдров Вороного-Дирихле. Характеристики полиэдров Вороного-Дирихле в сочетании с методом пересекающихся сфер позволяют расширить область применения кристаллохимического подхода ДЛЯ выявления закономерностей состав-структура-свойство.

данной работе определялась B зависимость между структурными и оптическими свойствами гранатов. Для этого был проведен обзор работ по исследованию оптических свойств активированных кристаллов. При этом количество найденных статей было невелико, что позволило провести исследование для небольшого числа соединений. Стереоатомный анализ данных соединений был проведен с использованием программного комплекса TOPOS [1]. Для некоторых твердых растворов значения параметров Вороного-Дирихле были получены путем учетом линейной аппроксимации зависимости С между параметрами полиэдров и концентрацией активаторов.

Результаты исследований для соединений, активированных Er, представлены в таблице 1.

Формула соединения	Замещаемый атом	V _{ПВД} , Å ³	$S_{\Pi B \mathcal{A}}, {\mathrm{A}^2}$	<i>G</i> ₃ , отн. ед.	$\Omega_{2}, \ 10^{-20} \ \mathrm{cm}^{2}$	$\Omega_{4}, \ 10^{-20} \ \mathrm{cm}^{2}$	$\Omega_{6}, \ 10^{-20} \ \mathrm{cm}^{2}$
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Er 1.2%[2]	Y	11.4307	28.8913	0.08180957	0.74	0.33	1.02
Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ Er 1%	Lu	10.7670	27.7529	0.08172080	0.46	1.06	0.72
Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ Er 1.2%[2]	Y	11.6299	29.2227	0.08168204	0.63	0.49	0.63
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ Er 1%	Gd	12.0922	29.9870	0.08168695	0.70	0.37	0.86
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂ Er 1.2%[2]	Y	11.4967	28.9981	0.08173917	0.92	0.48	0.87
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Er 0.52%	Y	11.4337	28.8960	0.08181088	1.12	1.52	1.33
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Er 0.3%	Y	11.4351	28.8990	0.08181075	1.85	2.22	1.63
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂ Er 30%[3]	Y	11.3139	28.6940	0.08170650	0.23	0.86	0.37

Таблица 1. Параметры интенсивности и параметры полиэдров Вороного-Дирихле для соединений, активированных Er

Для соединений $Y_3Al_5O_{12}$: Er 1.2%, $Y_3Ga_5O_{12}$: Er 1.2% и $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$: Er 1.2% была обнаружена зависимость параметра Ω_4 от объема полиэдра Вороного-Дирихле. Данная зависимость представлена на рисунке 1.

Были исследованы спектры поглощения следующих

соединений: Y₃Al₅O₁₂: Er 1.2%, Y₃Sc₂Ga₃O₁₂: Er 1.2%, Gd₃Ga₅O₁₂: Er 1.2% [2].

Для данных соединений был проведен стереоатомный анализ с использованием программного комплекса TOPOS. Результаты приведены в таблице 2.



Рис. 1. Зависимость параметров интенсивности от параметров полиэдра Вороного-Дирихле для гранатов, активированных Er.

Таолица 2. Данные стереоатомного анализа для активированных гранато.	Таблица 2. Данные	стереоатомного	анализа для	активированн	ых гранатов
----------------------------------------------------------------------	-------------------	----------------	-------------	--------------	-------------

Формула соединения	Замещаемый атом	$V_{\Pi B \mathcal{A}}, \mathrm{\AA}^3$	$S_{\Pi B \mathcal{A}}, \mathrm{\AA}^2$	<i>G</i> ₃ , отн. ед.
Y ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂ Er 1.2%	Y	11.5004	29.0077	0.081740646
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ Er 1.2%	Gd	12.0974	29.9957	0.081687151
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ Er 1.2%	Y	11.4344	28.8977	0.081079491

Из спектров поглощения соединений $Y_3Sc_2Ga_3O_{12}$: Er 1.2%, $Gd_3Ga_5O_{12}$: Er 1.2%, $Y_3Al_5O_{12}$:Er 1.2% были получены значения сил осцилляторов, вероятностей переходов и радиационных времен жизни. Результаты исследований представлены в таблицах 3, 4 и 5 соответственно.

Радиационное время жизни уровня ${}^{4}I_{15/2}$ для кристалла $Y_{3}Sc_{2}Ga_{3}O_{12}$: Er 1.2% составляет 388 мкс.

Радиационное время жизни уровня ${}^{4}I_{15/2}$ для кристалла $Gd_{3}Ga_{5}O_{12}$: Er 1.2% составляет 466 мкс.

	1	1 5 2	5 12
Возбужденные состояния	λ, нм	<i>f</i> ·10 ⁻⁶ , отн.ед.	A, c^{-1}
${}^{4}I_{13/2}$	1513	0.0107142	30.3219
${}^{4}I_{11/2}$	971	0.0024305	14.3148
${}^{4}I_{9/2}$	800	0.0017426	12.5998
${}^{4}F_{9/2}$	658	0.0107949	115.3756
${}^{4}S_{3/2}$	542	0.0018217	11.4785
${}^{2}\mathrm{H}_{11/2}$	523	0.0156288	317.2857
${}^{4}F_{7/2}$	491	0.0125994	193.4746
${}^{4}F_{5/2}$	453	0.0038056	51.4902
${}^{4}F_{3/2}$	444	0.0018917	17.9996
$^{2}\text{H}_{9/2}$	408	0.0044257	123.0293
${}^{4}G_{11/2}$	380	0.0438503	1686.2955

Таблица 3. Спектральные свойства кристалла Y₃Sc₂Ga₃O₁₂:Er 1.2%

Таблица 4. Спектральные свойства кристалла Gd₃Ga₅O₁₂: Er 1.2%

Возбужденные	λим	f·10 ⁻⁶ отн ел	$4 c^{-1}$
состояния	<i>N</i> , IIM	ј 10 [°] , 0111.ед.	<i>1</i> 1 , C
${}^{4}I_{13/2}$	1513	0.0290227	82.1504
${}^{4}I_{11/2}$	970	0.0026488	15.6327
${}^{4}I_{9/2}$	800	0.0019910	14.4544
${}^{4}F_{9/2}$	661	0.0103625	109.7510
${}^{4}S_{3/2}$	542	0.0015554	9.8005
$^{2}H_{11/2}$	522	0.0132426	269.8737
${}^{4}F_{7/2}$	490	0.0082008	126.4448
${}^{4}\mathrm{F}_{5/2}$	454	0.0034432	46.3819
${}^{4}F_{3/2}$	444	0.0016207	15.2175
$^{2}\text{H}_{9/2}$	407	0.0035348	98.7468
${}^{4}G_{11/2}$	379	0.0350044	1353.2328

Радиационное время жизни уровня ${}^{4}I_{15/2}$ для кристалла $Y_{3}Al_{5}O_{12}$: Er 1.2% составляет 509 мкс.

Была установлена зависимость радиационного времени жизни уровня ${}^{4}I_{15/2}$ иона Er^{3+} от величины второго момента полиэдра Вороного-Дирихле. Данная зависимость приведена на рисунке 2.

В результате проведенных исследований была получена зависимость параметра интенсивности Ω_4 от объема полиэдра Вороного–Дирихле. Обнаружено уменьшение радиационного времени жизни уровня ${}^4I_{15/2}$ атома эрбия при увеличении второго момента соответствующего полиэдра.

Возбужденные состояния	λ, нм	<i>f</i> ·10 ⁻⁶ , отн.ед.	A, c^{-1}
⁴ I _{13/2}	1513	0.0115434	32.6686
⁴ I _{9/2}	799	0.0018488	13.4012
${}^{4}F_{9/2}$	661	0.0104082	110.2351
${}^{4}S_{3/2}$	543	0.0045387	28.4930
$^{2}H_{11/2}$	522	0.0140776	286.8903
${}^{4}\mathrm{F}_{7/2}$	490	0.0100054	154.2692
${}^{4}F_{5/2}$	453	0.0039221	53.0665
${}^{4}F_{3/2}$	442	0.0019814	18.7730
$^{2}\text{H}_{9/2}$	407	0.0040885	114.2147
${}^{4}G_{11/2}$	379	0.0297801	1151.2669

Таблица 5. Спектральные свойства кристалла Y₃Al₅O₁₂:Er 1.2%



Рис. 2. Зависимость радиационного времени жизни уровня $^4I_{15/2}$ от величины параметра G_3

Литература

- 1. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сережкин В.Н. ТОРОЅ комплекс программ для анализа топологии кристаллических структур. //Журн. структ. химии. 1993. Т.34. № 5. с. 183-185.
- Sardar D.K. Judd–Ofelt analysis of the Er³⁺ (4f¹¹) absorption intensities in Er³⁺ doped garnets / D. K. Sardar, W. M. Bradley, J. J. Perez // Journal of applied physics. 2003. Vol. 93. № 5. P. 2602-2607.
- Optical spectroscopy of Er:YSGG laser crystal / J. Su, C. Yang, Q. Li et. al. // Journal of Luminescence. – 2010. – Vol. 130. – P. 1546-1550.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ВЛИЯНИЯ АТМОСФЕРЫ РОСТА НА СТРУКТУРУ И ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ХРОМА В СИНТЕТИЧЕСКОМ ФОРСТЕРИТЕ

<u>Ахметзянов Д.А¹.</u>, Дудникова В.Б²., Жариков Е.В^{3,4}., Житейцев Е.Р¹., Тарасов В.Ф¹.

¹Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, Сибирский тракт 10/7, Казань, 420029 Россия; e-mail: dimaphysics@mail.ru ²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы, Москва, 119991 Россия ³Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Вавилова 38, Москва, 119991 Россия ⁴Российский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., д.9, Москва, 125047 Россия

Большой интерес к форстериту легированному хромом, возник около двадцати лет назад, когда на ионах Cr^{4+} была получена лазерная генерация в ближнем ИК-диапазоне [1]. Но помимо лазерно-активных ионов Cr^{4+} в матрице форстерита представлены ионы Cr^{2+} и Cr^{3+} , которые сказываются негативно на параметрах хром-форстеритовых лазеров. Поэтому методы увеличения концентрации Cr^{4+} и уменьшения Cr^{2+} и Cr^{3+} представляет большой интерес с точки зрения увеличения эффективности данных лазеров.

Целью данной работы является исследование методом ЭПР спектроскопии зависимости концентрации центров Cr³⁺, Cr⁴⁺ в синтетическом форстерите от парциального давления кислорода в атмосфере роста. Изменение парциального давления кислорода в процессе роста кристалла может являться одним из методов влияния на концентрацию примесных центров.

Нами была исследована серия из 4 образцов, выращенных из шихты с одинаковым процентным содержанием хрома, но при разных парциальных давлениях кислорода. Параметры условий выращивания образцов представлены в таблице 1.

	Парциальное	Содержание				
Образец	давление	хрома в шихте,				
	кислорода, кПа	масс. %				
571_2	0,03	0,14				
571_3	0,09	0,14				
571_4	0,23	0,14				
571_5	0,78	0,14				

Таблица 1. Свойства исследуемых образцов

Образцы были выращены в Центре лазерных материалов и технологий ИОФ РАН методом Чохральского из иридиевых тиглей на затравки, вырезанные параллельно кристаллографической оси *а* в установке *Pbnm*.

Метод ЭПР является достаточно эффективным, с точки зрения идентификации различных ионов хрома в форстерите. Данный метод дает информацию о величине спина примесного центра хрома, которая однозначно связана с его зарядовым состоянием, а также информацию о симметрии кристаллического поля, действующего на примесный ион, что позволяет судить о положении иона в кристаллической структуре.

Измерения проводились на спектрометре фирмы Varian E-12 в X-диапазоне при комнатной температуре. Внешнее магнитное поле изменялось в диапазоне 0 – 1,6 Тл. Вращение образца осуществлялось одновременно в двух плоскостях, что позволяло выставлять образцы строго в одной ориентации - $\mathbf{B}_0 || b$. Мощность клистрона при данных измерениях составляла 2 мВт.

На рис.1 представлены спектры ЭПР ионов Cr⁴⁺ для 4 образцов.

Все спектры были сняты при одинаковых условиях. В таблице 2 представлены значения интегральных интенсивностей резонансных линий для центров Cr^{4+} и для разных центров Cr^{3+} .

Из таблицы можно отметить значительное изменение интегральной интенсивности ионов Cr⁴⁺. Значительно увеличивается интегральная интенсивность от образца 571_2 к 571_3, затем наблюдается тенденция к насыщению, а к образцу 571_5 интегральная интенсивность снова уменьшается (рис. 2). На графике (рис. 2) экспериментальные точки соединены между

собой прямыми линиями.



Рис.1 Спектры ЭПР ионов Cr⁴⁺ для разных образцов.

Таблица 2. Интегральные интенсивности резонансных линий центров Cr^{3+} и Cr^{4+}

Образец	$Cr^{3+}(M1)$	$Cr^{3+}(M2)$	Ассоциат	Cr^{4+}				
571_2	0,61	11,31	0,59	3,37				
571_3	0,68	13,15	0,68	18,14				
571_4	0,64	11,81	0,60	20,40				
571_5	0,69	14,05	0,72	10,19				

 Cr^{3+} себя Ионы введут иначе. Наблюдались три парамагнитных центра, соответствующие ионам Cr³⁺: ион Cr³⁺ в кристаллографической позиции M1 с триклинной симметрией Сі, ион Cr³⁺ - в позиции M2 с моноклинной симметрией Cs, а также Cr³⁺(M1)-Cr³⁺(M2). Изменение интегральной ассоциат ИХ интенсивности резонансных переходов всех типов ионов Cr³⁺ носит случайный характер. Вероятнее всего, это статистический разброс вокруг среднего значения. На графике зависимости относительной концентрации данных центров от парциального были аппроксимированы давления кислорода линейной функцией. Наблюдается общая тенденция к слабому увеличению

относительных концентраций всех трех типов ионов Cr³⁺ с увеличением парциального давления кислорода.



Рис.2. Зависимость относительной концентрации ионов хрома от парциального давления кислорода в атмосфере роста

Вывод: С увеличением парциального давление кислорода от 0,03 до 0,23 кПа наблюдается увеличение концентрации ионов Cr⁴⁺ в 6 раз, дальнейшее увеличение парциального давления кислорода до 0,78 кПа приводит к уменьшению концентрации данных ионов. Также наблюдается незначительное увеличение концентрации различных типов ионов трехвалентного хрома.

Литература

1. Petricevic V., Gayen S.K., Alfano R.R. // Appl. Phys. Lett. 1988. V. 53. I. 26, P. 2590.

СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ИОНОВ (Nd³⁺, Er³⁺, Dy³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺) В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

<u>Рябочкина П.А.</u>, Малов А.В., Большакова Е.В., Антошкина С.А., Щучкина Н.В., Ушаков С.Н.

НИ МГУ им. Н.П. Огарева, Россия,430005,Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, 68 ryabochkina@mail.ru

связи между спектроскопическими Для установления интегральными характеристиками примесного редкоземельного иона активатора и особенностями структуры соединений, значительный представляют научный интерес работы отечественных и зарубежных авторов [1-6], в которых проведен анализ сил осцилляторов f-f переходов и сравнительный значений параметров интенсивности редкоземельных (РЗ) ионов в ряде кристаллов и растворов. Авторы работ отмечают, что на интенсивность некоторых переходов между энергетическими уровнями РЗ ионов в различных соединениях (кристаллах, стеклах, растворах) значительным образом влияет окружение РЗ иона. Соответствующие переходы между мультиплетами РЗ сверхчувствительных. получили название Они ИОНОВ удовлетворяют следующим условиям:

1) для них справедливы правила отбора $\Delta J \leq 2$, $\Delta L \leq 2$;

2) матричный элемент U_2 для этих переходов отличен от нуля, и значение $(U_2)^2$ достаточно велико по сравнению с $(U_4)^2$ и $(U_6)^2$.

докладе представлены результаты систематического В анализа сил осцилляторов f-f переходов и значений параметров интенсивности редкоземельных ионов $(Nd^{3+}, Er^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+},$ Но³⁺) в кристаллах со структурой граната. Установлено, что значения сил осцилляторов сверхчувствительных переходов и Ω_2 кристаллах параметр интенсивности В гранатов, активированных РЗ ионами, локальной зависят OT типа симметрии РЗ иона в данном кристалле.

Литература

- 1. W. Krupke // Phys. Rev. V.145, No1, P.325 (1966)
- 2. B.R. Judd // J. Chem Phys. V.44. P. 839 (1966)
- 3. S.F. Mason, R.D. Peacoel, B. Stewart. Mol. Phys. 30. 1829 (1975)
- 4. C.K. Jorgensen and B.R. Judd // Mol. Phys. 1964. V.8. P. 281
- 5. Казанская Н.А. // Опт. и спектр. 1970. Т. 29. С. 1100
- 6. Robert D. Peacok// Structure and solding. V. 22. P.83-122/ (1975).
- 7. Robert D. Peacok// Structure and solding. V. 22. P.83-122/ (1975).
- 8. B.R. Judd. Lanthanide and actinide chemistry and spectroscopy. № 10. P. 267-274. (1980).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ОКРАСКА МОНОКРИСТАЛЛОВ СЛОЖНОЗАМЕЩЕННЫХ ДВОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

Кузьмичева Г.М.¹, <u>Лис Д.А.²</u>, Субботин К.А.², Жариков Е.В.², Николаев Д.А.², Рыбаков В.Б.³, Сенин В.Г.⁴, Zaharko O.⁵

1. Московская государственная академия тонкой химической технологии 2. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова д.38, lisdenis@lsk.gpi.ru

3.Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова

4. Институт геохимии и аналитической химии РАН

5. Laboratory for Neutron cattering, ETZ Zurich & Paul Scherrer Institute

Кристаллы $(Na_{0.5}Gd_{0.5})WO_4$ (NGW), $(Na_{0.5}Gd_{0.5})MoO_4$ $(Na_{0.5}Y_{0.5})MoO_4$ (NYM), $(Na_{0.5}La_{0.5})MoO_4$ (NGM), (NLM). значительный интерес исследователей вызывающие как перспективные активные среды твердотельных лазеров с диодной нередко демонстрируют [1], накачкой дополнительное оптическое поглощение, просветляющееся при окислительном отжиге, не связанное с присутствием ионов редкоземельных активаторов. Указанное дополнительное поглощение, распространяясь на диапазон люминесценции редкоземельных активаторов, может негативно сказываться на генерационных характеристиках кристаллов. В связи с этим, изучение причин данного «паразитного» окрашивания представляет значительный интерес.

В представляемой работе проведено изучение структурных особенностей и дефектообразования, приводящих к появлению дополнительного окрашивания в монокристаллах сложнозамещенных двойных молибдатов со структурой шеелита, выращенных методом Чохральского в слабоокислительной атмосфере (N₂+1%O₂) с последующим отжигом на воздухе.

Найдено, что черная (сиреневая в тонком слое) окраска неотожженных кристаллов шеелитоподобных молибдатов с высоким содержанием относительно мелких додекаэдрических катионов (интенсивность и стойкость данной окраски резко увеличиваются в ряду NLM < NGM < NYM) обусловлена присутствием точечных дефектов как минимум двух видов. Один из них, скорее всего, представляет собой кислородную вакансию с локализованном на ней электроном, второй, вероятно, является пятивалентным молибденом в подрешетке Mo^{6+} . При отжиге кристаллов на воздухе концентрация обоих центров резко, хотя и несинхронно уменьшается, что приводит к обесцвечиванию образцов. Обсуждаются также другие виды дополнительного окрашивания кристаллов и причины его возникновения.

Литература

 Zharikov E.V., Zaldo C., Diaz F. «Double Tungstate and Molybdate Crystals for Laser and Nonlinear Optical Applications» // MRS BULLETIN. 2009. V. 34, P. 271-276

ВКР-УСИЛЕНИЕ И АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ ШЕЕЛИТА.

Исаев В.А., Лебедев А.В., Плаутский П.Г.

Кубанский государственный университет 350040, Краснодар, Ставропольская, 149 vlisaev@rambler.ru

Применение эффекта вынужденного комбинационного рассеяния (BKP) эффективных ОДИН ИЗ способов преобразования частоты существующих лазеров. Известно, что максимальную интегральную интенсивность ВКР демонстрируют максимальным размером квазимолекулярного кристаллы с а также кристаллы с максимальной внутренней комплекса, ковалентностью анионного комплекса и минимальной связью комплекса с решеткой. Наиболее интересны кристаллы С упорядоченной структурой, в которых отсутствует неоднородное уширение ВКР-линии, т.е. наблюдаются более высокие значения пикового сечения рассеяния - молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов со структурой шеелита [1].

Элементарная тетрагональная, ячейка _ объемноцентрированная, 4 формульных содержит единицы. Пространственная группа C^{6}_{4h} (по Шенфлису). Основу структуры трехмерный каркас, образованный шеелита составляет бесконечными цепочками полиэдров (искаженных додекаэдров), которые соединяются по боковым ребрам в спирали вокруг параллельных [001] четверных винтовых осей (правых 41 и левых 4.1). Пары восьмивершинников с катионами Å²⁺ соединяются правильными тетраэдрами [BO₄]²⁻, не связанными друг с другом. Наличие этих изолированных комплексов - наиболее важная особенность структуры шеелита. Анион BO4²⁻ сохраняется до температуры плавления и даже выше, поэтому тетраэдры можно рассматривать как стойкие квазимолекулярные комплексы.

Кристаллическая структура указанных кристаллов допускает введение активаторных ионов редкоземельных элементов, что открывает дополнительные возможности использования таких материалов в качестве лазерной и ВКР-среды одновременно.

Исследования условий кристаллизации, проведенные к настоящему времени, позволили выявить ряд факторов, оказывающих критическое влияние на качество растущего слитка. Установлено, ЧТО оптическая неоднородность И напряжения механические кристаллах, ведущие В К растрескиванию, связаны с температурными градиентами в зоне роста и условиями послеростового отжига, центры рассеяния и инородные включения возникают при нарушении стехиометрии состава, а так же в связи с присутствием дополнительных примесей в исходной шихте. Метод Чохральского (и его модификации) позволяет тонко контролировать условия роста (поддерживать заданный диаметр, кристалла скорость кристаллизации слитка, формировать требуемое тепловое поле в зоне роста, управлять составом растущего

				12 21			
Материал	Простран	Квази-	Частота	Ширина	Интеграль	Пиковое	Коэфф.
	ственная	молеку -	сдвига	ВКР-линии	ное	сечение	ВКР-
	группа	лярная	(см ⁻¹)	(cm ⁻¹)	сечение	рассеяния	усиления
		группа			рассеяния	(%)	А=1064нм
					(%)		см/ГВт
	- 7						
Алмаз	O' _h		1332.9	2.7	100	100	
\mathbf{D} (NIQ.)	т ⁶		1040 (0.4	21	(2	11
$Ba(INO_3)_2$	I h	[NO ₃]	1048.6	0.4	21	63	11
CaW04	C^{6}	[W04]	910.7	4.8	47	18.6	
Cu 11 04	€ 4n		710.7	4.0	- 77	10.0	
SrW0 ₄	C_{4h}^{6}	$[W0_4]$	921.5	2.7	47	30	5.0
$BaW0_4$	C_{4h}^{6}	$[W0_4]$	926.5	2.2	47	64	8.5
	ch		001	5.4	5.4	25	4 1
$KGd(W0_4)_2$	C ^o _{4h}	$[W0_6]$	901	5.4	54	25	4.1
CaMoO	C^{6}	[MoO.]	870	5.5	65	34	13
Carvi004	€ 4h		0/9	5.5	05	54	ч.5
SrMo04	C_{4h}^{6}	[MoO ₄]	887	2.5	63	51	5.7
	- 11	L				-	

Таблица 1. Сравнительные характеристики алмаза, нитрата бария и кристаллов со структурой шеелита

	1		· FJ J	F			
Материал	Метал	Метал	Метал	Метал	Метал	Метал	Коэфф.
	II,	II,	II,	VI,	VI,	VIи	ВКР-
	G3	V(VDP)	CN	G3	V(VDP)	азот,	усиления
						CN	А,=1064нм
							см/ГВт
$Ba(N0_3)_2$	0.07914	17.706	12	0.1370	7.727	4	11
BaW0 ₄	0.08217	28.13	12	0.1069	6.031	4	8.5
SrMo0 ₄	0.08126	14.826	12	0.0907	8.427	8	5.7
SrW0 ₄	0.08165	14.075	8	0.08839	9.214	8	5
CaMo0 ₄	0.08129	12.131	8	0.08863	8.065	8	4.3
CaW0 ₄	0.08139	12.611	8	0.08842	8.245	8	

Таблица 2. Структурные характеристики нитрата бария и кристаллов со структурой шеелита

кристалла путем подпитки расплава) и является наиболее приемлемым в силу вышеуказанных особенностей выращивания молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов.

Структурные и ВКР характеристики некоторых кристаллов приведены в таблицах 1 и 2.

Сопоставление данных, приведенных в таблице 2, указывает на закономерный рост коэффициента ВКР-усиления с увеличением отклонения от сферичности полиэдра Вороного-Дирихле, центральным атомом которого является металл VI группы элементов.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта Министерства образования и науки № 16.513.11.3080.

Литература

1. Т.Т. Басиев «Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии», физика твердого тела, 47, 8, с. 1354-1358, 2005 г.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРОГАЛЛАТА СВИНЦА

С.А. Аванесов¹, Д.В. Бадиков¹, В.В. Бадиков¹, V. Petrov², В.Л. Панютин¹, А.А. Финтисова¹, Г.С. Шевырдяева¹

 Кубанский государственный университет, Россия, 350049 г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
Max-Born-Institute for Nonlinear Optics and Ultrafast spectroscopy, 2A Max-

Born-Str., D-12489 Berlin, Germany

В этой работе мы представляем результаты исследований по кристаллов трехчастотных нелинейных для поиску параметрических процессов в спектральном диапазоне от 2 до 25 мкм. Среди известных и коммерчески доступных к настоящему времени кристаллов таких соединений практически нет [1]. Детальный обзор этого вопроса можно найти в работе [2], где впервые приведены результаты исследования оптических свойств нового нелинейного кристалла из группы тройных теллуридов -Окно полосами прозрачности кристалла между $PbIn_6Te_{10}$. электронного и фононного поглощения занимает спектральный диапазон [1.7 - 25.0] мкм (по уровню поглощения 0.3 см⁻¹). Кристалл PbIn₆Te₁₀ относится к структурному семейству β-Mn. Обзор рентгеноструктурных данных кристаллов этого семейства, в том числе ряда бинарных Ga₇Te₁₀, In₇Te₁₀ и тройных теллуридов PbGa₆Te₁₀, PbIn₆Te₁₀ и SnGa₆Te₁₀ представлен в работе [3].

Согласно [3], перечисленные соединения кристаллизуются в структуру гексагональной сингонии тригональной системы с точечной группой симметрии D₃(32) и пространственной группы симметрии R32 (D_3^7). В бинарных теллуридах ионы Ga^{2+} (In^{2+}) подрешетку двухвалентного заполняют металла среднестатистически. В работе [4] было отмечено, что в тройных теллуридах имеют место слабые суперструктурные рефлексы, обусловленные упорядоченным расположением Sn(Pb) В подрешетке двухвалентного Это упорядоченное металла. расположение катионов понижает ромбоэдрическую симметрию тройных теллуридов до симметрии энантиоморфной пары D_3^3 – D₃⁵ (P3₁21 – P3₂21) [4]. Структурное подобие бинарных и тройных фактором, теллуридов может оказаться

препятствующим выращиванию совершенных монокристаллов тройных теллуридов. Особенно в случае, когда практически совпадают как объемы элементарных ячеек, так и температуры плавления B₇Te₁₀ и AB₆Te₁₀. Используя затабулированные в [3] параметры решетки, для соотношения объемов элементарных теллуридов тройных бинарных получим ячеек И $V(Ga_7Te_{10})/V(PbGa_6Te_{10}) = 0.983$ как в ромбоэдрической, так и в гексагональной установках. Для пары In₇Te₁₀ – PbIn₆Te₁₀ отношение объемов элементарных ячеек еще ближе к 1 и равно 1.003 в ромбоэдрической и 1.005 в гексагональной установках. Отмеченное кристаллохимическое подобие бинарных и тройных теллуридов в парах $B_7Te_{10} - AB_6Te_{10}$ (B – In, Ga) неудивительно, бинарный теллурид есть поскольку не что иное, как вырожденный случай тройного теллурида, в котором подрешетки трехвалентного и двухвалентного металлов занимает один и тот При кристаллизации, например, химический элемент. же расплава $PbIn_6Te_{10}$ ответ на вопрос о том, какой из ионов In^{2+} или Pb²⁺ будет встраиваться в подрешетку двухвалентного металла, не очевиден. В расплаве концентрация In в 6 раз выше концентрации Pb. Сценарий кристаллизации будет определяться соотношением между коэффициентами вхождения ионов In²⁺ и Pb^{2+} в подрешетку двухвалентного металла при заданных концентрациях и заданных термодинамических условиях.

Для оценки оптических свойств нового тройного теллурида нами были проведены опыты по выращиванию $PbGa_6Te_{10}$ кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера. Для синтеза шихты использовали элементарные Pb, Te(99.999) и Ga(99.9999). кристалла определена Температура плавления была ИЗ экспериментов по дифференциально - термическому анализу и (736±5)°C. Выращивание проводили составила на ориентированных затравках в направлениях (330) и (001). Скорости перемещения фронта кристаллизации устанавливали на уровне 6 мм/сут., градиент температуры в зоне кристаллизации – 10 -15 °С/см. Охлаждение проходило в режиме выключенной печи. Были получены монокристаллические образцы диаметром 18 мм и длиной до 60 мм хорошего оптического качества, из которых вырезали элементы для оптических экспериментов.
Область прозрачности кристалла определяли по спектрам пропускания пластины толщиной 3.9 см на спектрофотометрах MC-311 и Perkin-Elmer 577 в диапазонах от видимого до 2.5 мкм и от 2.5 до 30 мкм соответственно. По уровню поглощения 0.3 см ¹ PbGa₆Te₁₀ прозрачен в диапазоне [1.4 – 22.5] мкм. Измерение главных значений дисперсии преломления показателей проводили по автоколлимационному методу в спектральном диапазоне [1.5 – 10.4] мкм на призме с преломляющим углом около 16° и апертурой граней 12х14 мм². Погрешность измерений не превышала 0.005. По данным наших измерений кристалл $PbGa_6Te_{10}$ (PGT) оптически отрицательный, характерная величина двулучепреломления n_o - n_e =0.005 в диапазоне [2.0 -10.0] мкм. Результаты этих измерений и аналогичные данные из работы [2] по PbIn₆Te₁₀(PIT) на некоторых длинах волн представлены в таблице. Как следует из представленных данных, кристалл PbGa₆Te₁₀ из-за малого двулучепреломления не пригоден для трехчастотных синхронных взаимодействий в области [2.0 – 25.0] мкм, но может найти применение для процессов даунконверсии в область терагерцового диапазона.

λ,мкм	n _o , PGT	n _e , PGT	n _o - n _e	n _o , PIT	n _e , PIT	n _o - n _e
2.0	3.138	3.133	0.005	3.070	3.125	-0.055
3.0	3.110	3.105	0.005	3.042	3.092	-0.050
4.0	3.098	3.093	0.005	3.033	3.080	-0.053
6.0	3.082	3.078	0.004	3.025	3.071	-0.054
8.0	3.076	3.072	0.004	3.020	3.066	-0.044
10.0	3.061	3.058	0.004	3.015	3.060	-0.045

Литература.

- 1. V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyan, and D.N. Nikogosyan, Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Third Revised Edition (Springer 1999).
- V. Badikov, D. Badikov, G. Shevyrdyaeva, A. Tyazhev, G. Marchev, V. Panyutin, F. Noack, V. Petrov and A. Kwasniewski, "New nonlinear crystal for three-wave interactions with transmission extending from 1.7 to 25 μm," in Nonlinear Optics:

Materials, Fundamentals and Applications, OSA Technical Digest (CD) (Optical Society of America, 2011), paper NMA2.

- 3. H.J. Deiseroth, and H.D. Muller, "Structural relations in the family of nonmetallic filled β -manganese phases: the new members AGa₆Te₁₀(A: Sn, Pb) and PbIn₆Te₁₀," Z. anorg.allg. Chem. **622**, 405-410 (1996).
- 4. L.Kienle and H.J. Deiseroth "SnAl₆Te₁₀, SnGa₆Te₁₀ and PbGa₆Te₁₀: superstructures, symmetry relation and structural chemistry of filled β -manganese phases," Z. Kristallogr. **213**, 569-574 (1998).

STUDIES OF THE MICROSCOPIC CRYSTAL FIELD EFFECTS FOR TRANSITION METAL IONS

M.G. Brik

Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, Tartu 51014, Estonia e-mail: brik@fi.tartu.ee

Energy levels of impurity ions with unfilled electron shell in a crystal field (CF) are split into a number of sub-levels. The splitting pattern depends on the electrical charges of ions, interionic separation, symmetry of the impurity ion position etc. For cubic CF a single parameter 10Dq is employed to describe possible variations of the CF and distinguish between different special cases.

In the framework of the simplest point charge model of CF 10Dq depends on the interionic separation R as $1/R^n$, n=5. However, more elaborated models based on the molecular orbital calculations and DFT theory have lead to the values of n in a rather wide interval from 3.5 to 7.3 for different systems. The 10Dq(R) dependence can help in getting valuable information about essential electronic properties of an impurity center in a crystal, such as the constants of electron-vibrational interaction (EVI), Stokes shifts, Huang-Rhys parameters, compressibility.

In the present work the results of the performed calculations of the 10Dq(R) dependence and its further consequences for a number of crystals doped with 3d ions [1-5] are summarized and discussed. Comparison with available experimental data was given to prove validity of the performed calculations.

References

- 1. M.G. Brik, K. Ogasawara, Phys. Rev. B 74 (2006) 045105.
- 2. M.G. Brik, N.M. Avram, J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 155502.
- 3. M.G. Brik, C.N. Avram, J. Lumin. 131 (2011) 2642.
- 4. M.G. Brik, N.M. Avram, C.-G. Ma, Comput. Mater. Sci. 50 (2011) 2482.
- 5. M.G. Brik, I. Sildos, V. Kiisk, J. Lumin. 131 (2011) 396.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОВЕДЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ОТРАЖЕНИЯ ИК-ИЗЛУЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПЛАЗМОН-МЕЖЗОННОГО РЕЗОНАНСА МОНОКРИСТАЛЛОВ УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ.

Мальцев А.С., Грабов В.М.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия Российский государственный педагогический университет им.А.И.Герцена, Санкт-Петербург, Россия. Asmaltsevua@yandex.ru, vmgrabov@yandex.ru.

При изучении спектров плазменного отражения монокристаллов узкозонных полупроводников и полуметаллов на спектрах отражения основе Ві В некоторых кристаллов, акцепторной примесью наблюдается Sn. легированных характерное поведение R(w) в области минимума, названное расщеплением плазменного минимума. Анализ этого поведения раннее проводился на основе квантовой теоретической модели, разработанной для кристаллов HgSe и HgTe в параболичном 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 Bi_{1-x}Sb_x существенно непараболичен и анизотропен в отличие от кристаллов HgSe и НgTe.Для строгого изучения закономерностей взаимодействия электромагнитного излучения с кристаллом на разных участках спектра, необходимо выяснить частотный ход комплексной диэлектрической проницаемости вещества, и определить ее характеристики. при этом, для определения поляризуемости, обусловленной переходами носителей, необходимо пользоваться общим квантовомеханическим выражением. Предложена модель, основанная на общей классической теории взаимодействия электромагнитного излучения с кристаллами Друде-Лорентца в случае наличия в близи плазменной моды колебаний других колебательных мод, в частности, межзонных. Показано, что наличие даже одного межзонного перехода вблизи плазменной частоты приводит к тому, что вместо одной имеются две плазменные частоты: ω_{p1} и ω_{p2} , одна из которых выше, а другая ниже ω_p , причем эти частоты тем дальше разнесены друг от больше осциллятора f_1 . Сравнение друга, чем сила экспериментальных данных с модельными указывает на адекватность рассмотренной теоретической модели.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕСТРОЙКИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СПЕКТРА МОНОКРИСТАЛЛОВ Ві_{1-х}Sb_x, ЛЕГИРОВАННЫХ ДОНОРНЫМИ ПРИМЕСЯМИ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ

Мальцев А.С., Грабов В.М.

Кубанский государственный технологический университет, Краснодар, Россия. Российский государственный педагогический университет им.А.И.Герцена, Санкт-Петербург,Россия. Asmaltsevua@yandex.ru, vmgrabov@yandex.ru

Регистрация спектров плазменного отражения поляризованного ИК излучения вектора С ориентацией напряженности электрического поля электромагнитной волны производилась инфракрасном Фурье- $E \perp C_3$ $E \parallel C_3$ на И спектрометре IFS-113V BRUKER в диапазоне 1000-50 см⁻¹ с разрешением 2см⁻¹ при Т=80К. Угол падения излучения на образец не превышал 8° . Все спектральные кривые имеют форму, характерную для плазменного отражения, причем положение и глубина минимума коэффициента отражения существенно зависят от концентрации и типа примеси, а также поляризации Экспериментальные излучения. спектральные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости рассчитывались $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ в соответствии С дисперсионными соотношениями Крамерса-Кронига И сравнивались с рассчитанными значениями действительной и мнимой части функции диэлектрической проницаемости В соответствии с моделью Друде. Такой анализ лля всех исследованных образцов показал, что модель Друде адекватно описывает экспериментальные зависимости $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$. Это позволило определить характеристические параметры плазмы: плазменные частоты $\omega_{p\perp}$ и $\omega_{p\square}$, оптические времена релаксации $\tau_{opt\perp}$ и $\tau_{opt\square}$, $\varepsilon_{\infty\perp}$ и $\varepsilon_{\infty\square}$ - части диэлектрической проницаемости, не связанной с восприимчивостью свободных носителей заряда.

Установлено, что имеется две области концентраций,

разделенных значением N_п. При N<N_П экспериментальные и теоретические зависимости $\frac{N}{m_{11}}(N)$ и $\frac{N}{m_{33}}(N)$ совпадают, а при N > N_п имеет место отклонение экспериментальных данных от теоретических. Такие отклонения связаны с наличием в зоне проводимости висмут-сурьма сплавов дополнительного заряда, обнаруженного экстремума носителей ранее по термо-ЭДС в сильнолегированных анизотропии теллуром Bi_{10-x}Sb_x. Характер отклонений показывает, сплавах ЧТО носителей эффективная масса заряда дополнительного экстремума больше, чем в L-экстремумах. Изменение значений N_п с ростом концентрации сурьмы в сплавах висмут-сурьма об изменении энергетического свидетельствует положения дополнительного экстремума тяжелых носителей заряда при увеличении х.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИЗМОВ КРИСТАЛЛОГЕНЕЗИСА

<u>А.С. Мальцев</u>

Кубанский государственный технологический университет, 350072, Россия, г Краснодар, ул. Московская, 2, e-mail: Asmaltsevua@yandex.ru

Неоднородности распределения примеси в монокристаллах полуметаллов, сильнейшим полупроводников И образом влияющие на физические эффекты, зависят от характеристик фазового перехода, которым определяется граничный режим между поверхностью растущего кристалла и окружающей среды. с фундаментальным характером пространственно-СВЯЗИ В периодических нестационарных процессов фронте на целью настоящей кристаллизации [1, 2], работы является изучение влияния процессов тепло- и массопереноса на процессы кристаллизации. Экспериментальные исследования процессов кристаллизации галита проводились на самодельной установка для проведения голографической интерферометрии. В процессе анализа интерферограмм было доказано возникновение в объеме раствора в широком интервале термодинамических параметров (T=20-400 °C, P=1-1100 атм) и времени кристаллогенетического расслоения раствора и образование пространственно-временной состоящей чередующихся устойчивых структуры, ИЗ концентрационных конвективных И градиентных 30H, генерируемых растущим кристаллом и внешними условиями. Проведен теоретический анализ процессов кристаллизации.

Литература

- 1. А.С. Мальцев, В.А.Петровский, С.А. Трошев, А.Е. Сухарев. Исследование особенностей тонкой структуры кристаллов методом плазменного отражения. // ДАН, 2002.Т.387. №3. С.321-325.
- 2. А.М. Асхабов, А.С. Мальцев, В.А. Петровский, С.А. Трошев, В.И. Ракин, Н.П. Юшкин и др. Микро- и нанодисперсные структуры минерального вещества. // Сыктывкар, Геопринт, КНЦ УрО РАН,1999, с.216.

ОСОБЕННОСТИ КРАЯ ПЛАЗМЕННОГО ОТРАЖЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУР УЗКОЗОННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А.С. Мальцев

Кубанский государственный технологический университет, 350072, Россия, г Краснодар, ул. Московская, 2, e-mail: Asmaltsevua@yandex.ru

В работе анализируются спектры отражения и пропускания области плазмон-фононного взаимодействия пленок Pb_{1-x}Sn_xSe, выращенных на подложках BaF₂, *n*-типа электропроводности для составов в диапазоне *x*=0.04-0.21. Толщина пленок варьировалась от 0.19 до 0.38 мкм. Регистрация спектров отражения в диапазоне 30-650 см⁻¹ проводилась с использованием длинноволнового Фурье- спектрометра ЛАФС-1000 и быстросканирующего Фурьеспектрометра IFS-113VBRUKER в диапазоне 1000-50 см⁻¹ с 2см⁻¹ при температурах разрешением 10. 80 И 300 K. Особенностью всех спектров является наличие структуры в области 150-350 см⁻¹, обусловленной полосой остаточных лучей ВаF₂. Спад в области частот выше 300 см⁻¹ связан с плазменными колебаниями свободных носителей заряда. Наблюдается также см⁻¹, связанный с поперечным 40 заметный пик вблизи оптическим фононом твердого раствора Pb_{1-x}Sn_xSe. Результаты исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. В области плазмон-фононного взаимодействия характеристики электронной плазмы можно определять без учета межзонного вклада в функцию диэлектрической проницаемости твердого раствора.

2. Спектры оптического отражения в области плазмонфононного взаимодействия и пропускания в области собственного поглощения несут информацию о параметрах эпитаксиальных слоев твердых растворов Pb_{1-x}Sn_xSe, таких как концентрация и подвижность свободных носителей заряда, толщина эпитаксиального слоя, состав твердого раствора.

261

СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ ТЕРБИЯ в Tb₂Ti₂O₇

Климин С.А.

Институт спектроскопии РАН, Россия, 142190, г. Троицк, Московская обл., ул. Физическая, 5, тел. +7(495)3340235, факс +7(495)3340886, klimin@isan.troitsk.ru

Интерес к семейству соединений $R_2 Ti_2 O_7 (R - редкая земля)$ со структурой пирохлора поддерживается на высоком уровне после того как в диспрозиевом и гольмиевом титанатах было обнаружено новое магнитное состояние, которое было названо «спиновый лед» [1-3]. Особенности кристаллической структуры данного семейства титанатов приводят к фрустрации магнитных взаимодействий. Ионы R^{3+} расположены в вершинах тетраэдров, «спиновый лед» - это состояние, когда спины вследствие фрустрации направлены вдоль оси третьего порядка тетраэдра. Для того, чтобы такое состояние реализовалось, необходимо, чтобы такое направление спина было определено также и анизотропией редкоземельного (РЗ) иона, чтобы осуществлялся так называемый изинговский тип анизотропии. Изинговоской анизотропией в структуре пирохлора обладают диспрозий, гольмий и тербий, однако, в отличие от первых двух случаев, в тербиевом титанате реализуется стекольное состояние [3]. Этот стимулирует постоянные факт попытки исследователей разобраться и найти причину того, почему в Tb₂Ti₂O₇ не реализуется состояние «спиновый лед». Тербиевый титанат интенсивно исследуется различными методами, и, в частности, обнаружены незначительные структурные искажения при низких температурах [4]. Многие данные противоречивы, например, есть сообщения об искажениях симметрии [3,5] и об отсутствии таковых [6], о расщеплении основного дублета тербия [7] и об отсутствии расщеплений [8]. Опубликованные данные ПО возбужденным состояниям основного мультиплета тербия также содержат противоречия [9,10]. В данной работе мы исследовали температурные зависимости спектров поглощения $Tb_2Ti_2O_7$ в области электронных переходов в ионе Tb^{3+} .



Рис. 1. Спектр поглощения Tb₂Ti₂O₇ при температуре 5 К.

Общий вид спектра поглощения приведен на Рис. 1. В спектре доминируют линии поглощения вблизи 2000 см⁻¹. Эти линии находятся в области спектрального перехода ${}^{7}F_{6} \rightarrow {}^{7}F_{5}$. Только этот переход разрешен в магнитодипольном приближении в данном кристалле по правилам отбора, так как тербий находится в центре симметрии. Линии поглощения с энергией выше 3000 см⁻¹ (переходы на мультиплеты ⁷F₄, ⁷F₃, ⁷F₂, ⁷F₁, ⁷F₀) относим к электронно-колебательным переходам. При МЫ повышении температуры появляются переходы с приподнятых Исследуя температурномультиплета. уровней основного определить штарковскую МЫ зависимые спектры, смогли структуру основного мультиплета. Полученные нами энергии возбужденных уровней (13, 83, 111, 135 см⁻¹) находятся в согласии с данными, полученными по рассеянию нейтронов [9], в то время нам не удалось обнаружить уровни с энергией 47 и 61 см⁻¹, о которых сообщалось в работе [10]. Присутствие уровня 13 см⁻¹ в непосредственной близости от основного состояния, повидимому, и является основной причиной того, что в Tb₂Ti₂O₇ температурах не реализуется изинговская низких при анизотропия и, как следствие, состояние «спиновый лед». Из-за существенного взаимодействия уровней происходит смешивание волновых функций двух близлежащих состояний.



Рис. 2. Спектры пропускания Tb₂Ti₂O₇ при различных температурах и температурное смещение спектральных линий.

Подробное исследование температурных зависимостей спектров обнаружило необычное поглощения поведение спектральных линий при низких температурах (см. Рис. 2). Спектральные линии, а следовательно, и энергетические уровни, смещаются при температурах ниже 10 К. Следует отметить, что происходит температур, именно В диапазоне ЭТО когда происходить опустошение заселенности первого возбужденного подуровня основного мультиплета. штарковского Такое смещение могло бы возникать, если бы переходы происходили не между уровнями свободного иона, каковым обычно считают редкую землю в кристаллах, а между зонами. К образованию структуры квазизонной приводить существенное может между ионами межионное взаимодействие тербия. Данное предположение подтверждается последними результатами по рассеянию нейтронов [10], которые обнаружили дисперсию электронных состояний тербия при низких температурах.

Было проведено сравнительное исследование «магнитноразбавленного» кристалла Y₂Ti₂O₇:Tb1%. Спектры пропускания для самого низкочастотного перехода показаны на Рис. 3. Как и ожидалось, в данном кристалле отсутствует межионное взаимодействие и спектральные линии не испытывают смещений при низких температурах.

264



Рис. 3. Пропускание кристалла $Y_2Ti_2O_7$:Tb1% в области самой низкочастотной линии поглощения иона Tb³⁺ при температуре 5 К.

Таким образом, в данной работе исследованы в широком спектральном (1800 – 7000 см⁻¹) и температурном диапазоне (1,6 – 300 K) спектры пропускания фрустрированного магнетика $Tb_2Ti_2O_7$ и магнитно разбавленного образца $Y_2Ti_2O_7$:Tb1%. Получена информация о штарковской структуре основного мультиплета. При низких температурах (T<20 K) наблюдается необычное смещение энергетических уровней иона тербия в $Tb_2Ti_2O_7$. Такое поведение мы связываем с сильным межионным взаимодействием, которое приводит к образованию квазизонной структуры. Таким образом, ион тербия в кристалле $Tb_2Ti_2O_7$ нельзя рассматривать в приближении свободного иона.

Литература

- 1. A.P. Ramirez, et. al., Nature **399**, 333 (1999).
- 2. S.T. Bramwell, et. al., Phys. Rev. Lett. 87, 047205 (2001).
- 3. J. S. Gardner, et. al., Phys. Rev. Lett. 82, 1012 (1999).
- 4. J.P.C. Ruff, Phys. Rev. Lett. 99, 237202 (2007)
- 5. K.C. Rule, P. Bonville, J. Phys.: Conf. Series 145, 012027 (2009)
- 6. O. Ofer, et. al., J. Phys. : Condens. Matter. 19, 145270 (2007).
- 7. Y. Chapuis, et al,. Phys. Rev. B 82, 100402 (2010).
- 8. B. D. Gaulin, et al, cond-mat. arXiv:1106.1402v1 (2011).
- 9. Gardner et.al., Phys. Rev. B 64, 224416 (2001).
- 10. T.T.M. Lummen, et. al., Phys. Rev. B 77, 214310 (2008).

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

A DOLLOOD C A	251	Порабни М И	126 155 150 162
	231	Дерябин М.И.	120,133,139,103
	27,52	Дооровольская И.А.	139
Алиев А.Р.	3,8,13,18,89	Дудникова В.Б.	240
Антошкина С.А.	244	Евстигнеев В.Л.	198
Аранчий С.М.	93	Ермохин Д.А.	228
Артёмов М.Ю.	40,80	Жариков Е.В.	194,240,246
Асатрян Г.Р.	37,85,106	Жданова Н.В.	122,155,163
Атаев М.Б.	3,8,13,18	Желудкова Т.В.	159
Ахмедов И.Р.	3,8,13,18	Житейцев Е.Р.	240
Ахметзянов Д.А.	240	Зарипов Р.Б	194
Бадиков В.В.	37,110,251	Захаров Н.С.	114,119
Бадиков Д.В.	251	Зеленский М.Ю.	68
Богатов Н.М.	145,184	Ивачёв А.Н.	40
Болдырев К. Н	220	Игнатьев Б.В.	131
Большакова Е.В.	244	Исаев В.А.	131,235,248
Брюханов В.В.	223	Какагасанов М.Г.	3,8,13,18
Бунякин А.В.	205,231	Калёнов Д. С.	44
Важенин В.А.	40,80,85	Клименко В.А.	235
Васильев Н.А.	27	Климин С.А.	262
Васильева И.А.	55	Коваленко М.С.	145
Васильченко А.А.	205,228,231	Колеров А.Н.	48,168
Ватлина М.И.	131	Колосов Д.А.	163
Векшин М.М.	175	Комаров А. А.	63,68
Войтова Н.А.	55	Комова М.Г.	73
Вологжанина А.В.	201	Компанеец В.В.	55
Воронько Ю.К.	73	Копылов Ю. Л.	63,68
Гаджиалиева И.В.	126	Котелянский И. М.	63
Гафуров М.М.	3,8,13,18,89	Кочубей И.В.	59
Голубин М.А.	122,155	Кравченко В. Б.	63,68
Гомзин Ю.В.	37	Крамущенко Д.Д.	37
Грабов В.М.	256,258	Крутько В.А.	73
Григорьян Л.Р	145,184	Крымский М.И.	198
Гук А.С.	198	Кузьмичева Г.М.	246
Гусева В.Б.	40	Куликов О.Н.	184
- Данюшкин Д.В.	114	Лебедев А.В.	131,248

Лис Д.А.	246	Соколов М.Е.	131
Лощенов В.Б	73	Соловаров Н.К.	194
Лу Куанг-Ли	44	Субботин К.А.	246
Лузанов В.А.	63,68	Сураева Е.Ю.	126
Малов А.В.	244	Тарасов В.Ф.	194
Мальцев А.С.	256,258,260,261	Тарасов В.Ф.	240
Мериакри В. В.	44	Тихомирова Н.С.	223
Митин К.В.	198	Трифонов Е.Д.	27
Мымрин А.Н.	44	Трофимова О.В.	59
Николаев Д.А.	246	Тумаев Е.Н.	59,100,205,228
Онищенко Д.В.	48,168	Тучин В.В.	32
Орловский Ю.В.	23	Ушаков С.Н.	244
Осипенко Л.П.	228	Федоренко С.Г.	23
Панютин В.Л.	251	Финтисова А.А.	251
Пархоменко М.П.	44	Фокин А.В.	80
Петрова О.Б.	73	Фон гратовски С. В.	44
Плаутский П.Г.	131,248	Холод С.В.	119
Попов А.В.	73	Хотнянская Е.Б.	175
Попова М.Н.	181,220	Храмцов В.А.	37
Потапов А.П.	40,80,85	Храпко Н.В.	131
Пухов К.К.	209	Чайкин А.А.	100,205
Пушкин Д.В.	201	Чукалина Е.П.	181
Пыталев Д.С.	181	Шакуров Г.С.	106,110
Рабаданов К.Ш.	3,8,13,18,89	Шевырдяева Г.С.	251
Рогалин В.Е.	93	Шемет В.В.	68
Рыбаков В.Б.	246	Щучкина Н.В.	244
Рябова А.В.	73	Якунин А.Н.	32
Рябочкина П.А.	244	Brik M.G.	255
Савченко А.Г.	175	Hizhnyakov V.	219
Самсонова Е.В.	23	Petrov V.	251
Сенин В.Г.	246	Zaharko O.	246
Сережкин В.Н.	201		
Сережкина Л.Б.	201		
Скворцов А.П.	106		
Слежкин В.А.	223		
Соболев А.Т.	63		

Научное издание

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Материалы XVII Всероссийской конференции КРАСНОДАР, 18 – 24 сентября 2011 г.

Научный редактор – В.А. Исаев

Публикуется в авторской редакции