



# **ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ**

**Труды VI Всероссийской школы–семинара  
13 - 18 ноября 2000 г.  
г. Иркутск**

**Научный редактор:  
доктор физико-математических наук профессор  
Е.Ф.Мартынович**

**Издательство Иркутского университета  
2001**

ББК 22.345

Л93

УДК 535.3+535.14+535.37+539.2+539.21:539.12.04+548.4

**Представлено к изданию  
Иркутским государственным университетом**

- ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ.**  
Л93 Труды VI Всероссийской школы-семинара (Иркутск, 13-18 ноября 2000 г.). Под ред. проф. Е.Ф.Мартыновича. – Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 2001. – 234 с.

Сборник включает тексты лекций и докладов, представленных участниками VI Всероссийской школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления» (г. Иркутск, 13 - 18 ноября 2000 г.). В сборнике отражены результаты исследований в области люминесценции конденсированных сред, физики радиационного дефектообразования, линейных и нелинейных оптических явлений, лазерной физики, электронной и колебательной спектроскопии.

Книга рассчитана на молодых исследователей и может быть полезной всем специалистам, интересующимся перечисленными выше направлениями исследований.

ББК 22.345

© Иркутский государственный  
университет, 2001

ISBN 5-7430-0760-8

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение люминесценции и связанных с нею физических явлений не теряет своей актуальности с течением времени. Это обусловлено широкими и постоянно обновляющимися возможностями практического применения люминесценции в науке и технике.

В данном сборнике опубликованы научные труды, представленные участниками 6-й школы «Люминесценция и сопутствующие явления», которая прошла в Иркутском государственном университете с 13 по 18 ноября 2000 г. В работе школы приняли участие более 100 человек, представляющих 31 организацию Российской Федерации и некоторых стран ближнего зарубежья.

В программу школы были включены лекции известных ученых и доклады студентов, аспирантов и научных сотрудников, работающих в области люминесценции и связанных с нею физических явлений. Основное внимание в работе школы было уделено следующим направлениям исследований: люминесценция конденсированных сред, радиационное дефектообразование и физика центров окраски, лазерная физика, электронная и колебательная спектроскопия, нелинейные оптические явления, фотоэлектрические явления и др.

Основными организаторами школы были Иркутский государственный университет, Институт геохимии и Иркутский филиал Института лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук.

Школа была проведена за счет средств федеральной целевой программы «Государственная поддержка интеграции высшего образования и фундаментальной науки на 1997-2000 годы» (генеральный директор Центра «Интеграция» академик В.П.Шорин). Она была также поддержана Научным советом по люминесценции Российской Академии наук (председатель академик Н.А.Борисевич) и Администрацией Иркутской области (губернатор Б.А.Говорин, председатель комитета по науке и высшей школе В.Р.Ченских).

Школа посвящена памяти выдающегося ученого, основоположника исследований по люминесценции в г. Иркутске, заслуженного деятеля науки Российской Федерации Иосифа Антоновича Парфиановича.

*Е. Ф. Мартынович,  
председатель оргкомитета*

## ИМПУЛЬСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ТАЛИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ПИКОСЕКУНДНЫМИ ПУЧКАМИ РЕНТГЕНОВСКОГО И ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер, Н.Л. Алукер, А.Г. Кречетов,  
А.Ю. Митрофанов, В.М. Фомченко, В.Н. Швайко

*Кемеровский государственный университет,  
Красная 6, 650043, Кемерово, lira@kemsu.ru*

### Введение

Изучение механизма фотографического процесса привлекает исследователей на протяжении многих десятков лет. Наиболее интересной и непонятной стадией этого процесса является образование центров скрытого изображения (ЦСИ). В настоящее время существует около десяти моделей, что свидетельствует об отсутствии ясного понимания физики процесса. Можно выделить два наиболее крупных фундаментальных результата, не находящих удовлетворительного объяснения в рамках существующих моделей, которые, на наш взгляд, свидетельствуют о том, что при построении этих моделей не учтен какой-то важный и весьма эффективный процесс.

1. Уже на протяжении почти полувека принято считать, что величина квантового выхода образования атомарного серебра, входящего ЦСИ составляет  $0,5 \div 1$  [1]. Такая безотходность процесса не может не настораживать. Более того, тщательный анализ ситуации, проведенный авторами [2] привел их к еще более ошеломляющей цифре: квантовый выход может превышать единицу и по их оценкам может составлять величину  $2 \div 5$ .

2. В последнее время появились работы с применением техники импульсного фотолиза, свидетельствующие о том, что ЦСИ образуются за очень короткие времена  $< 2 \cdot 10^{-7}$  с [3]. Такая малая инерционность процесса образования ЦСИ может, как нам представляется, служить основанием для предположения о том, что эти процессы связаны в первую очередь с электронной, а не ионной подсистемой кристалла, а аномальная величина квантового выхода наводит на мысль о наличии некоего механизма размножения электронных возбуждений.

Следует отметить, что соображения о механизме образования ЦСИ, исключаяющие ионные процессы, высказывались в работе [4], однако эти идеи не получили дальнейшего развития. Соображения о возможной связи высокого квантового выхода образования ЦСИ с некоторым цепным процессом высказывались в работе [5].

Ситуация, как нам представляется, стала выглядеть более обнадеживающе, после экспериментального обнаружения авторами статьи процесса цепного размножения электронных возбуждений в азидах тяжелых металлов (АТМ), а именно  $\text{AgN}_3$ ,  $\text{TlN}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ , которые в конечном итоге приводят к взрывному разложению АТМ [6]. Мы предположили, что в галогенидах соответствующих металлов возможно осуществление цепной реакции размножения электронных возбуждений, но в отличие от АТМ, размножение уравнивается реакцией обрыва цепи на более ранних стадиях, не приводящих к катастрофическому разрушению кристаллов. Экспериментальное обнаружение такого процесса, по крайней мере, позволило бы объяснить аномально высокий выход образования атомарного серебра, входящего в ЦСИ в фотографических материалах и, позволило бы определить направление дальнейших исследований механизма образования ЦСИ.

### Объекты и методика исследования

Объектами исследования служили монокристаллы  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgCl}$ , выращенный методом Стокбаргера из сырья марки “ОСЧ”, предварительно очищенного зонной плавкой (50 проходов) и номинально чистые кристаллы КРС-5 ( $\text{TlBr}_{0,53}\text{I}_{0,47}$ ). В качестве методики исследования использовано измерение импульсной проводимости после возбуждения пикосекундными рентгеновскими и лазерными пучками, поскольку этот метод позволяет вести непосредственное наблюдение за релаксацией зонных носителей заряда. Исследуемые образцы вырезались из монокристалла и шлифовкой доводились до толщины для  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgCl}$  130  $\mu\text{m}$  и 250  $\mu\text{m}$  для КРС-5. Электроды на  $\text{AgBr}$  и  $\text{AgCl}$  наносились методом проявления, дающим на поверхности образца однородную пленку серебра, на кристаллы КРС-5 наносились платиновые электроды методом катодного напыления.

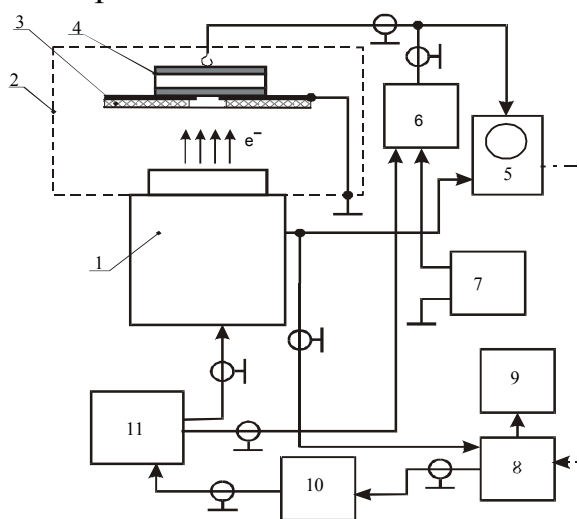


Рис. 1. Функциональная схема установки. (Обозначения в тексте).

Функциональная схема измерительной установки с использованием рентгеновского возбуждения изображена на рис. 1. В качестве источника возбуждения использовался ускоритель электронов ГИН-540 с разрядником-обострителем и анодом из медной фольги, которая полностью поглощала электронный пучок. Длительность импульса  $\sim 50$  ps, энергия электронов  $\sim 200$  keV. Использование в качестве анода медной фольги связано с тем, что

нам не удалось довести толщину образца до  $(50\div 60)$   $\mu\text{m}$ , обеспечивающих однородность возбуждения электронным пучком, поэтому возбуждение осуществлялось тормозным излучением, генерируемым при полном поглощении электронов медным анодом.

В вакуумной камере (2) над выходным окном ускорителя электронов расположен кристаллодержатель, состоящий из заземленной латунной пластины (3) с отверстием коллиматора диаметром 2 mm, на которую крепится образец (4). Кристаллодержатель через тепловой контакт крепится к криостату на базе микрокриогенной системы КВО.1572.00.000, которая позволяет варьировать температуру в интервале  $(12\div 300)$  К. Образец представляет собой пластину  $10\times 5$  mm. Верхний потенциальный электрод при помощи пружинного контакта соединен с измерительным трактом осциллографа С7-19 (5). Напряжение на образец подается в виде импульса прямоугольной формы от специального блока (6), который запитывается от источника постоянного тока (7) (импульсная подача напряжения на образец использовалась для исключения электролиза). Импульс тока проводимости, в образце (4), возникающий после воздействия электронного пучка регистрируется осциллографом С7-19. Изображение осциллограмм с осциллографа принимается телевизионным считывающим устройством (ТСУ) (8) и через специальный интерфейс передается в компьютер (9), где информация запоминается в виде графического растрового файла.

Блок синхронизации (БС) (10) осуществляет синхронизацию запуска элементов установки с кадровой развертки ТСУ. Вначале БС запускает генератор импульсов Г5-15 (11), который, в свою очередь, запускает блок импульсной подачи напряжения (6) и ускоритель с задержкой 1 ns. Развертка осциллографа, ТСУ и устройство запоминания цифровой информации в компьютере запускаются от емкостного делителя ускорителя электронов.

При лазерном возбуждении использовалась вторая гармоника YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера, работающего в режиме самосинхронизации мод ( $\lambda = 530$  nm,  $\tau = 30$  ps). энергия возбуждения варьировалась в интервале  $(0,5\div 5)$  mJ. Схема измерения аналогична схеме на рис. 1, с тем отличием, что возбуждение производилось перпендикулярно плоскости чертежа (между электродами). При этом образцы имели следующие размеры: толщина  $d = 0.5$  mm, площадь электродов  $S = 1\times 1,5$  mm<sup>2</sup>. Временное разрешение аппаратуры в обоих случаях составляет величину не хуже 150 ps.

## Экспериментальные результаты

### 1. Рентгеновское возбуждение.

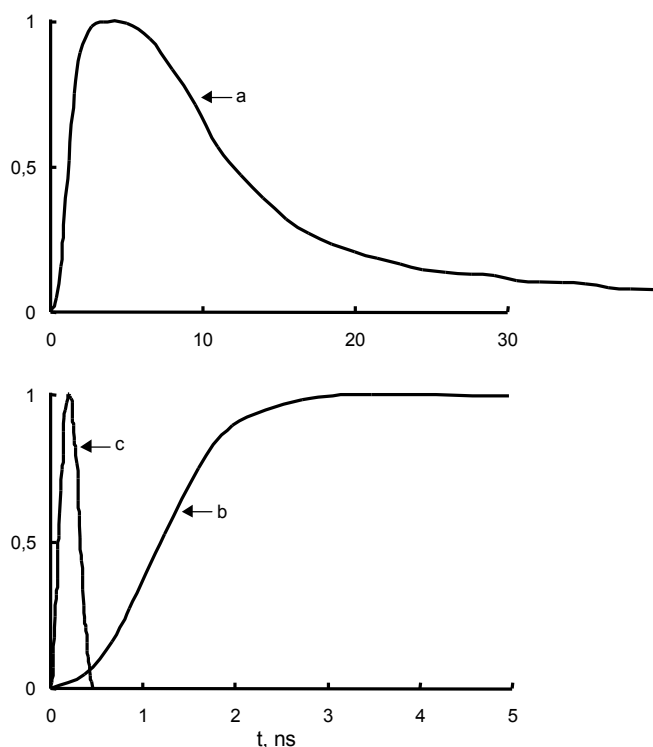


Рис. 2. а) Осциллограмма импульса тока проводимости кристалла AgBr при T=300 К, б) фронт импульса, в) форма импульса возбуждения.

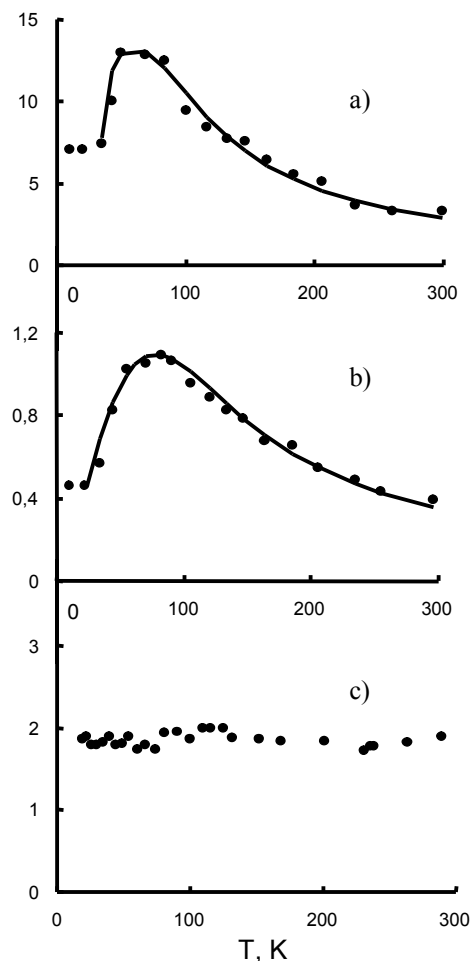


Рис. 3. Температурная зависимость удельной проводимости для кристаллов: а) AgBr, б) AgCl, в) КРС-5.

Типичная осциллограмма импульса тока проводимости для кристалла AgBr приведена на рис. 2. в кристаллах AgCl и КРС-5 осциллограммы имеют аналогичный характер для фронта импульса, но отличаются длительностью спада. Вольтамперная характеристика (ВАХ), построенная по максимумам токовых импульсов имеет линейный характер в диапазоне напряжений ( $-100 \div +100$  V). Следует особо подчеркнуть, что попытки обнаружить импульсную проводимость щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в этих же условиях оказались безрезультатными. С учетом чувствительности используемой аппаратуры можно утверждать, что импульсная проводимость AgBr, по крайней мере, на 2 порядка превышает импульсную проводимость ЩГК и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Кроме того, обращает на себя внимание инерционное нарастание ( $>2$  ns) импульса проводимости AgBr (рис. 2), более чем на порядок превышающее временное разрешение тракта регистрации ( $\sim 150$  ps). Эти

два факта представляются нам крайне важными и к обсуждению их мы вернемся в следующем разделе.

Температурная зависимость амплитуды проводимости исследованных объектов представлена на рис. 3. Для КРС-5 амплитуда проводимости не зависит от температуры, для галогенидов серебра  $\sigma(T)$  имеет немонотонный характер с максимумом при  $T = 60$  К для AgBr и при  $T = 80$  К для AgCl. Последний результат хорошо коррелирует с результатами по измерению дрейфовой подвижности  $\mu_d$  [1], и позволяет предположить, что концентрация электронов зоны проводимости не зависит от температуры, а характер кривой  $\sigma(T)$  определяется зависимостью  $\mu_d(T)$ , которая, в свою очередь, обусловлена наличием центров прилипания. В этом случае можно записать:

$$\sigma = ne\mu_d = ne\mu_h \frac{1}{1 + \frac{1}{\tau_0\nu} e^{E/kT}} \quad (1),$$

где  $e$ ,  $n$  – заряд и концентрация электронов проводимости;  $\mu_d$ ,  $\mu_h$  – дрейфовая и холловская подвижности;  $\tau_0$  – время жизни электронов в зоне проводимости;  $\nu$ ,  $E$  – параметры центров прилипания.

Холловская подвижность  $\mu_h$ , согласно [1] в интервале температур (30÷300) К определяется выражениями:

$$\text{AgBr: } \mu_h = 40 \cdot (e^{195/T} - 1) \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad (2),$$

$$\text{AgCl: } \mu_h = 30 \cdot (e^{280/T} - 1) \text{ cm}^2/\text{Vs} \quad (3).$$

Сплошные кривые на рис. 3 для AgBr и AgCl – расчет по формуле (1) с учетом (2) и (3) при следующих значениях параметров:

Таблица 1.

	AgCl	AgBr
$E$ , eV	0,027	0,021
$\nu\tau_0$	5,71	10,16
$n$ , cm <sup>-3</sup>	$2 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{14}$

Как будет видно из дальнейшего принципиальное значение имеет оценка плотности поглощенной энергии в образце ( $E_v = D_0\rho_0$ , где  $D_0$  – поглощенная доза,  $\rho_0$  – плотность образца). Для определения этой величины на кристаллах AgBr проводились дозиметрические измерения по схемам, приведенным на рис. 4. Использовались аттестованные термолюминесцентные детекторы ТЛД-К, на основе SiO<sub>2</sub> ( $\rho = 2,65$  g/cm<sup>3</sup>). Надежно измеряемая доза накапливалась в течение 10 импульсов излучения и измерялась аттестованным прибором ДТУ-01.

Результаты дозиметрии в пересчете на один импульс излучения:  $D_1 = 4,5$  mGy,  $D_2 = 2,4$  mGy,  $D_2' = 2$  mGy (рис. 4). Точность измерения дозы 15%.



Связь между различными дозовыми характеристиками в условиях эксперимента (рис. 4) описывается системой уравнений (4) ÷ (9).

$$D_1 / \Phi_1 = D_2 / \Phi_2 = D_2' / \Phi_2' \quad (4),$$

$$\Phi_1 / \Phi_2 = \Phi_2 / \Phi_3 = \Phi_2' / \Phi_3' \quad (5),$$

$$\rho_d \cdot l_d \cdot D_1 = \Phi_1 - \Phi \quad (6),$$

$$\rho_d \cdot l_d \cdot D_2 = \Phi_2 - \Phi_3 \quad (7),$$

$$\rho_d \cdot l_d \cdot D_2' = \Phi_2' - \Phi_3' \quad (8),$$

$$\rho_0 \cdot l_0 \cdot D_o = \Phi_1 - \Phi_2' \quad (9),$$

где  $\rho_d$  и  $\rho_0$  – плотности материала детектора ( $2,65 \text{ g/cm}^2$ ) и образца ( $6,47 \text{ g/cm}^2$ ),  $l_d$  и  $l_0$  – толщина детектора ( $0,5 \text{ mm}$ ) и образца ( $0,13 \text{ mm}$ ),  $\Phi_1, \Phi_2, \Phi_2', \Phi_3, \Phi_3'$  – флюенс энергии (энергия излучения, отнесенная к единице площади),  $D_o, D_1, D_2, D_2'$  – поглощенные дозы в образце и детекторах. (Смысл индексов при  $\Phi$  и  $D$  поясняются на рис. 4б).

Физический смысл уравнений (4) ÷ (9): (4) – все детекторы поглощают одинаковую долю падающей на них энергии излучения, (5) – через все детекторы проходит одинаковая доля падающего на них излучения, (6) ÷ (9) – энергия, поглощенная детектором, или образцом единичной площади, равна разности падающего и выходящего энергетических флюенсов.

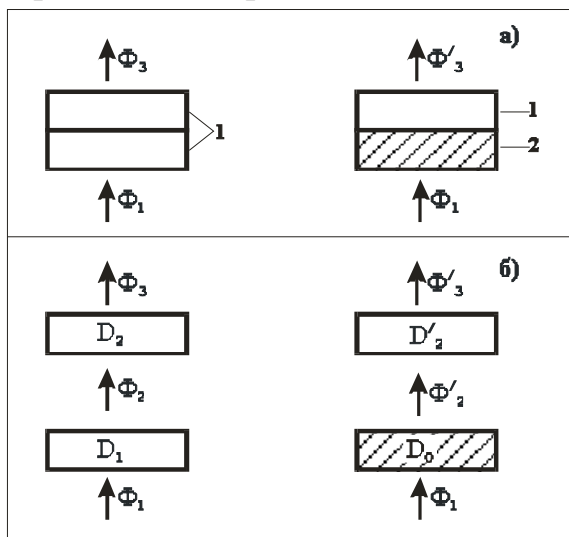


Рис. 4. Схема дозиметрических измерений:

а) реальное расположение детекторов и образца: детектор-детектор (слева) и образец-детектор (справа).

б) схема, поясняющая обозначения в уравнениях (4)- (9).

Решение системы (4) ÷ (9) – дает:

$$D_o = \frac{\rho_d l_d}{\rho_0 l_0} \cdot \frac{D_1 - D_2'}{1 - D_2 / D_1} \quad (10).$$

Расчет по (10) дает значение  $D_o = 10 \text{ mGy}$ , или с учетом толщины и плотности образца, объемную плотность энергии излучения, поглощенной образцом за один импульс  $E_v = 4 \cdot 10^{14} \text{ eV/cm}^3$ .

## 2. Лазерное возбуждение.

Типичные осциллограммы импульсов токов проводимости для кристаллов  $\text{AgBr}$  при лазерном возбуждении представлены на рис. 5. Обращает на себя внимание инерционное нарастание фронта импульса, как и в случае рентгеновского возбуждения

Длительность спада импульсов в общем случае не описывается простым законом и увеличивается с ростом плотности возбуждения. Аналогичный характер имеют осциллограммы для кристаллов AgCl и КРС-5.

Вольтамперные характеристики, построенные по максимумам токовых импульсов, имеет линейный характер в диапазоне напряжений ( $-100 \div +100$  V) для всех объектов как и в случае рентгеновского возбуждения. Рассчитанная по осциллограммам типа рис. 5 зависимость амплитуды проводимости от плотности возбуждения имеет характер кривой с насыщением (или, по крайней мере с тенденцией к насыщению) для всех исследованных объектов. (На рис. 6. представлена плотностная зависимость проводимости для AgBr)

### Обсуждение результатов

Прежде всего проанализируем значение амплитуды импульсов проводимости в исследованных объектах. Подвижность в ШГК и исследованных объектов одного порядка [7, 1], поэтому различие в амплитуде импульсов проводимости должно быть связано с различием концентрации носителей заряда.

Сделаем оценку концентрации электронно-дырочных пар, генерируемых рентгеновским импульсом в кристалле AgBr, используя данные дозиметрических измерений.

По данным дозиметрических измерений плотность энергии, передаваемой образцу возбуждающим импульсом, составляет  $E_v = 4 \cdot 10^{14}$  eV/cm<sup>3</sup>. Концентрация электронно-дырочных пар, генерируемых возбуждающим импульсом составляет  $n = E_v/\varepsilon$ , где  $\varepsilon$  – средняя энергия создания электронно-дырочной пары [8]. Достаточно хорошие результаты дает обычно оценка  $\varepsilon$ , связывающая эту величину с термической шириной запрещенной зоны  $E_q$ . Для материалов с зонной структурой, аналогичной зонной структуре AgBr,  $\varepsilon = (2 \div 4) \cdot E_q$  [11]. Для AgBr  $E_q \approx 3$  eV (термическая ширина запрещенной зоны) [9, 10] и, следовательно, в наших опытах возбуждающий импульс создает в образце концентрацию электронно-дырочных пар, не превышающую  $n \leq 7 \cdot 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>.

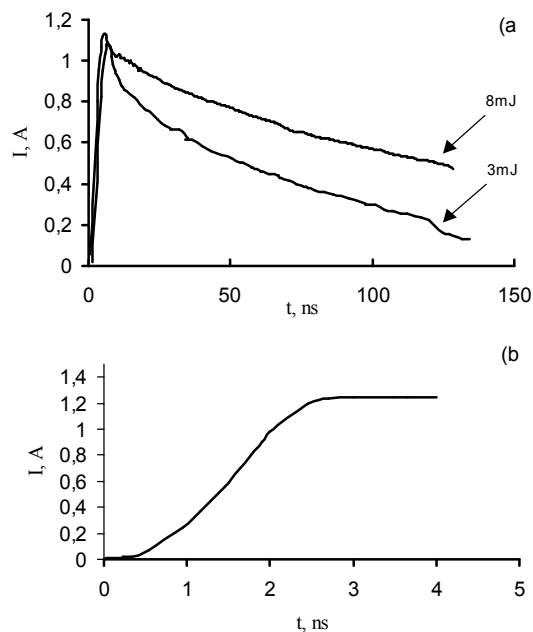


Рис.5. а) Осциллограммы импульса тока проводимости кристалла AgBr при разных энергиях возбуждения, б) фронт импульса.

Оценка концентрации электронов проводимости, полученная из обработки экспериментальных данных, дает значение  $n = 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  (см. табл. 1).

Таким образом, мы приходим к парадоксальному (во всяком случае, на первый взгляд) результату: наблюдаемые в эксперименте концентрации электронов

проводимости на порядок превосходят создаваемые возбуждающим импульсом!

Если учесть, что в ЩГК при  $T = 300 \text{ К}$  в проводимости принимает участие  $\leq 10 \%$  электронов, генерируемых возбуждающим

импульсом [9, 10], то этот результат находится в неплохом согласии с приведенными выше оценками.

Следующий интересный результат – аномальная кинетика нарастания фронта импульса проводимости, характерная как для рентгеновского, так и для лазерного возбуждения. Во всех исследуемых объектах импульс тока проводимости либо повторял форму импульса возбуждения (ЩГК с решеткой типа NaCl), либо фронт нарастания представлял собой интеграл от импульса возбуждения (ЩГК с решеткой типа CsCl,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) [9–11].

Обе аномалии импульсов тока проводимости можно было бы объяснить разогревом носителей заряда в сильном электрическом поле и размножением носителей заряда за счет межзонной ударной ионизации или ударной ионизации примеси, однако такой вариант должен приводить к существенно нелинейным ВАХ [12], чего не наблюдается в эксперименте.

Данные по кинетике нарастания фронта импульсов проводимости в исследуемых объектах очень напоминает данные по кинетике проводимости  $\text{AgN}_3$ , полученные нами ранее и интерпретируемые в рамках представлений о размножении электронных возбуждений в ходе твердофазной цепной реакции [6]. С этой точки зрения, повышение концентрации электронов, регистрируемых по проводимости над концентрацией электронов, генерируемых возбуждающим импульсом, находит вполне логичное объяснение. Таким образом, все выше сказанное позволяет сделать вывод, что в исследованных объектах происходит цепное размножение носителей заряда. Если принять эту точку зрения, то

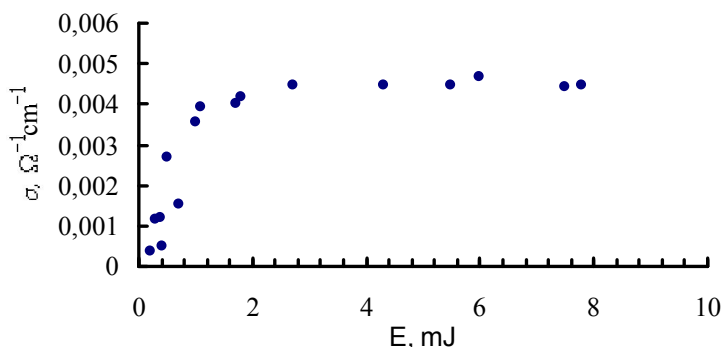


Рис. 6. Зависимость проводимости от энергии возбуждения для кристалла AgBr.

по изложенным выше экспериментальным результатам можно привести ещё некоторые соображения.

1. Начальный участок кинетики фронта нарастания импульсов имеет s-образный характер, что свидетельствует о наличии разветвленной цепи [13].

2. Характер зависимости амплитуды проводимости от плотности возбуждения позволяет предположить, что инициирование цепей происходит в определенных очагах (на дефектах решетки), имеющих ограниченную концентрацию. В ходе цепной реакции происходит выгорание этих очагов (обрыв цепей), с последующим восстановлением в рекомбинационных процессах после импульса возбуждения.

Однако имеющийся экспериментальный материал пока не дает ответа на вопрос, за счет какой химической реакции выделяется энергия, необходимая для цепного размножения электронных возбуждений. Для выяснения этого вопроса необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Работа выполнена при поддержке гранта МО РФ и программы “Университеты России”.

#### *Литература:*

1. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. // М.: Наука, 1972, 399 с.
2. А.Л. Картужанский, Т.Э. Кехва, Б.Т. Плаченов, А.Б. Плаченов, С.И. Церковный. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук 1982, № 6, с 22 .
3. Лебедев В.Н., Пацера С.В., Тибилев С.С. //Деп. ВИНТИ №65-В65-В90. Л; ЛГУ, 1990
4. А.Е. Глауберман, В.М. Белоус, Т.А. Нечаева. // ЖНиПФиК 1968, т.13, № 6, с.436 .
5. А.Б. Плаченов, Б.Т. Плаченов, А.П. Федорова, С.И. Церковный. // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и тех. наук 1987, № 5, с. 52 .
6. Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Белокуров Г.М., Захаров Ю.А., Кречетов А.Г. // ЖЭТФ, 1999, т. 3, № 11, с. 116.
7. R.K. Ahrenkiel, F.C. Brown. // Phys. Rev. A **36**, 1, 223 (1964).
8. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиoluminescence щелочногалоидных кристаллов. // Зинатне, Рига, 1979, 251 с.
9. Адуев Б.П., Алукер Э.Д., Швайко В.Н. // Тр. IX Межнационального совещания “Радиационная физика твердого тела”, Москва, МГИЭМ, 1999, т. 2, с. 1116.
10. Адуев Б.П., Фомченко В.М., Швайко В.Н. // ФТТ, 1999, т. 41, № 3, с. 429.

11. Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер, В.Н. Швайко. Радиационно-индуцированная проводимость кристаллов  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . // ФТТ, 1997, т.39, в.11, с.1995.
12. Келдыш Л.В. // ЖЭТФ, 1959, т. 37, с.713.
13. Семенов Н.Н. Цепные реакции. // М. Наука, 1986, 535 с.

## СВЯЗЬ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА ПОЛУПРОВОДНИКА В ОБЛАСТИ СУБМОНОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ю.И.Асалханов, Е.Ф.Мартынович\*

*Восточно-Сибирский государственный технологический университет,  
670013, г. Улан-Удэ, ул. Ключевская, 42, Россия*

*\* Иркутский государственный университет,  
664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20, Россия*

В процессе поэтапного удаления слоя естественного окисла с поверхности монокристаллов арсенида галлия установлены прямо пропорциональные зависимости между изменениями эллипсометрических параметров и изменениями высоты и прозрачности поверхностного потенциального барьера монокристаллов. Отмечены характерные особенности температурных зависимостей параметров эллипсометрии и поверхностного потенциального барьера монокристаллов. Синхронное изменение параметров эллипсометрии и поверхностного барьера с температурой и со степенью покрытия поверхностей адсорбатом дает основание для физически содержательной интерпретации изменений эллипсометрических параметров в диапазоне субмонослойных покрытий, как изменений высоты и прозрачности поверхностного барьера монокристаллов.

### Введение

Эллипсометрия [1,2] является чувствительным неразрушающим методом исследования состояния поверхностей твердых тел и контроля параметров образующихся на них тонких пленок. В частности, метод, основанный на регистрации изменения состояния поляризации ( $\Delta$ -относительного сдвига фаз двух взаимно перпендикулярных компонент и  $\psi$ -относительного изменения амплитуд данных компонент) световой волны при отражении от границы раздела двух сред, позволяет регистрировать исключительно малые изменения степени покрытия  $\theta$  поверхностей каким-либо адсорбатом и, согласно проведенным оценкам, составляет не менее 0,02 монослоя [3]. Справедливость приведенной оценки была подтверждена параллельной регистрацией изменений  $\Delta$  и уровня радиоактивного излучения смесей относительно больших органических молекул, содержащих атомы углерода  $^{14}\text{C}$  [4] и трития [5], адсорбирующихся на металлических поверхностях, а также комбинацией эллипсометрических и газообъемных исследований процесса физической

адсорбции различных газов на поверхности монокристаллических полупроводников [6].

Определения эллипсометрических параметров (ЭП) и интерпретация их изменений основаны на понятиях макроскопической электродинамики ( $\epsilon$ ,  $\mu$ ,  $\sigma$  или  $n$  и  $k$  среды, отражающей свет). Физический смысл  $\delta\Delta$  и  $\delta\psi$  в области субмонослойных покрытий до настоящего времени является предметом дискуссии [7]. Согласие между теоретическими и наблюдаемыми  $\delta\Delta$  и  $\delta\psi$  в области субмонослойных покрытий достигается введением различных нетрадиционных для эллипсометрии допущений. Так, при исследовании процесса начальных стадий адсорбции кислорода на поверхностях монокристаллических полупроводников было показано, что указанное согласие может быть получено лишь в предположении, что на поверхностях полупроводниковых монокристаллов в отсутствие адсорбата существует тонкий ( $d \cong 10^0 \text{ \AA}$ ) оптически поглощающий слой, который становится менее поглощающим при адсорбции [7]. При этом его оптические постоянные, отличные от объемных, плавно переходят в оптические постоянные объема монокристалла. Причина, по мнению авторов, заключается в компенсации неспаренных связей поверхностных атомов монокристалла атомами адсорбата. Уменьшение поглощения слоя характеризуется параметром  $\psi$ , а соответствующее увеличение толщины образующегося прозрачного слоя - параметром  $\Delta$ .

В связи с этим следует отметить следующее. Компенсация неспаренных связей, если она имеет место, должна приводить к перераспределению электронной плотности в приповерхностном слое полупроводника и изменению, в частности, его поверхностного потенциала,  $\phi_s$ . Изменение  $\phi_s$  может быть зарегистрировано каким-либо неоптическим методом, обладающим чувствительностью, сравнимой с эллипсометрическим и также не влияющим на ход процесса. Одним из таких методов является метод задерживающего потенциала Андерсона [8] или один из его вариантов - метод спектров полного тока [9-11], регистрирующие изменение структуры поверхностного потенциального барьера твердых тел при адсорбции чужеродных молекул.

Цель настоящей работы - прямое экспериментальное подтверждение модели уменьшения числа неспаренных связей в приповерхностной области полупроводника при адсорбции и указание на возможность интерпретации изменений эллипсометрических параметров в диапазоне субмонослойных покрытий как изменений параметров поверхностного потенциального барьера полупроводниковых монокристаллов, изменяющегося со степенью покрытия. Свидетельством физической содержательности данного подхода является то, что регистрируемые параметры обоих методов ( $\Delta$  и  $\psi$  - эллипсометрического,  $D(E,d)$  - коэффициент прозрачности и  $\phi_c$  - высота поверхностного потенциального

барьера монокристалла - метода задерживающего потенциала), в ходе адсорбционно-десорбционных процессов изменяются до значений, соответствующих объемным значениям материала покрытия, т.е. до значений, на формирование которых оказывает влияние электрическое поле подложки. Либо, в случае прозрачных пленок, до начала периодических изменений  $\Delta$  и  $\psi$  с толщиной покрытия.

### Теоретическое обоснование

Если на поверхности твердого тела с работой выхода  $\phi_c$  находится диэлектрическая пленка с работой выхода  $\phi_i$ , то при условии  $\phi_i - \phi_c > 4kT$ , обогащенная электронами область простирается в пленку на расстояние  $\lambda_o$ , равное [12]:

$$\lambda_o \cong \frac{\pi}{2} \left( \frac{2kT\epsilon\epsilon_o}{e^2 N_c} \right)^{1/2} \exp\left(\frac{\psi_i - \chi}{2kT}\right), \quad (1)$$

где

$$N_c \cong 2 \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left[-\frac{(\psi_i - \chi)}{kT}\right] \quad (2)$$

- эффективная плотность состояний на границе раздела,  $k$  - постоянная Больцмана,  $T$  - абсолютная температура,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость пленки,  $\epsilon_o$  - диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\chi$  - электронное сродство,  $e$ ,  $m$  - заряд и масса электрона, соответственно,  $h$  - постоянная Планка. Концентрация электронов в пленке с расстоянием  $x$  от границы раздела при этом меняется по закону:

$$N(x) = N_c \left( \frac{\lambda_o}{\lambda_o + x} \right), \quad (3)$$

а потенциал слоя объемного заряда [13]:

$$V(x) = C \cdot \exp\left(-\frac{x}{\lambda_o}\right), \quad (4)$$

где  $C$  - постоянная, зависящая от соотношения работ выхода пленки и подложки.

В представлении модели свободных электронов, данные положения приводят к зависимости показателя поглощения света с расстоянием  $x$  от границы раздела в виде [14]:

$$K_x = \frac{k}{n} = \frac{2\pi e^2 N_o \beta}{n^2 m_{o \text{ П Т}} \omega (\omega^2 + \beta^2)} \left[ \frac{\lambda_o}{\lambda_o + x} \right] \quad (5)$$

Здесь  $k$  и  $n$  - коэффициент поглощения и показатель преломления пленки,  $\beta = 1/\tau_o$  - декремент затухания колебаний электрона, происходящих



под действием электрического поля световой волны,  $\tau_0$  - характерное время затухания колебаний,  $\omega$  - частота возбуждающего излучения,  $m_{\text{опт}}$  - оптическая масса электрона.

Характер изменения  $K_x$  с расстоянием, определяющий значения  $k$  и  $n$  и, соответственно, значения  $\Delta$  и  $\Psi$ , устанавливается протяженностью  $\lambda_0$  и потенциалом слоя объемного заряда  $V(x)$ . В свою очередь,  $\lambda_0$  и  $V(x)$ , задаваемые уровнем электронейтральности контактирующих сред  $\phi_0$ , зависят от числа и рода молекул, адсорбированных на единице поверхности монокристалла. Последовательное удаление адсорбата субмонослойного диапазона с поверхности изменяет протяженность двойного слоя  $\lambda_0$  и напряженность электрического поля  $E$  в его пределах. Следствием этого при распространении световой волны через двойной слой, является относительное изменение отношения  $E_p$  и  $E_s$  - компонент электрического поля световой волны, т.е. регистрируется изменение параметра  $\psi$ .

Меняющийся наряду с этим градиент концентрации свободных электронов вдоль нормали к поверхности, т.е. в направлении  $E_s$ -компоненты и отсутствие такового для  $E_p$ -компоненты, приводят к относительному сдвигу фаз между ними, что выражается в изменении параметра  $\Delta$ .

Суть метода задерживающего потенциала заключается в следующем. Пучок медленных ( $E_p=0-10$  эВ) моноэнергетических электронов, сформированный специальной пушкой, направляется нормально на поверхность исследуемого образца. Часть электронов проходит в образец, а часть отражается от него и улавливается цилиндром Фарадея. Сумма токов цилиндра и образца коллектора электронов должна быть постоянной. Строится зависимость тока образца от энергии электронов. Изменения состояния поверхности в адсорбционно-десорбционных процессах, при освещении или нагревах образца регистрируемые по изменению вольтамперных характеристик, трактуется как изменение высоты и прозрачности поверхностного потенциального барьера образца.

Свободные электроны твердого тела, энергетическое распределение которых задано функцией Ферми-Дирака, при прохождении поверхностного потенциального барьера высотой  $\phi_c = \phi_e + V_c$  образуют ток, величина  $J_c$  которого, согласно уравнению Ричардсона, равна:

$$J_c = J_s \exp(e\phi_c / kT) \quad (6)$$

где  $J_s = AT^2 \exp(-e\phi_e / kT)$  - ток насыщения (7)

Здесь  $\phi_e$  - работа выхода эмиттера,  $V_c$  - напряжение смещения между уровнями Ферми эмиттера и коллектора,  $A = 120 \text{ А/см}^2 \cdot \text{К}$ .

Из уравнений (6) и (7) следует, что при постоянной температуре эмиттера, зависимость тока коллектора  $J_c$  от напряжения смещения  $V_c$ , так

называемая вольтамперная характеристика (ВАХ), в полулогарифмическом масштабе должна иметь вид двух пересекающихся прямых, одна из которых параллельна оси энергий электронов  $E_p$ . Положение точки пересечения на оси энергий электронов и угловой коэффициент  $dJ_c/dV_c$  определяют высоту  $\phi_c$  и коэффициент прозрачности  $D(E,d)$  поверхностного потенциального барьера коллектора, соответственно. Здесь  $E$  - энергия электронов,  $d$  - ширина барьера.

В методе задерживающего потенциала изменения  $\phi_c$  и  $D(E,d)$  поверхностного барьера со степенью покрытия регистрируются как изменения ВАХ тока медленных моноэнергетических электронов, проходящих из вакуума в коллектор. На рис. 1 приведена энергетическая диаграмма метода задерживающего потенциала.

### Эксперимент

Измерения выполнены в цельнометаллической вакуумной ( $P_{\text{пред}}=(2-3)\cdot 10^{-9}$  Торр) системе, обеспечивающей параллельную регистрацию изменений эллипсометрических параметров и контактной разности потенциалов (КРП) твердых тел со степенью покрытия  $\theta$  их поверхностей различными адсорбатами, а также наблюдение и запись термодесорбционного масс-спектра с поверхности исследуемых образцов на любой стадии образования или удаления адсорбата [15]. Электронная пушка для получения коллимированного пучка медленных ( $E_p=0-10$  эВ) моноэнергетических электронов, необходимого для регистрации изменений КРП методом Андерсона и схема регистрации ВАХ тока медленных электронов, проходящих в исследуемые образцы, описаны ранее [16, 17]. Оптически полированные образцы исследуемых материалов устанавливались в специальном держателе [18], позволяющем производить их перемещение, угловую юстировку и нагрев до заданной температуры от комнатной до 1200 К. Методика регистрации изменений параметров обоих методов с изменением степени покрытия поверхностей исследуемых образцов непосредственно в ходе процесса, также детально приведены ранее [19]. Запись ВАХ проводилась на двухкоординатном самописце ПДП-002 после установления их стационарного состояния при заданной температуре. Затем температура образца либо ступенчатым образом повышалась, либо аналогичным образом производилось его охлаждение до комнатной температуры. После записи стационарных ВАХ, т.е. через 15-20 минут после установления заданной температуры, электронное облучение образца прекращалось и эллипсометром ЛЭФ-3М производилась регистрация значений  $\Delta$  и  $\psi$ . Использование метода равносигнальной зоны [20], значения  $\Delta$  и  $\psi$  измерялись с точностью не хуже одной угловой минуты. Угол падения светового луча эллипсометра на поверхность составлял  $73^\circ 15'$ .

Нижеприведенные экспериментальные результаты по синхронному изменению ЭП и ВАХ со степенью покрытия  $\theta$  поверхностей монокристаллов полупроводников (GaAs(110), p - тип,  $p=2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) получены при поэтапном удалении естественного окисла с их поверхности, путем нагрева образцов в высоком вакууме.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 2. представлено изменение значений ЭП монокристаллов GaAs при ступенчатом повышении температуры их нагрева, кружки. Крестиками обозначены значения ЭП, наблюдающиеся при охлаждении образцов от указанных на рисунке температур до комнатной. Зависимости  $\Delta(T)$  и  $\psi(T)$  при многократном последовательном выполнении циклов “нагрев до заданной температуры - охлаждение до комнатной” в диапазоне температур, верхний предел которого не превышает температуры проведенного нагрева, с высокой точностью (до 2-4 угловых минут) являются линейными. Увеличение верхнего предела температурного диапазона  $T_i$  приводит к необратимым изменениям обоих эллипсометрических параметров. Однако, линейные зависимости  $\Delta$  и  $\psi$  от температуры в пределах нового, расширенного диапазона, сохраняются, но с иными угловыми коэффициентами, определяемыми значением  $T_i$ . Значения  $\Delta$ , регистрируемые при комнатной температуре, увеличиваются с температурой проведенного нагрева, тогда как значения  $\psi$ , напротив, уменьшаются и в значительно меньшей степени. Согласно теории Друде, подобный характер изменения ЭП должен наблюдаться при удалении с подложки с неизменными оптическими постоянными  $n_2$  и  $k_2$ , прозрачных ( $k_{пл.}=0$ ) пленок толщиной менее  $100 \text{ \AA}$  [1,2]. Уменьшение степени покрытия с температурой проведенного нагрева  $T_i$  подтверждается линейным, в первом приближении, уменьшением высоты пиков CO и CO<sub>2</sub>, преимущественно десорбирующихся во время “вспышек”, производимых после прогрева образцов до различных температур в диапазоне от 373 К до 873 К. Малые изменения параметра  $\Delta$ , при повторных прогревах, во всем температурном интервале, от комнатной до температуры проведенного нагрева  $T_i$ , и, напротив, значительные его изменения с увеличением  $T_i$ , указывают - параметр  $\Delta$  слабо связан с экспоненциальным изменением концентрации свободных электронов в объеме и приповерхностной области кристалла и определяется лишь степенью покрытия поверхности адсорбатом. Практически постоянный угловой коэффициент зависимости  $\Delta(T)$  при различных  $\theta$  свидетельствует об однородности удаляемого адсорбата, что также подтверждается масс-спектрометрическими наблюдениями.

Согласно ранее приведенной модели приповерхностного слоя полупроводника [7], уменьшение степени покрытия сопровождается

возрастанием числа нескомпенсированных связей поверхностных атомов. В данном случае этому соответствует уменьшение углового коэффициента в зависимостях  $\psi(T)$ .

Из рис.2 следует, что с возрастанием степени покрытия  $\theta$ , т.е. уменьшением  $T_i$  более отчетливо проявляется экспоненциальная зависимость концентрации свободных электронов в объеме и приповерхностной области полупроводника от температуры. Адсорбат субмонослойного диапазона существенным образом изменяет энергетическое распределение свободных электронов в приповерхностной области полупроводника. Этот факт находится в согласии с моделью Плумба [13], по которой оптические постоянные твердых тел определяются концентрацией свободных электронов в двойном приповерхностном электрическом слое, удельная проводимость которого отличается от объемной. Очевидно, что это относится и к эллипсометрическим параметрам.

Из рис.2 видно, что при относительно малом изменении параметра  $\psi$  с  $\theta$ , угловые коэффициенты зависимостей  $\psi(T)$  определяются именно значениями  $\theta$ . Увеличение угловых коэффициентов с  $\theta$ , при одном и том же экспоненциальном изменении концентрации свободных электронов с температурой в объеме и приповерхностной области монокристалла полупроводника, указывает, что концентрация свободных электронов в системе адсорбат-полупроводник определяет значение параметра  $\psi$ . Возрастание с температурой концентрации свободных электронов  $N_c$  на границе раздела адсорбат-полупроводник (2) и соответствующее сокращение "обогащенной области"  $\lambda_0$ , меняют высоту и протяженность поверхностного потенциального барьера.

Изменение параметров барьера должно привести к соответствующим изменениям ВАХ тока медленных моноэнергетических электронов, проходящих из вакуума в монокристалл.

На рис. 3 приведен один из этапов, обратимых с температурой характерных изменений ВАХ, синхронных с изменениями ЭП, представленных на рис. 2. Общий характер обратимых и необратимых изменений ВАХ с температурой представлен на рис. 4. Максимумы ВАХ, определяющие  $D(E,d)$ , при заданной температуре, вначале увеличиваются синхронно с температурой прогрева до определенного уровня, а затем, в течение 15-20 минут стабилизируются вблизи него. Начальные участки ВАХ при этом монотонно смещаются с температурой прогрева вдоль оси энергий электронов, указывая на уменьшение работы выхода поверхности  $\phi_s$ , причем параллельное их смещение составляет 0,1-0,2 эВ, в зависимости от задаваемой температуры прогрева. Уровни начальных токов уменьшаются синхронно с температурой нагрева нелинейным образом и с выходом на плато, указывая на возрастание отрицательного заряда

поверхности. Представленный на рис.4 характер изменений  $D(E,d)$  и  $\varphi_c$  со степенью покрытия  $\theta$  наблюдается до начала сублимации монокристаллов, когда при температурах, близких к 873 К в термодесорбционном масс-спектре появляется множество различных пиков с массовыми числами большими 58, обусловленными окислами мышьяка и галлия. Поверхность монокристалла теряет при этом оптическую полировку и регистрация точных значений параметров обоих методов приобретает в значительной степени условный характер.

Экспоненциальное с температурой изменение концентрации свободных электронов в объеме и приповерхностном слое монокристаллов незначительно изменяет значение  $\Delta$ , зависящее в основном, от  $T_i$ , т.е. от  $\theta$ . Этому соответствует незначительное изменение коэффициента прозрачности  $D(E,d)$  с температурой, по сравнению с его изменениями с  $T_i$ , т.е. также с  $\theta$ .

Указанное соответствие дает основание для заключения - значение параметра  $\Delta$ , определяемое числом скомпенсированных связей поверхностных атомов монокристалла атомами адсорбата в единице объема приповерхностного слоя, есть мера его "диэлектричности", количественной характеристикой которой может быть, в частности, величина  $D(E,d)$ . Данное положение, согласно измерениям, может быть записано в виде:

$$\delta\Delta = A\delta D(E,d) \quad (7)$$

где  $A$  - постоянная, зависящая от конкретной пары адсорбент-адсорбат. Возрастание "диэлектричности" приповерхностной области полупроводника, приводя к относительному уменьшению  $\Delta$ , сопровождается пропорциональным уменьшением  $D(E,d)$ .

Возрастанию с температурой концентрации свободных электронов в объеме и приповерхностной области монокристаллов соответствует линейное возрастание параметра  $\psi$ . Угловой коэффициент зависимостей увеличивается с ростом  $\theta$ . Нагрев сопровождается уменьшением уровня начального тока ВАХ и линейным уменьшением работы выхода  $\varphi_c$ , причем величины смещений ВАХ вдоль оси энергий электронов также увеличиваются с ростом  $\theta$ .

Данное положение, согласно измерениям, может быть записано в виде:

$$\delta\psi = B\delta\varphi_c = B\delta\varphi_s \quad (8)$$

где  $B$  - постоянная, также зависящая от конкретной пары адсорбент-адсорбат и степени покрытия поверхности адсорбатом.

Возрастание параметра  $\psi$  при адсорбции обусловлено уменьшением концентрации свободных электронов в приповерхностном слое в процессе компенсации неспаренных связей поверхностных атомов молекулами адсорбата. Образующийся при этом избыточный отрицательный заряд в

приповерхностном слое вытесняет свободные электроны в объем кристалла. Отток электронов из приповерхностного слоя в объем, приводя к возрастанию поверхностного потенциала  $\phi_s$ , увеличивает работу выхода  $\phi_c = \chi + \phi_s$ , кристалла, т.к. в данном случае отсутствуют причины для изменений  $\chi$ -электронного сродства кристалла. Уровень возрастания концентрации свободных электронов с температурой в приповерхностном слое полупроводника устанавливается величиной  $\theta$ , на что указывают различия угловых коэффициентов зависимостей  $\psi(T)_\theta$ , подтверждаемые характерными изменениями  $\phi_c$  и  $D(E,d)$ . Поверхностные состояния монокристаллов GaAs с естественным окислом на их поверхностях являются, по-видимому, донорными, на что указывает уменьшение уровня начального тока ВАХ с температурой.

### Выводы

1. Эллипсометрические параметры  $\Delta$  и  $\psi$  монокристаллов GaAs устанавливаются системой энергетических уровней их приповерхностной области, являющейся суперпозицией поверхностных энергетических уровней кристаллов и адсорбата субмонослойного диапазона.
2. Возрастание эллипсометрического параметра  $\Delta$  и уменьшение  $\psi$  при очистке поверхности монокристаллов GaAs от адсорбата субмонослойного диапазона прямо пропорциональны увеличению коэффициента прозрачности  $D(E, d)$  поверхностного потенциального барьера и уменьшению величины поверхностного потенциала  $\phi_s$  монокристаллов, соответственно.
3. Синхронные изменения  $\Delta$  и  $\psi$ , с одной стороны и  $D(E, d)$  и  $\phi_s$  с другой, обусловленные изменением дебаевской длины экранирования  $\lambda_0$  и поверхностного потенциала  $\phi_s$ , свидетельствуют об изменении диэлектрической проницаемости приповерхностной области полупроводника со степенью покрытия его поверхности  $\theta$  адсорбатом субмонослойного диапазона.
4. Установленные зависимости между параметрами эллипсометрии и поверхностного барьера полупроводника, указывают на возможность интерпретации  $\delta\Delta$  и  $\delta\psi$  в субмонослойном диапазоне покрытий как изменений  $\delta D(E,d)$  и  $\delta\phi_s$ , соответственно.

### *Литература:*

1. Ржанов А.В., Свиташев К.К., Семененко Л.В., Соколов В.К. Основы эллипсометрии. Новосибирск: Наука, 1979. 365 с.
2. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981. 583 с.

3. Archer R.J. //Opt. Soc. Amer. 1962. V.52. P.970.
4. Bartell L.S., Betts J.F. //J.Phys. Chem. 1960. V.64. P.1075.
5. Stromberg R.R., Grant W.H., Passaglia E.J. //Res. Nat. Bur. Std. 1964. V.68a. P.391.
6. Bootsma G.A., Meyer F. //Surf. Sci. 1969. V.14. P.52.
7. Meyer F., Bootsma G.A. //Surf. Sci. 1969. V.16. P.221.
8. Anderson P.A. //Phys. Rev. 1949. V.75. P.1205.
9. Артамонов О.М., Комолов С.А. //РиЭ. 1976. №9. С.1924.
10. Комолов С.А., Артамонов О.М. //ФТТ. 1976, т.20, №6. С47.
11. Комолов С.А. //ЖЭТФ. 1981. т.51, №9, с.1909.
12. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.:ИЛ, 1950. 304 с.
13. Plumb R.C. //J.Phys.Radium. 1964. V.25. P.69.
14. Roberts E.F.I., Ross D. //Surf Sci. 1976. V.56, P.4225.
15. Асалханов Ю.И., Иванов К.Н., Ширапова Д.Ц. //Приборы и техника эксперимента. 1991. №1. С.167.
16. Асалханов Ю.И., Домбровский И.И., Алексеев С.А. //Приборы и техника эксперимента. 1992. №1. С. 135.
17. Асалханов Ю.И., Кудряш А.П., Егоров Д.Д. //Приборы и техника эксперимента. 1984. №2. С.155.
18. А.С. №146661 (СССР). Устройство для позиционирования образца в вакууме /Вост.-Сиб. технол. ин-т. Асалханов Ю.И., Дондоков Д.Д., Пронькинов И.Т.//Б.И. 1988. №24. С.4.
19. Асалханов Ю.И. Исследование адсорбции газов на поверхности Мо (100) эллипсометрическим методом: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07. Л.: ЛГУ, 1975. 127 с.
20. Zaininger K.H., Reversz A.G. //RCA Rev. 1964. V.25. P.85.

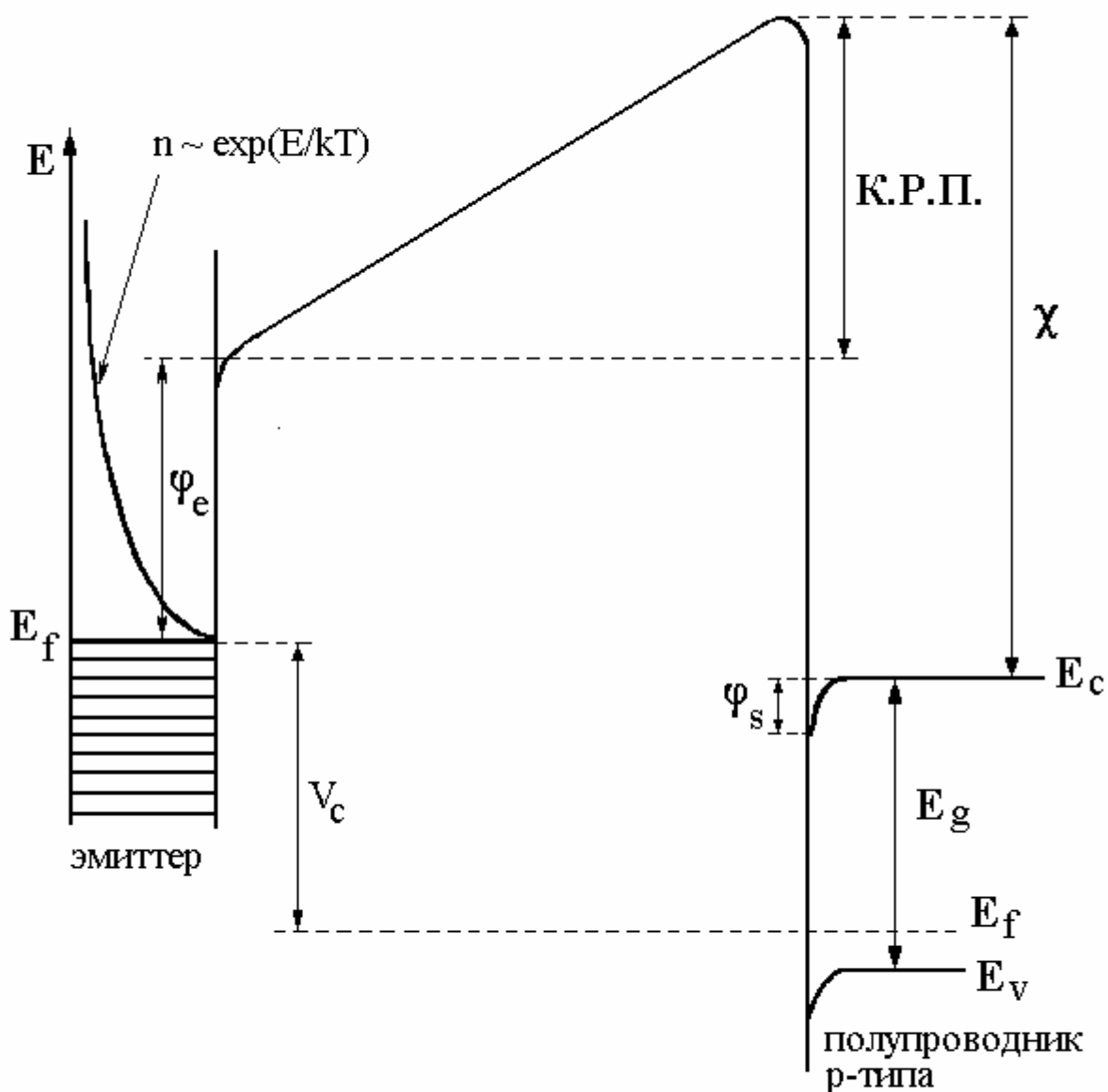


Рис.1. Принципиальная схема метода задерживающего потенциала для полупроводника p-типа при положительном заряде поверхностных состояний.  $E_f$  - уровни Ферми эмиттера и коллектора (монокристалл GaAs),  $V_c$  - напряжение смещения между уровнями Ферми катода пушки и монокристалла,  $E_g$  - ширина запрещенной зоны полупроводника,  $E_c$  и  $E_v$  - уровни для зоны проводимости и потолка валентной зоны,  $\phi_s$  - поверхностный потенциал,  $\chi$  - электронное средство, к.р.п. - контактная разность потенциалов,  $T$  - температура образца. .



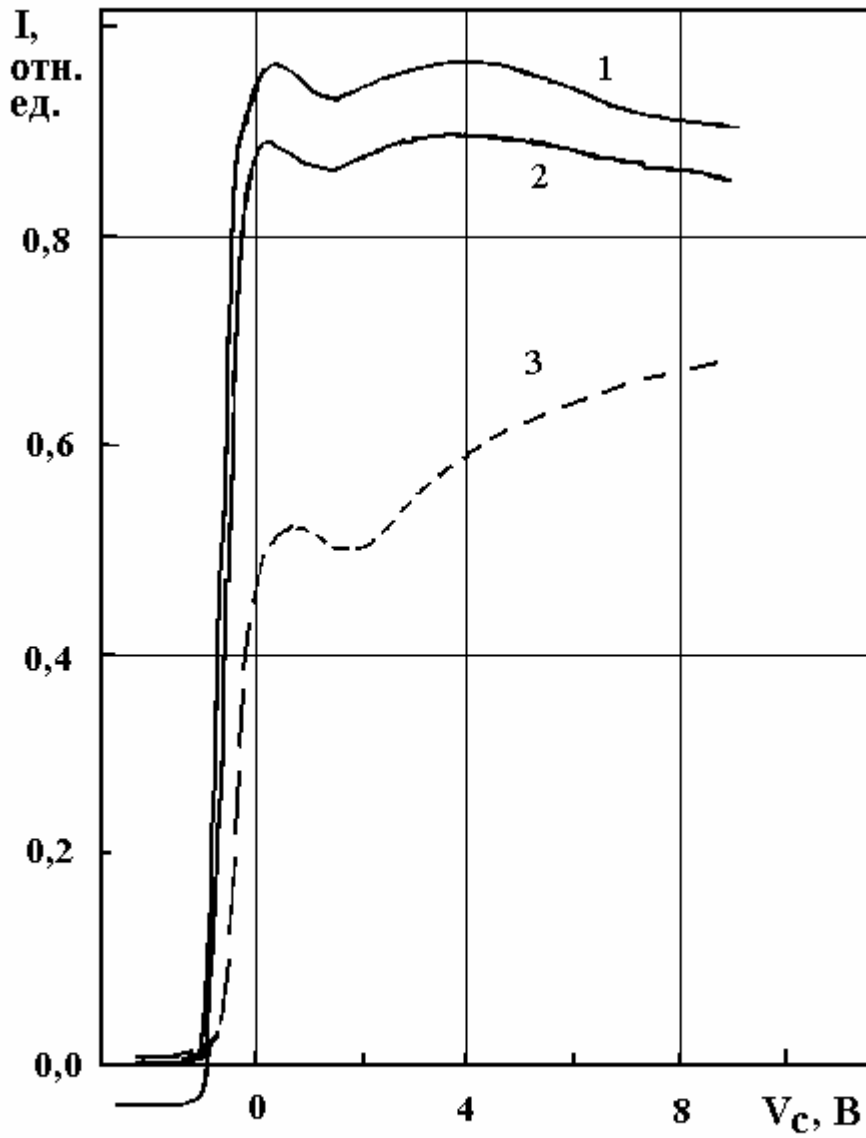


Рис.2. Эллипсометрические параметры монокристаллов GaAs (100) в процессе удаления естественного окисла с их поверхности, путем прогрева в высоком вакууме до указанных температур.  $\delta\Delta = \bar{\Delta} + \Delta$ ,  $\delta\psi = \bar{\psi} + \psi$ .

$\bar{\Delta}$  и  $\bar{\psi}$  - значения параметров, соответствующих поверхности с окислом,  $\Delta$  и  $\psi$  - в процессе удаления окисла.

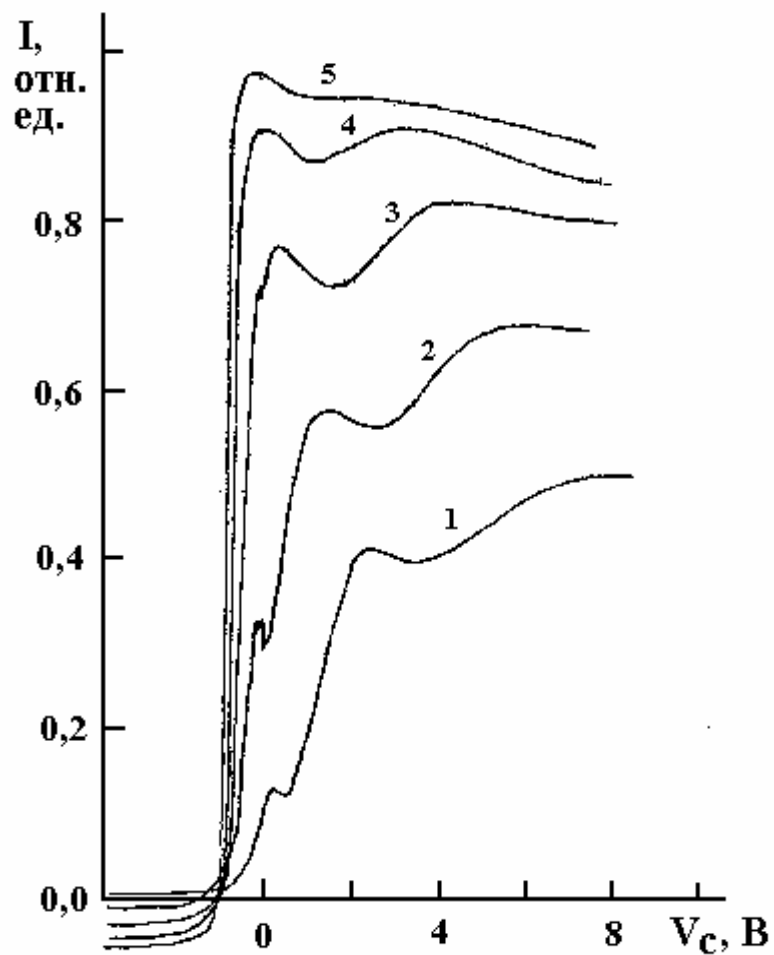


Рис.3. Один из этапов обратимых с температурой изменений ВАХ монокристаллов GaAs (100).

1 - при 620 К.

2 - непосредственно после охлаждения до 300 К.

3 - после выдержки образца при 300 К в течение 3-х суток при  $P=(2-3) \cdot 10^{-9}$  Торр.

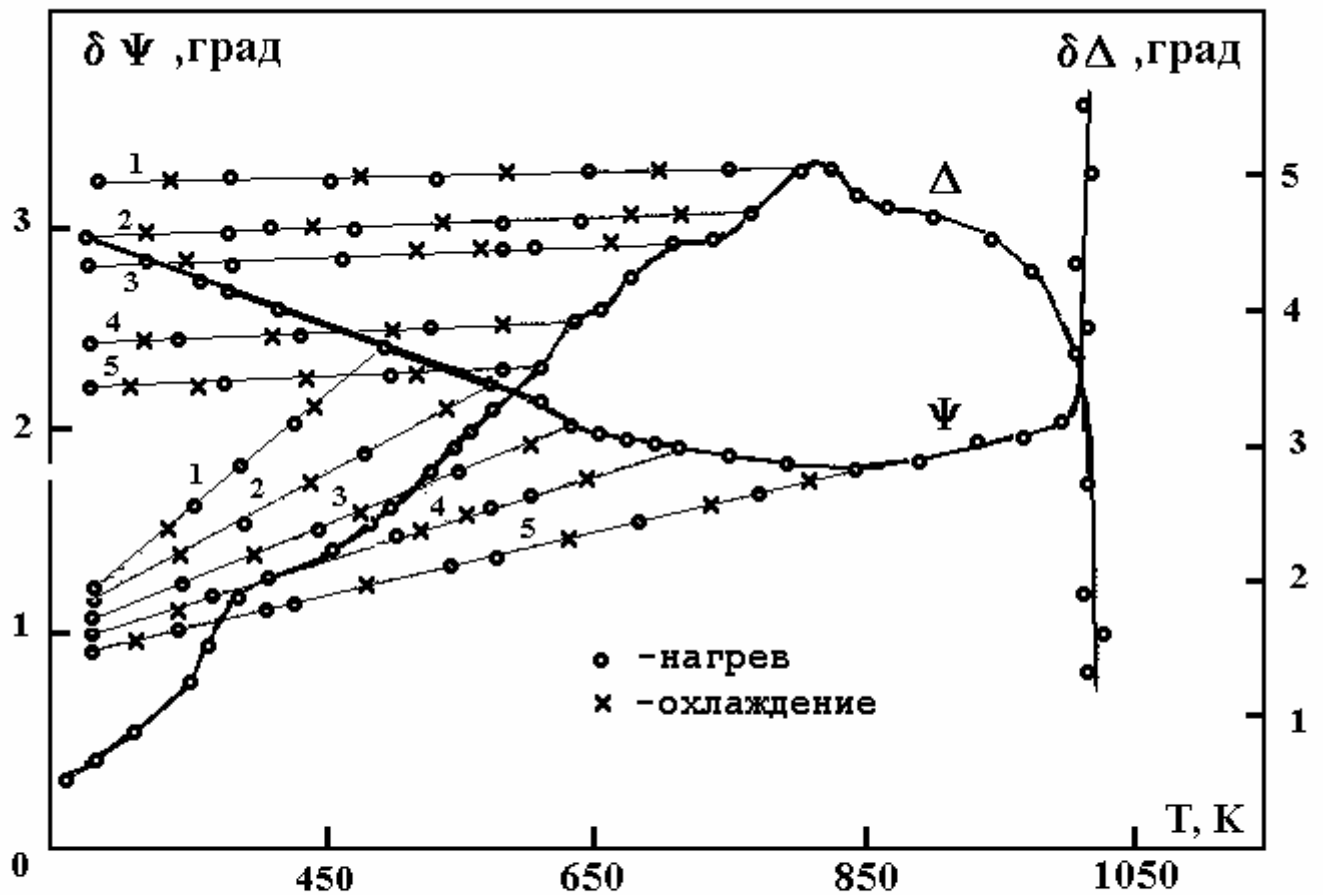


Рис.4. ВАХ монокристаллов GaAs (100) при удалении естественного окисла с их поверхностей путем нагрева до различных температур. Кривые записаны при комнатной температуре. 1 - 300 К; 2 - 380 К; 3 - 490 К; 4 - 52 К; 5 - 620 К.

МЕХАНИЗМЫ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ  
ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЕВ  $H_xLi_{1-x}TaO_3$ В.В. Атучин<sup>a)</sup>, К.К. Зилинг<sup>a)</sup>, Т.И. Григорьева<sup>a)</sup>, И.Е. Калабин<sup>b)</sup>

- a) *Институт физики полупроводников, 630090 Новосибирск, e-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru*
- b) *Новосибирский Государственный Технический Университет, 630092 Новосибирск, пр. К.Маркса 20*

## I. ВВЕДЕНИЕ

Танталат лития ( $LiTaO_3$ ) является одним из наиболее перспективных материалов для создания оптических волноводных слоев, используемых в интегральной оптике. Подобно традиционно используемому ниобату лития ( $LiNbO_3$  или LN), танталат лития (LT) обладает высокими электрооптическими коэффициентами, широкой областью прозрачности и низкими оптическими потерями [1]. Основным преимуществом LT по сравнению с ниобатом лития является повышенная стойкость к оптическим повреждениям, что позволяет создавать на основе LT интегрально-оптические устройства, способные пропускать излучение с большой плотностью мощности ( $\sim 15 \text{ кВт/см}^2$ ) [2]. В настоящее время наиболее перспективной технологией получения волноводных слоев на подложках LT является метод протонного обмена, то есть частичное замещение содержащихся в приповерхностных слоях кристалла ионов  $Li^+$  на ионы  $H^+$  [3]. В качестве среды для проведения данной химической реакции обычно используются расплавы легкоплавких ( $T_{пл}=200-300^\circ\text{C}$ ) органических кислот. Получаемые таким способом волноводные слои H:LT селективны по поляризации света и обладают электрооптическим эффектом при достаточно низком уровне легирования подложек водородом или, другими словами, в концентрационном интервале твердого раствора водорода в LT ( $\alpha$ -фаза соединений  $H_xLi_{1-x}TaO_3$ ).

В [4] была продемонстрирована возможность реализации управляемых интегрально-оптических устройств на основе протоннообменных слоев на основе LT. Однако практическое применение таких устройств лимитируется нестабильностью приращения необыкновенного показателя преломления  $\Delta n_e$ . Так, в [5-7] было показано, что показатель преломления в слоях H:LT может уменьшаться на  $\sim (1-3) \times 10^{-3}$  ( $\lambda=0.6328 \text{ мкм}$ ) за время от нескольких дней до двух месяцев. Резкое изменение параметров слабо легированного (область  $\alpha$ -фазы) волноводного слоя в результате кратковременных термообработок было обнаружено в [8]. В области температур от 50 до  $150^\circ\text{C}$  уровень  $\Delta n_e$  в слое

возрос от 0.005 до 0.022 ( $\lambda=0.6328\text{мкм}$ ) параллельно со снижением диффузионной глубины слоя втрое. Авторами работы [8] было сделано предположение о существовании фазового перехода в метастабильную фазу в указанном интервале температур. Несколько позже было установлено, что величина  $\Delta n_e$  в слоях Н:LT зависит от скорости охлаждения образца после термообработок при  $T=265\div 420^\circ\text{C}$  в широком интервале значений  $\Delta n_e$  [9].

В ряде работ, выполненных в последние годы, было показано, что отмеченные выше вариации значений  $\Delta n_e$  в слоях Н:LT связаны с существованием метастабильных при комнатной температуре фаз в соединениях  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  [10,11], релаксация которых до некоторого стабильного состояния и определяет изменение величины  $\Delta n_e$  в волноводах со временем. К настоящему времени существование таких метастабильных фаз, температурные интервалы фазовых переходов в соответствующую стабильную при комнатной температуре фазу и время жизни метастабильной фазы определены для высоких концентраций водорода в соединениях  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  или области  $\beta$ -фазы. Практически важная область низких концентраций водорода не исследовалась. Таким образом, цель настоящей работы состоит в нахождении метастабильных состояний (фаз) в соединениях  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  в зоне твердого раствора водорода в LT или в области  $\alpha$ -фазы, и установление температурных границ соответствующих фазовых переходов.

## II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались образцы танталата лития Z-среза, вырезанные из одного кристалла и имеющие форму параллелепипеда со сторонами  $20\times 10\times 1.5$  мм. Соотношение  $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Ta})$  в кристалле было оценено по величине двулучепреломления, равного 0.0026 ( $\lambda=0.6328\text{мкм}$ ) [12]. Определенная таким образом мольная доля Li колеблется от 49.52 до 49.65 мол% в зависимости от используемой калибровки между температурой Кюри LT и мольной долей Li в кристалле [13,14].

Протонный обмен производился в расплаве бензойной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) при температуре  $240^\circ\text{C}$  в течение 8 часов. Известно, что при данных условиях обмена формируются слои, представляющие собой  $\beta$ -фазу соединений  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  (область высоких концентраций водорода). Понижение уровня легирования до верхней границы концентрационной области  $\alpha$ -фазы было достигнуто путем последовательных отжигов на воздухе за счет диффузии примеси вглубь образца. Критерием заведомого достижения области  $\alpha$ -фазы служило снижение поверхностного значения приращения показателя преломления  $\Delta n_e(0)$  ниже величины 0.012 ( $\lambda=0.6328\text{мкм}$ ) [15] при выполнении условия, что профиль  $\Delta n_e$  по глубине

близок по форме к функции Гаусса. Формирование метастабильной фазы фиксировалось по изменению  $\Delta n_e(0)$  в зависимости от температуры закалки. Закалка представляла собой нагрев до определенной температуры, выдержку в течение 10 мин. и охлаждение до комнатной температуры за 5-7 минут. Были произведены последовательные закалки образцов в интервале температур от 60°C до 400°C с шагом 20°C.

Профили  $\Delta n_e$  по глубине определялись по спектрам эффективных показателей преломления волноводных мод  $N_m$ , измеренных в условиях призмного ввода света [16]. Возможная погрешность определения  $N_m$  составляла  $\pm 0.0002$ . Восстановление профилей производилось с помощью варианта обратного ВКБ-метода, предложенного в [17].

После проведения цикла закалок было проверено совокупное влияние данных термообработок на исходное распределение примеси водорода по глубине. С этой целью после последней закалки при 400°C был произведен дополнительный нагрев до 400°C в течение 10 минут с последующим медленным охлаждением в течение 1 часа для перевода легированного слоя в первоначальное состояние ( $\alpha$ -фазу). Профиль распределения показателя преломления совпал с тем, который был до цикла закалок. Данное обстоятельство позволяет заключить, что воздействие совокупности закалок при использованных временах и температурах на профиль распределения примеси пренебрежимо мало.

### III. РЕЗУЛЬТАТЫ

Зависимости величины  $\Delta n_e(0)$  от температуры закалки  $T$  для двух значений приращения показателя преломления представлены на Рис.1. Видно, что в интервале температур около 150°C по мере увеличения  $T$  наблюдается постепенный рост показателя преломления, достигающий  $\sim 2.5 \times 10^{-3}$  для концентрации водорода, соответствующей  $\Delta n_e(0) \sim 7 \times 10^{-3}$  (образец S1), и на  $\sim 1.4 \times 10^{-3}$  для  $\Delta n_e(0) \sim 5 \times 10^{-3}$  (образец S2). Таким образом, величина перепада  $\Delta n_e$  нарастает при увеличении концентрации водорода в пределах зоны  $\alpha$ -фазы. Области постоянства показателя преломления, по-видимому, соответствуют температурным интервалам существования  $\alpha$ - и  $\alpha'$ -фаз. Так, область существования стабильной при комнатной температуре  $\alpha$ -фазы с  $\Delta n_e = 0.007$  простирается от комнатной температуры до  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Область существования метастабильной  $\alpha'$ -фазы заключена в диапазоне от  $\sim 200^\circ\text{C}$  до минимум 400°C. Участки нарастания  $\Delta n_e(0)$  на Рис.1 соответствуют температурным интервалам фазового перехода  $\alpha \rightarrow \alpha'$ . Например, для слоя с  $\Delta n_e = 0.007$  этот участок простирается от 100 до 200°C. В то же время при  $\Delta n_e = 0.005$  образование  $\alpha'$ -фазы вполне возможно при закалке от температур, близких к комнатной. Отметим, что температура начала фазового перехода при достаточно малых  $\Delta n_e$

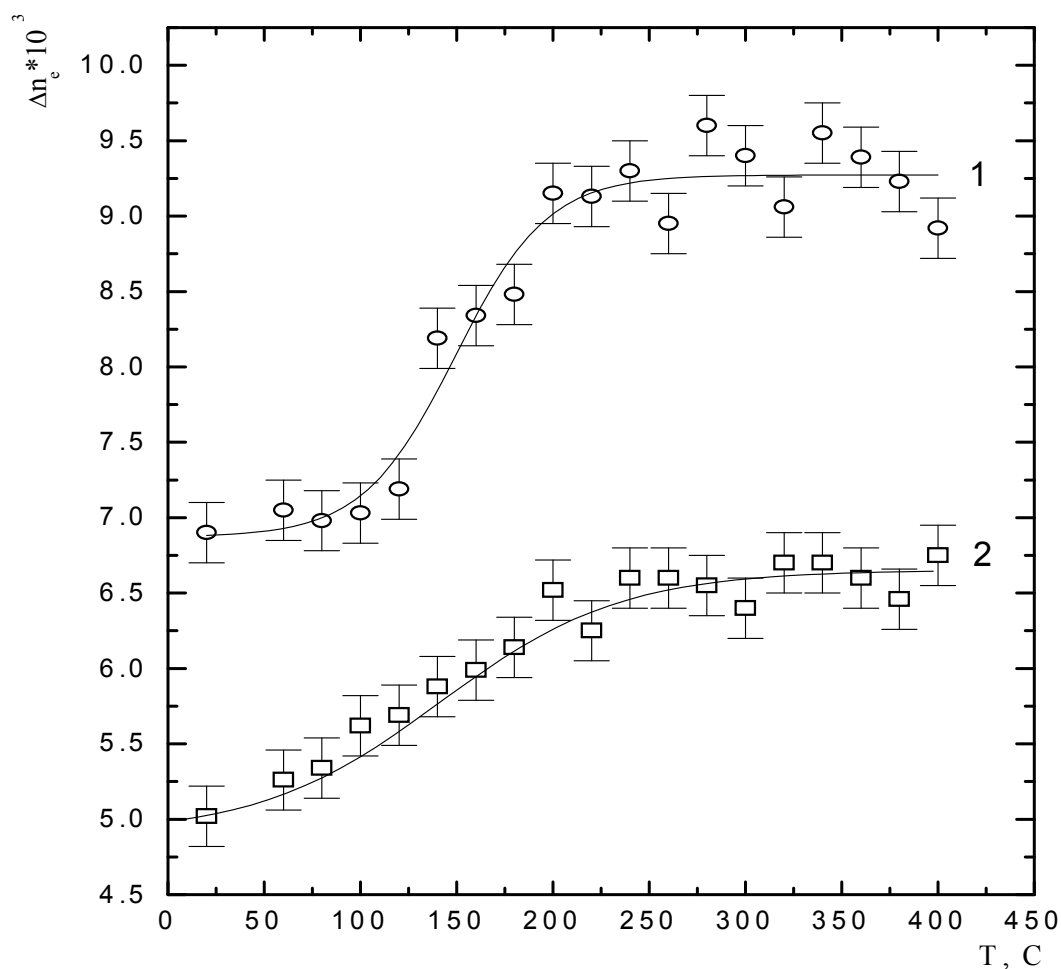


Рис.1 Зависимость приращения показателя преломления от температуры закалки: 1-образец S1; 2-образец S2.

соответствует стандартным рабочим температурам интегрально-оптических модуляторов  $\sim 50 \div 65^\circ\text{C}$ , используемых в настоящее время [18]. Следовательно, при недостаточной термостабилизации указанных приборов формирование  $\alpha'$ -фазы возможно при перепадах температур вблизи стандартного значения.

Существенный интерес представляет время жизни метастабильной  $\alpha'$ -фазы при комнатной температуре. Для определения данного параметра образец S1 был подвергнут закалке при  $T=300^\circ\text{C}$ , после чего прослежена кривая релаксации  $\Delta n_e$  в волноводном слое сначала при  $20^\circ\text{C}$ , а затем при  $100^\circ\text{C}$ . На Рис.2 представлена кривая распада  $\alpha'$ -фазы с повышенным  $\Delta n_e$  со временем при двух указанных температурах. Видно, что при комнатных условиях период полураспада метастабильной фазы весьма велик и близок к 1500 часам. При температуре около  $100^\circ\text{C}$  процесс фазового перехода из  $\alpha'$ -фазы в  $\alpha$ -фазу существенно ускоряется и в этих условиях период полураспада снижается до 5ч. Отметим, что полученные оценки времен полураспада  $\alpha'$ -фазы вполне сопоставимы с величинами, ранее полученными для метастабильной  $\beta'$ -фазы соединений  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  [10].

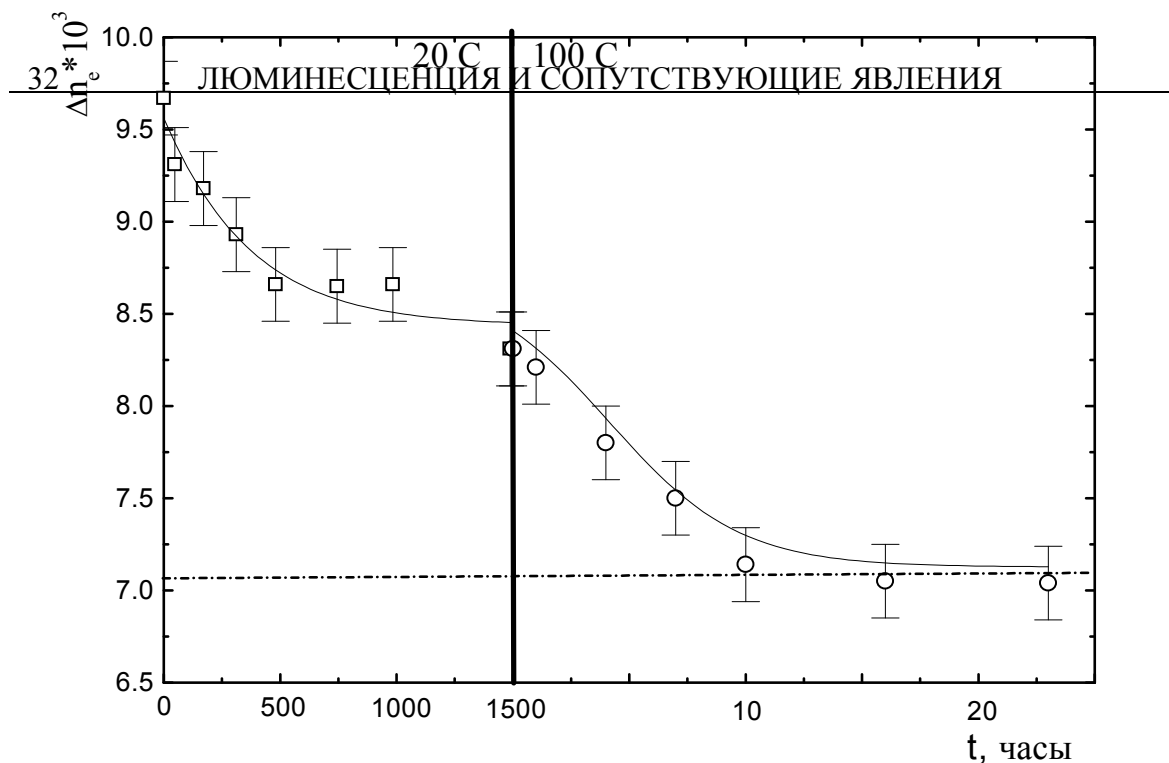


Рис.2 Релаксация  $\Delta n_e$  в волноводном слое S1, подвергнутом закалке при 300°C. Пунктирной линией показан уровень  $\Delta n_e$ , соответствующий стабильной при  $T=20^\circ\text{C}$   $\alpha$ -фазе

Таким образом, в результате проведенного исследования получены следующие результаты:

1. Обнаружена метастабильная при комнатной температуре  $\alpha'$ -фаза, обладающая более высоким показателем преломления, чем соответствующая стабильная  $\alpha$ -фаза соединений  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$ .

2. Установлено, что разность показателей двух упомянутых фаз уменьшается по мере снижения концентрации водорода.

3. Определены температурные интервалы фазового перехода  $\alpha \rightarrow \alpha'$  при двух значениях  $\Delta n_e$ . В частности, для  $\Delta n_e(0)=0.005$  данный интервал простирается от 20 до 200°C, что заметно шире соответствующего интервала, оцененного в [8].

4. Известно, что номинально чистые кристаллы ЛТ, то есть не легированные преднамеренно водородом, всегда содержат некоторое количество данной примеси, что следует из наличия соответствующей полосы поглощения в области частот  $3500 \div 3450 \text{ см}^{-1}$  [19]. Следовательно, промышленные кристаллы ЛТ представляют собой низколегированную  $\alpha$ -фазу. Можно предположить, что и в этом случае при закалке от температур выше 100°C возможно образование метастабильной  $\alpha'$ -фазы с повышенным  $n_e$ . Более того, в связи со схожестью большинства физических и химических свойств танталата и ниобата лития, вероятно, что подобный эффект будет наблюдаться и в номинально чистом ниобате лития.

5. При изготовлении волноводных структур на основе  $\alpha$ -фазы соединений  $\text{H}_x\text{Li}_{1-x}\text{TaO}_3$  и вариациях температурных параметров



функционирования интегрально-оптических приборов на их основе возможно образование метастабильной  $\alpha'$ -фазы и, как следствие, длительная нестабильность параметров волноводов. Данное обстоятельство следует учитывать при создании и эксплуатации приборных структур на основе волноводов указанного типа.

*Литература:*

1. Ю.С. Кузьминов, Ниобат и танталат лития. -М. Наука, 1975.
2. G.L. Tangonan, M.K. Barnoski, J.F. Lotspeich, and A.Lee, High optical power capabilities of Ti-diffused LiTaO<sub>3</sub> waveguide modulator structures, Appl. Phys. Lett., 1977, V.30, N.5, P.238-239.
3. W.B. Spillman, N.A. Sanford, and R.A. Soref, Optical waveguides in LiTaO<sub>3</sub> formed by proton exchange, Optics Lett., 1983, V.8, N9, P.497-498.
4. T. Findakly, P. Suchoski, and F. Leonberger, High-quality LiTaO<sub>3</sub> integrated-optical waveguides and devices fabricated by the annealed-proton-exchange technique, Optics Lett., 1988, V.13, N.9, P.797-799.
5. T. Maciak, Characterization of proton exchange optical waveguides in Z-cut LiTaO<sub>3</sub>, Int. J. Optoelect., 1992, V.7, N4, P. 557-563.
6. P.J Matthews. and A.R. Mickelson, Instabilities in annealed proton exchanged waveguides in lithium tantalate, J. Appl. Phys. 1992. V.71. N11. P.5310-5317.
7. H. Åhlfeldt and F. Laurell, Drift of phasematching wavelength for quasi-phasematching LiTaO<sub>3</sub> waveguides, Elect. Lett., 1995, V.9, P.750-751.
8. H. Åhlfeldt, J. Webjörn, F. Laurell, and G. Arvidsson, Postfabrication changes and dependence on hydrogen concentration of the refractive index of proton-exchanged lithium tantalate waveguides, J. Appl. Phys., 1994, V.75, N2, P.717-727.
9. I. Savatinova, S. Tonchev, R. Todorov, M.N. Armenise, V.M.N. Passaro, and C.C. Ziling, Electro-optic effect in proton exchanged LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> waveguides, J. Lightwave Techn., 1996, V.14, N3, P.403-409.
10. В.В. Атучин, К.К. Зилинг, И. Саватинова, II конф. SMRA "Материалы Сибири", 6-9 сент. 1998, Барнаул.
11. I. Savatinova, C.C. Ziling, and V.V. Atuchin, Metastable states in proton exchanged layers H:LiMO<sub>3</sub> (M=Nb,Ta), Opt. Mater., 1999, V.12, P.157-162.
12. В.В. Атучин, Зависимость показателей преломления LiTaO<sub>3</sub> от состава кристалла, Оптика и спектр., 1989, т.67, №6, с.1309-1312.
13. R.L. Barns and J.R. Carruthers, Lithium tantalate single crystal stoichiometry, J. Appl. Cryst., 1970, V.3, N5, P.395-399.
14. М.Н. Палатников, Н.В. Сидоров, Д.В. Макаров, И.В. Бирюкова, Ю.А. Серебряков, О.Э. Кравченко, В.Т. Калинин, Температура Кюри ниобата и танталата лития различного химического состава, Труды 4 межд. конф. "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура,

- применение", Александров, 1999, т.1, стр.524-539.
- 15.D.B. Maring, R.F. Tavlykaev, R.V. Ramaswamy, Yu.N. Korkishko, V.A. Fedorov, J.M. Zavada, Effect of crystal phases on refractive index profiles of annealed proton-exchanged waveguides in X-cut LiTaO<sub>3</sub>, Appl. Phys. Lett., 1998, V.73, N4, P.423-425.
- 16.H. Onodera, I. Awai, J. Ikenoue, Refractive-index measurement of bulk materials: prism coupling method, Appl. Optics, 1983, V.22, N.8, P. 1194-1197.
- 17.Панькин В.Г., Пчелкин В.Ю., Шашкин В.В., О применении ВКБ-метода для определения профиля показателя преломления в плоских диффузионных волноводах, Квант. элект., 1977, Т.4, №7, стр.1497-1502.
- 18.H. Nagata, Activation energy of dc-drift of X-cut LiNbO<sub>3</sub> optical intensity modulators, IEEE Phot. Techn. Lett., 2000, V.12, N4, P.386-388.
- 19.I. Savatinova, M. Kuneva, Z. Levi, V. Atuchin, K. Ziling, M. Armenise, Proton exchange in LiTaO<sub>3</sub> with different stoichiometric composition, Proc. SPIE, 1990, V.1374, P.37-46.

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ 

V.V. Atuchin<sup>a)</sup>, V.G. Kesler<sup>a)</sup>, I.A. Lisova<sup>b)</sup>, L.D. Pokrovsky<sup>a)</sup>, N.A. Pylneva<sup>b)</sup>,  
and A.M. Yurkin<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup>*Institute of Semiconductor Physics, 630090, Novosibirsk 90, Russia. E-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru*

<sup>b)</sup>*Institute of Mineralogy and Petrography, 630090, Novosibirsk 90, Russia. E-mail: pylneva@online.sinor.ru*

## 1. INTRODUCTION

Lithium triborate,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO), is an extensively used nonlinear optical crystal that combines wide transparency and moderate non-linear coefficients [1,2]. A great variety of nonlinear interactions of optical waves has been realized in LBO elements. Recently, LBO crystals were characterized by record bulk damage threshold,  $45\text{GW}/\text{cm}^2$  at  $\lambda=1.064\mu\text{m}$ , 1.1ns pulse width, among inorganic frequency conversion crystals [3]. At the present time the growth of high quality LBO crystals up to 10cm in size is feasible that permits the formation of nonlinear optical elements as long as 25mm in some phase-matching directions without crossing growth sector boundaries [4]. The creation of high-performance end faces is one from the key steps in nonlinear element technology. Mechanical or mechano-chemical polishing is used to this end universally and, traditionally, to classify the availability of the surface prepared in this fashion such geometrical criteria as crystallographic orientation, roughness, parallelism, and a scratch and dig standard are employed [2,5]. In the most practical cases the totality of the parameters is enough to describe the quality of optical surfaces of chemically inert materials. As to LBO, it is known that surface can vary his chemical composition due to contact with atmosphere at crystal growth temperatures  $700\div 800^\circ\text{C}$  [6]. Furthermore, temporal changes in LBO surface structure were detected even at room temperature [7].

Properties of LBO surface are particularly important for nonlinear optical applications. So, when the antireflection coatings are created at the end faces of the elements, then adhesion of evaporated oxide film is greatly dependent on the surface chemical state. As to LBO using at high laser powers, presently the acceptable laser intensities are limited by surface optical damage [2]. The surface damage threshold at  $\lambda=1.064\mu\text{m}$  is only  $25\text{GW}/\text{cm}^2$  for 0.1ns pulse duration [1] whereas two times higher bulk threshold was measured for a decade higher pulse width [3]. The relation may also be induced by the difference between surface and bulk crystal properties.

To understand the real characteristics of LBO surfaces the chemical composition in parallel with crystal structure were studied in the present work.

For comparison, the mechanically polished surfaces and natural crystal face were investigated .

## 2. EXPERIMENT

Optical quality LBO crystals,  $100 \times 82 \times 45 \text{ mm}^3$  in size, were grown by the TSSG method without pulling and rotating [4]. High pure powders of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , and  $\text{MoO}_3$  were used for flux preparation. The lattice parameters of the crystal are  $a=8.441(4)$ ,  $b=7.379(3)$ , and  $c=5.138(3)$ . The hydrostatic density measured for  $12 \text{ cm}^3$  optically clear block was  $\rho=2.4789 \text{ g/cm}^3$ . Thus the molar mass of so grown material is  $M=119.4 \pm 0.2 \text{ g/mole}$  that is consistent with the theoretical value  $M=119.37 \text{ g/mole}$  calculated from nominal chemical formula  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ .

To be a reference sample for surface chemical composition and structure, a plate (S1) with as-grown (110) crystal face was prepared. The choice of this face was governed by low growth rate in this direction providing high structure quality and optical flatness of the surface. Two samples (S2, S3) were cut from the central part of the crystal. This part typically is free of any structural defects in accordance with preliminary tests by X-ray topography. Big planes (100) of the substrates were polished mechanically with diamond dust lubricated by water. Finally, the substrate S3 was hand treated in glycerol-based etchant [8], 20min at  $22^\circ\text{C}$ , to remove, as it was believed, the imperfect surface layer created by mechanical polishing.

Surface crystallographic properties were revealed by RHEED (reflection high energy electron diffraction) at electron accelerating voltage 50kV. For charging effect elimination the charge-neutralization flood gun was utilized. Changes in chemical composition were controlled with XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). X-ray photoemission spectra were obtained with MAC-2 (RIBER) analyser using nonmonochromatic  $\text{Mg K}_\alpha$  radiation (1253.6eV). The resolution of the measurements was 0.5eV. Binding energy scale was calibrated in reference to  $\text{Cu 2p}$  (932.7eV) and  $\text{Cu 3p}$  (75.1eV) lines yielding the accuracy of  $\pm 0.1 \text{ eV}$  in any peak position determination. Photoelectron energy drift due to charging effects was taken into account in reference to position of  $\text{Ar 2p}_{3/2}$  (242.3eV) line. Slight surface doping by Ar was achieved as a result of ion bombardment. Standard practice to use  $\text{C 1s}$  line for the reference was impossible because of complex carbon energy band structure.

## 3. RESULTS

RHEED observation of S1 surface shows the Kikuchi-lines picture in combination with strong background and halo. So, as-grown (110) face is defined as perfect monocrystal surface covered by any amorphous compound, structured partly. Presumably, the compound is a product of chemical reaction

of LBO with atmosphere components during crystal cooling in chamber after growing, similar to detected in Ref.6. To remove the amorphous layer the hand treating, just as earlier for sample S3, was applied. Halo pattern was extinguished after 10 min processing. Only weak background and clear LBO Kikuchi lines were exhibited after 15 min extra treating. So, in the following the surface was used as an internal standard of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  chemical composition in XPS measurements.

The results of comparative sample characterization by RHEED just before XPS analysis are presented in Table I. It is reasonable to point that hand treating of S3 surface significantly decreases the amorphous component induced by mechanical polishing.

Table I. Surface structure characterization.

S1 sample, as-grown (110) face after 25 min hand treatment	clear Kikuchi lines + weak background
S2 sample, mechanical polishing	Kikuchi lines + strong background
S3 sample, mechanical polishing + 20 min hand treatment	Kikuchi lines + background (weaker than for S2)

First examination of photoemission spectra demonstrates the presence of strong peaks of O, C, B, and Li for all three samples and weak peaks of Na (263.3, 1071.5eV) for S2 and S3. To remove the adsorbed carbon compounds layer the surfaces were subjected to Ar ion bombardment for 100 min at ion energy 3 keV that results in drastic depression of the main carbon band component near 284.1÷284.3eV. Subsequently, for samples S2 and S3 the bombardment was continued once again for 30 min searching for the following carbon intensity decrease but without success. So, the carbon intensities achieved by the bombardment correspond to residual levels in near surface layers. Energy peak position of the basic elements and LBO valence band components A, B, and C measured for etched crystal face along with literature data are submitted in Table II. One can see that the compatibility of earlier reported values with ours is only satisfactory. The variations, as it seems, would be appeared due to difference in LBO surface preparation and energy scale calibration methods.

To reveal the chemical composition changes in a result of different surface preparation the detailed element spectra were measured. In Fig.1 the boron 1s core level is shown. A great lowering of boron concentration in mechanically polished surfaces with reference to that of (110) LBO crystal face is evident. Peak energies of B 1s are the same for all samples and are in close relation to B 1s binding energy in  $\text{B}_2\text{O}_3$  oxide (191.4eV) [12]. As to oxygen and lithium spectra, not shown here, again a significantly decayed intensities were detected

Table II. Binding energies (eV) of basic elements and valence band components.

element	O 1s	C 1s	B 1s	Li 1s	O 2s	A	B	C
S1	531.4	282.4	191.7	54.9	24.0	13.4	8.6	5.3
[9]*	531.6	284.6	192.0	55.5	25.0	13.4	10.0	6.2
[10]**						9	6	2
[11]***	533				21	10	6	2

\* some crystal face, binding energies drift due to surface charging was accounted with respect to C 1s (284.6eV) peak

\*\* sample preparation and binding energy calibration method were not reported

\*\*\*polished surface

for the elements in S2 and S3 samples in reference to S1, in S2 both signals are higher than in S3. Binding energies of Li 1s (54.9eV), O 2s (24.0eV) and valence band components are persisted for all samples. The maximum energies of O 1s (531.4eV) peaks are the same for S1 and S2, slight shift to 531.6 eV was measured for S3.

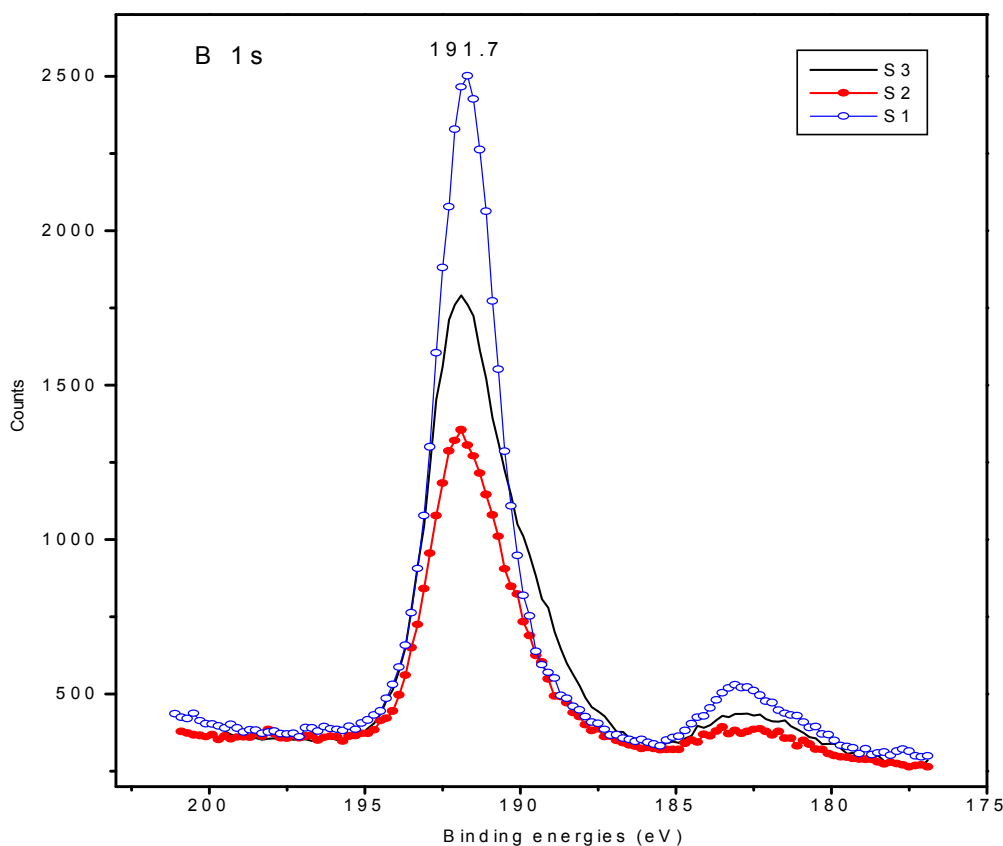


Fig.1. Boron 1s core level.

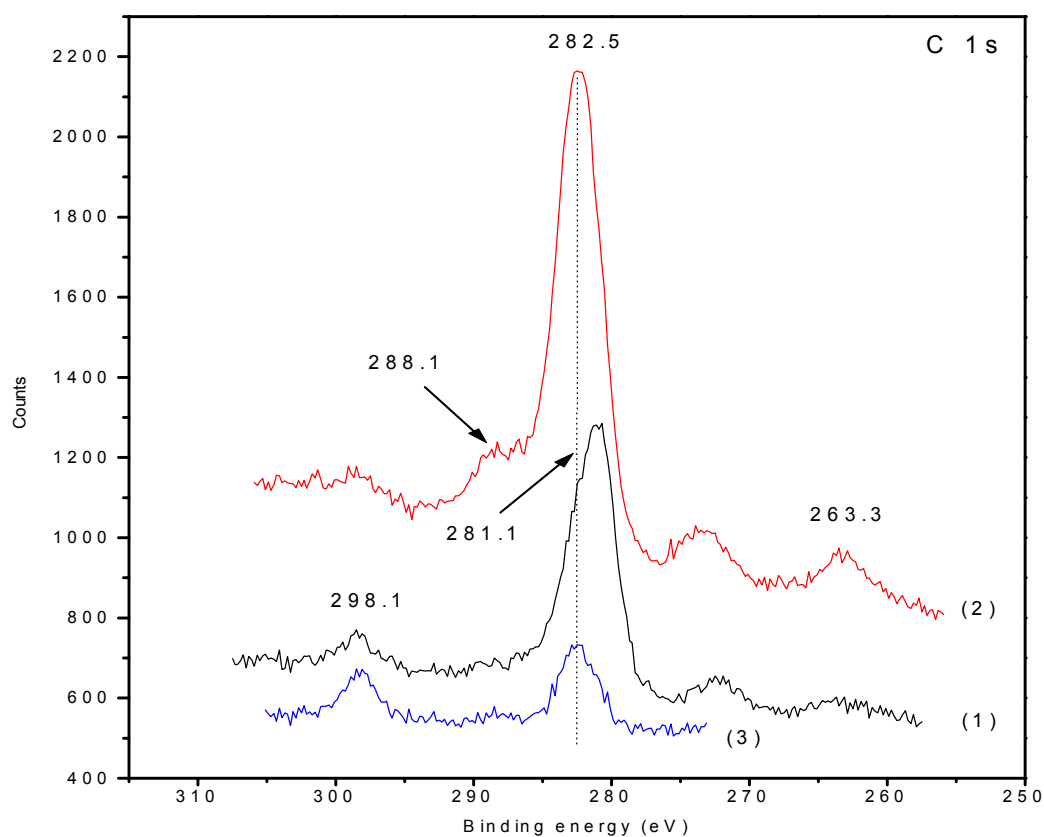


Fig.2. Carbon 1s core level: 1 - S3; 2 - S2; 3 - S1.

In Fig.2 C 1s core level is presented for ion etched surfaces. One can see high carbon intensities for S2 and S3 samples. So, carbon enriching of the surfaces happens during polishing procedure. It should be remarked that the maximum energies of the peaks are greatly others than those obtained at surfaces before Ar ion bombardment ( $284.1 \div 284.3$  eV). Apparently, the chemical characteristics of the carbons at starting surfaces and bombarded ones are different. Relative atom concentrations of basic elements including carbon are tabulated in Table III. Here the composition of S1 surface was postulated as according to LBO nominal formula  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . Then, lithium, boron, and oxygen contents of S2 and S3 surfaces were calculated through a ratio of element peak areas, O 1s peak was used for oxygen, keeping S1 peaks as a reference. Carbon to boron relative concentrations were determined individually for every sample with using element peak squares and element sensitivities taken from Ref.13.

As it can be seen from the Table III, the relative concentrations of Li, B, and O at polished surfaces S2 and S3 are near the same as those given by LBO relation  $\text{Li}:\text{B}:\text{O}=1:3:5$ , with some enriching of S2 surface by lithium. Taking into account the absence of shifts in basic elements energy peak positions for all samples we can conclude that LBO surface, mechanically polished with diamond dust suspension, should be defined as a combination of pure LBO with

carbon inclusions without solid solution formation. Carbon compound can not form a continuous layer, otherwise it should be removed totally by ion etching. Leopard skin is a good mind model to imagine the surface structure, light basis is LBO monocrystal plateau and dark spots are generated by amorphous carbon islands. It seems reasonable to consider the amorphous carbon fields as the main source of background appearance at RHEED patterns. As to practical needs, the chemical composition and crystal structure of mechanically polished LBO surface may be successfully improved by hand treating in suitable borate etchant approaching the crystal face characteristics.

Table III. Relative element concentrations, carbon in reference to boron.

sample	O	B	Li	C
S1	0.56	0.33	0.11	0.05
S2	0.29	0.15	0.09	0.77
S3	0.39	0.22	0.07	0.25

*References:*

1. C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, and S. Lin, *J. Opt. Soc. Am. B*, V.6, P.616, 1989.
2. D.N. Nikogosyan, *Appl. Phys. A*, V.58, P.181-190, 1994.
3. Y. Furukawa, S.A. Markgraf, M. Sato, H. Yoshida, T. Sasaki, H. Fujita, and T. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.*, V.65, N12, P.1480-1482, 1994.
4. E. Prochnow and D.F. Edwards, *Appl. Opt.*, V.37, N34, P.8130-8131, 1998.
5. N.A. Pylneva, N.G. Kononova, A.M. Yurkin, G.G. Bazarova, and V.I. Danilov, *J. Cryst. Growth*, V.198/199, P.546-550, 1999.
6. E. Brück, R.J. Raymakers, R.K. Route, and R.S. Feigelson, *J. Cryst. Growth*, V.128, P.933-937, 1993.
7. T.I. Grigorieva, C.C. Ziling, L.I. Isaenko, L.D. Pokrovsky, and L.I. Gubenko, *Proc. of IV Int. Conf. "Crystals: Growth, Properties, Real Structure, Applications"*, V.2, P.57-63, Oct. 18-22, 1999, Alexandrov, Russia.
8. K. Polgár and Á. Péter, *J. Cryst. Growth*, V.134, P.219-226, 1993.
9. A.U. Kuznetsov, M.V. Kuznetsov, I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov, and V.A. Maslov, *Fizika Tverdogo Tela*, V.36, N3, P.845-848, 1994 (in Russian).
10. W.Y. Hsu and R.V. Kasowski, *J. Appl. Phys.*, V.73, N8 P.4101-4103, 1993.
11. R.H. French, J.W. Ling, F.S. Ohuchi, and C.T. Chen, *Phys. Rev. B*, V.44, N16, P.8496-8502, 1991.
12. V.I. Nefedov, *Photoelectron spectroscopy of chemical compounds*, Moscow, Chemistry, 1984, P.256.
13. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., Minnesota, 1979.



REAL STRUCTURE OF POLISHED  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SURFACESV.V. Atuchin<sup>1</sup>, A.E. Kokh<sup>2</sup>, L.D. Pokrovsky<sup>1</sup>

*1-Institute of Semiconductor Physics, 630090, Novosibirsk, 90, Russia. E-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru*

*2-Institute of Mineralogy and Petrography, 630090, Novosibirsk, 90, Russia. E-mail: kokh@mail.ru*

Beta-barium borate,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (BBO) is a new nonlinear optical crystal, which is heavily used for harmonic generation in the ultraviolet because of wide transparency range, comparatively high nonlinear coefficients, and high optical damage resistance [1]. The single-shot bulk damage threshold was obtained as 50 GW/cm<sup>2</sup> ( $\lambda=1.064\mu\text{m}$ , 14ns) and surface damage threshold was estimated to be an order of magnitude lower [2]. Recently,  $\beta$ -BBO was characterized by bulk optical breakdown threshold as  $4.4\pm 0.1$  GW/cm<sup>2</sup> ( $\lambda=1.064\mu\text{m}$ , 10ns,  $10^4$  shots) and two times lower threshold for the surface damage [3]. It is seen from the data that the surface properties of BBO substrate is a limiting factor for acceptable pump power. One possible reason for the relation is the formation of surface imperfections during the polishing procedure.

The formation of finely polished surfaces is one from the key technological procedures in nonlinear element creation, especially for BBO because of hygroscopicity and softness [1]. Currently, a hand mechanical polishing is used for the purpose [4]. Traditionally, the totality of such geometrical criteria as crystallographic orientation, parallelism, surface roughness, and a scratch and dig standard is considered to be enough to describe the applicability of the polished surfaces. As a result, a great variability in BBO surface stability when it contacts with air and irreproducible adhesion of antireflection coatings is a usual thing. For example, to prevent the surface degradation of BBO nonlinear elements the users were forced to design such empirical methods as holding the crystal in oven at a constant increased temperature [5] or using protection coatings [6]. Now it is clear that BBO is not inert material at ambient conditions and, respectively, the near surface layer of the substrate may be greatly modified by polishing. So, the real chemical composition and crystal structure of polished BBO surface must be considered. The report presents experimental results on the growth of  $\beta$ -BBO single crystals and formation of the substrates with high-quality polished surfaces. The real surface structure was controlled by the reflectance high-energy electron diffraction (RHEED) at electron accelerating voltage 50kV. For charging effect elimination the charge-neutralization flood gun was utilized.

The  $\beta$ -BBO monocrystals were grown by TSSG method from a melt-solution with Na<sub>2</sub>O as a solvent [6]. A precision heating furnace with vertically placed resistive heaters was used to form an axial-symmetry heat field that is free of

distortion by facing effects [7]. According to the constitution diagram an initial concentration of the solvent was chosen to be 21-23 mol%. After the nucleation, which was fixed by weight sensor, the cooling proceeded with 0.05 grad/h till the appearance of growing crystal. Then, the crystal pulling was started with 0.5 mm/day, so the crystal width was growing up to the size of 0.8 crucible diameter. After the weight change has reached 6 g/day the pulling rate is lowered. As a result, optical quality BBO crystals with no complementary absorption at room temperature up to <200nm were grown successfully [6].

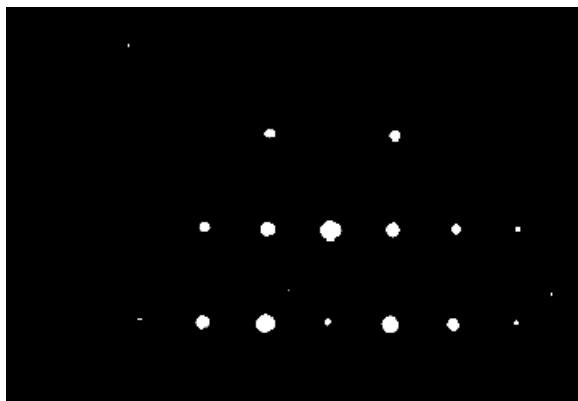
Starting X-, Y- and Z-cut BBO surfaces were produced at the final stage by mechanical polishing with water suspension of 0,1 $\mu$ m diamond dust. RHEED observation demonstrates only a background signal for the three cuts under investigation. So, the mechanically polished BBO surface is covered by a continuous layer of amorphous material, which is at least 50 Å in thickness.

As it was demonstrated experimentally for Y-cut surface, the structure can be modified by annealing in air. Any transformations have not been detected after hour long treating at the temperatures of 100÷300°C. Texture formation was revealed at the surfaces annealed at 400 or 500°C (1 hour). The exposure of the sample to 600°C, 1 hour, results in  $\beta$ -BBO polycrystal formation at the surface. Annealing at 700°C, 1 hour, induces the formation of Ba<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> polycrystal layer. Finally, the heat treatment at 800°C (1h) gives only background at RHEED picture, so the formation of amorphous compound takes place at high temperatures.

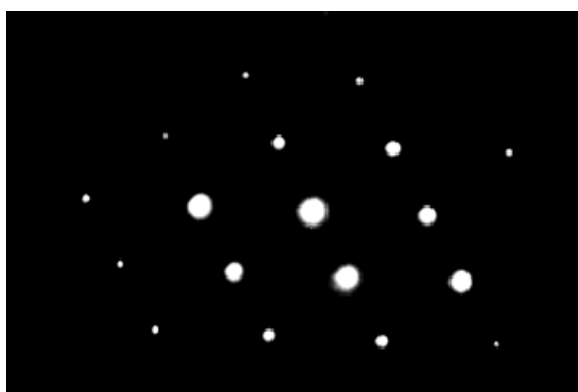
With the aim to improve the crystallographic quality of BBO surface the mechano-chemical hand polishing was applied. A mixture of glycerin with ascorbic acid was used as an agent; the solution was reported earlier as polishing etchant for BBO at 100°C [8]. We produce the etching at 20°C. After the 10-min hand treating the etchant residues were removed by water. The pattern of  $\beta$ -BBO monocrystal spots was detected by RHEED for the surfaces of X-, Y- or Z-cuts. For instance, in Fig.1 RHEED patterns are presented for etched surface of Z-cut. The transformation of diffraction picture from shown in Fig.1 (a) to shown in Fig.1 (b) was produced by sample rotation through 30 degrees around the normal axis. The pictures were attributed to electron diffraction patterns from  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, R3c space group, a=12.519Å, c=12.723Å [9]. Consequently, the described etching procedure removes the amorphous layer created by mechanical polishing and exposes the monocrystal undamaged surface. It is reasonable to point, that this state of  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> surface is unstable at room conditions, supposedly due to chemical reaction with water vapour in air. Nevertheless, the monocrystal spots were detected by RHEED even after twelve days keeping in contact with air. For seven more days the combination of monocrystal spots and background signal was discovered. So, any amorphous compound is appeared at the surface with time.

Thus, the monocrystal surfaces of  $\beta$ -BBO can be produced by mechano-chemical treatment in the solution of ascorbic acid in glycerin. High

crystallographic quality of the surface degrades during a few days, obviously, due to the chemical reaction between  $\beta$ -BBO and atmospheric moisture, resulting in the formation of amorphous compounds.



a



b

Fig.1. RHEED patterns from the mechano-chemically etched  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  Z-cut surface: a) in  $(\bar{1}10)$  orientation; b) in  $(010)$  orientation.

*References:*

1. D.N. Nikogosyan, Beta barium borate (BBO), Appl. Phys., 1991, V.A52, P.359-368.
2. H. Nakatani, W.R. Bosenberg, L.K. Cheng, and C.L. Tang, Laser-induced damage in beta-barium metaborate, Appl. Phys. Lett, 1988, V.53, N26, P.2587-2589.
3. H. Kouta, Wavelength dependence of repetitive-pulse laser-induced damage threshold in  $\beta$ - $\text{BaB}_2\text{O}_4$ , Appl. Opt. 1999. V.38. N3. P.545-547.
4. E. Prochnow and D. F. Edwards, The precision hand polishing of BBO and LBO, Appl. Optics, 1998, V.37, N34, P.8130-8131.

5. L.J. Bromley, A. Guy, and D.C. Hanna, Synchronously pumped optical parametric oscillation in beta-barium borate, *Optics Commun.*, 1988, V.67, N4, P.316-320.
6. A.E. Kokh, V.A. Mishchenko, V.D. Antsigin, A.M. Yurkin, N.G. Kononova, V.A. Guets, Yu. K. Nizienko, and A.I. Zakharenko, Growth and investigation of BBO crystals with improved characteristics for UV harmonic generation, *Proc. SPIE*, 1999, V.3610, P.139-147.
7. A.E. Kokh, N.G. Kononova, and P.W. Mokruchnikov, An azimuthal pattern of heat field in  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystal growth, *J. Cryst. Growth*, 2000, V. 216, N1-4, P.359-362.
8. K. Polgár and Á. Péter, Etching study on beta barium metaborate ( $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) single crystals, *J. Cryst. Growth*. 1993, V.134, P.219-226.
9. R. Fröhlich, Crystal structure of the low-temperature form of BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Zeits. kristall.* 1984, V.168, P.109-112.

DILATATION AND SPONTANEOUS POLARIZATION IN LIGHT ION  
IMPLANTED LiNbO<sub>3</sub> AND LiTaO<sub>3</sub> OPTICAL WAVEGUIDESV.V. Atuchin<sup>1</sup>, I.V. Mukhina<sup>2</sup>, H. Nagata<sup>3</sup>

*1-Institute of Semiconductor Physics, 630090, Novosibirsk 90, Russia E-mail:  
atuchin@thermo.isp.nsc.ru*

*2-Novosibirsk State Technical University, 630092, Novosibirsk 92, C. Marx  
aven., 20, Russia.*

*3-New Technology Research Laboratories, Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.,  
585 Toyotomi-cho, Funabashi, Chiba 274-8601, Japan.*

## 1. Introduction

Crystals of LiNbO<sub>3</sub> (LN) and LiTaO<sub>3</sub> (LT) are among the most promising materials for integrated optics purposes because of their high electrooptical and nonlinear optical properties. One way to produce an optical waveguide in LN or LT is to implant the surface layer by high-energy light element ions [1]. As a result the two-layered structure is formed. In the near surface layer, where the electronic processes is dominant, the initial crystal properties are only slightly modified by the interaction with ion beam. This layer works as a light guiding region. At some depth the nuclear collisions become the dominant mechanism of energy transfer and ion stopping is actively developed. Typically, a drastic index decrease happens at the depths near projected range  $R_p$ , that is the depth of the maximum concentration of the implant. Therefore, the layer with the reduced index can be formed by nuclear processes, achieving the waveguide mode confinement between this buried layer and the surface.

Commonly, low loss optical waveguides in LN and LT are formed by He or H implantation to keep the crystal structure of guiding layer [2-5]. As it was demonstrated by X-ray analysis the He-implanted LN (He→LN) remains in crystalline state for doses up to  $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$  [6,7]. It seems likely that just because of crystal structure is conserved the He,H→LN waveguides is characterized by comparatively high electrooptical and nonlinear optical properties [2,8,9]. The model of refractive indices changes in guiding region of light ions implanted LN family crystals was recently presented [5,10,11]. In this model the indices variations are considered as a combined effect of crystal volume change and spontaneous polarization decrease.

The purpose of this report is to analyse the dependencies of crystal dilatation and spontaneous polarization on ion dose implanted. The model [5,10,11] was used to calculate the parameters from refractive indices profiles. The consideration gives the understanding how to form the implanted waveguides with high electrooptic and nonlinear optical properties.

## 2. Model of index changes

The following concepts were used as a basis:

1. The interaction of high-energy light ions with crystal lattice induce the transition of LN or LT into a new state with decreased spontaneous polarization in the region of electronic processes. There is no considerable disordering of the crystal lattice.
2. Dopping effects are absent.
3. The guiding region is a homogeneous layer in the optical and structure properties. A sufficiently high  $\Delta n$  uniformity through the depth up to near  $R_p$  region was demonstrated earlier experimentally for He [3,12-15], and H [4,8]. The homogeneity of d-spacing over guiding region of He $\rightarrow$ LN layers was observed in [7].

Only slight crystal lattice disordering by travelling He or H ions was detected earlier by Rutherford back scattering (RBS) method. In aligned spectra the scattering yield was only somewhat increased relative to the virgin LN substrate signal for doses up to  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$  hydrogens (330keV) [5] or  $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  heliums (2.5MeV) [15]. There was no significant changes in IR-reflection spectra or micro-Raman band intensity in guiding region of He ( $2 \div 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 0.3 $\div$ 2MeV) or H ( $7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 0.4 $\div$ 1.5MeV) implanted LN [16]. So, the medium of guiding region can be considered as being of LN type. The refractive indices changes in LN family crystals can be considered as a combined effect of four possible mechanisms:  $\Delta n^R$  - due to optical refraction variation,  $\Delta n^V$  - due to molar volume change,  $\Delta n^P$  - due to variation of the spontaneous polarization P, and  $\Delta n^\varepsilon$  - due to elasto optic effect [17,18]. The first and second components are governed by Lorenz-Lorentz law, and third one by the known model [19].

Because the crystal chemical composition in the guiding region remains unchanged the component  $\Delta n^R$  is zero for this part of the modified layer. As it was recently demonstrated experimentally for He $\rightarrow$ LN layers the surface stress contribution  $\Delta n^\varepsilon$ , as a first approximation, can also be neglected [14]. Thus, the values  $\Delta n_{e,0}$  are defined by the following set of equations:

$$\Delta n_{e,0} = \Delta n_{e,0}^P + \Delta n_{e,0}^V. \quad (1)$$

Assuming the conservation of the oxygen-octahedral structure of LN or LT after ion implantation the components  $\Delta n_{e,0}^P$  can be written as [19]:

$$\begin{aligned} \Delta n_e^P &= n_e^3 g_{33} (P^* k)^2 / 2 = k^2 \Delta n_e^* \\ \Delta n_o^P &= n_o^3 g_{13} (P^* k)^2 / 2 = k^2 \Delta n_o^*, \end{aligned} \quad (2)$$

where  $P^*$  is the spontaneous polarization of unimplanted crystal, the factor  $k$  is the ratio  $(P^* - P)/P^*$ , and  $P$  is the spontaneous polarization of the guiding

region,  $g_{ij}$  are the quadratic electrooptical coefficients, and  $n_{e,o}$  are the refractive indices of unimplanted crystal.

The expressions for the components  $\Delta n_{e,o}^V$  can be derived from the Lorenz-Lorentz formula under the conditions  $\Delta n_{e,o} \ll n_{e,o}$  as:

$$\Delta n_{e,o}^V = -\Delta V(n_{e,o}^2 - 1)(n_{e,o}^2 + 2)/6n_{e,o}V = -\Delta V B_{e,o}, \quad (3)$$

where  $V$  is a molar volume of the crystal,  $\Delta V$  is the change of the volume induced by implantation. Now, from (1-3) we get the relations:

$$\Delta V = (k^2 \Delta n_e^* - \Delta n_e)/B_e. \quad (4)$$

$$k^2 = (\Delta n_o + \Delta n_e B_o/B_e)/(\Delta n_o^* - \Delta n_e^* B_o/B_e). \quad (5)$$

The set of simultaneous equations (4,5) gives the possibility to estimate the dilatation and spontaneous polarization variation in guiding region employing only the experimental data for  $\Delta n_{e,o}$  and some unimplanted crystal parameters.

### 3. Dose dependencies of spontaneous polarization and volume

The dependencies of  $k$  and relative change of crystal volume on ion dose implanted in LN are shown in Fig.1. The available experimental data on refractive indices profiles in He,H $\rightarrow$ LN layers are scarce and not permit to extract the effects associated with ion energy variation. Therefore, to reveal the general tendencies on dose we had mixed the results without regard for ion energy. Thus, in guiding region the spontaneous polarization decays and crystal volume increases with dose increase. The slopes of the curves are strong at low doses  $<1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  with flattening at higher ones. A great difference in magnitude between two dominant curves, constructed with using the  $\Delta n_{e,o}(0)$  data taken from [12] and [13], is obvious. Two possible sources of the discrepancy can be considered currently. Firstly, the choice of mathematical function used for index profile reconstruction can greatly inflict the  $\Delta n_{e,o}(0)$  and, respectively, governs the calculated  $k$  and dilatation. Secondly, the different self-annealing of the layers is possible if the heat transfer conditions during implantation are different. For instance, the influence of substrate temperature on the resulted parameters of He $\rightarrow$ LT layers is demonstrated in Fig.2.

It is interesting to compare the results in Fig.1 with the experimental results obtained by other methods. In LN family crystals the variation of electrooptic  $r$  and nonlinear optical coefficients are in direct proportion to spontaneous polarization variation. So, we have  $k=0.7-0.4$  using  $r$  values reported in [2], regretdly, the exact dose value is unclear in the text and to position the points in Fig.1 we use the upper dose applied in the experiment. Notice that authors of [2] gives the underestimated  $r$  values. Second harmonic generation (SHG) in He-

implanted layers was investigated in [9]. The values of  $k$  can be estimated in accordance with the ratio of SH signal in near surface region to the substrate level. In  $H \rightarrow LN$  layers, the  $r$  values were measured in [8] as being near LN values for dose range  $2 \div 10 \times 10^{16} \text{cm}^{-2}$ , respectively, in this case we have  $k \approx 0$ . Recently,  $d$ -spacing increase in guiding region of  $He \rightarrow LN$  layers was measured directly by X-ray methods [7]. The points are presented in Fig.1A. Here the minimum value relates to one direction expansion and the maximum value - to isotropic expansion of crystal lattice. Semiquantitative relation between the results produced by the different methods, see Fig.1, confirm the applicability of the model used for calculations.

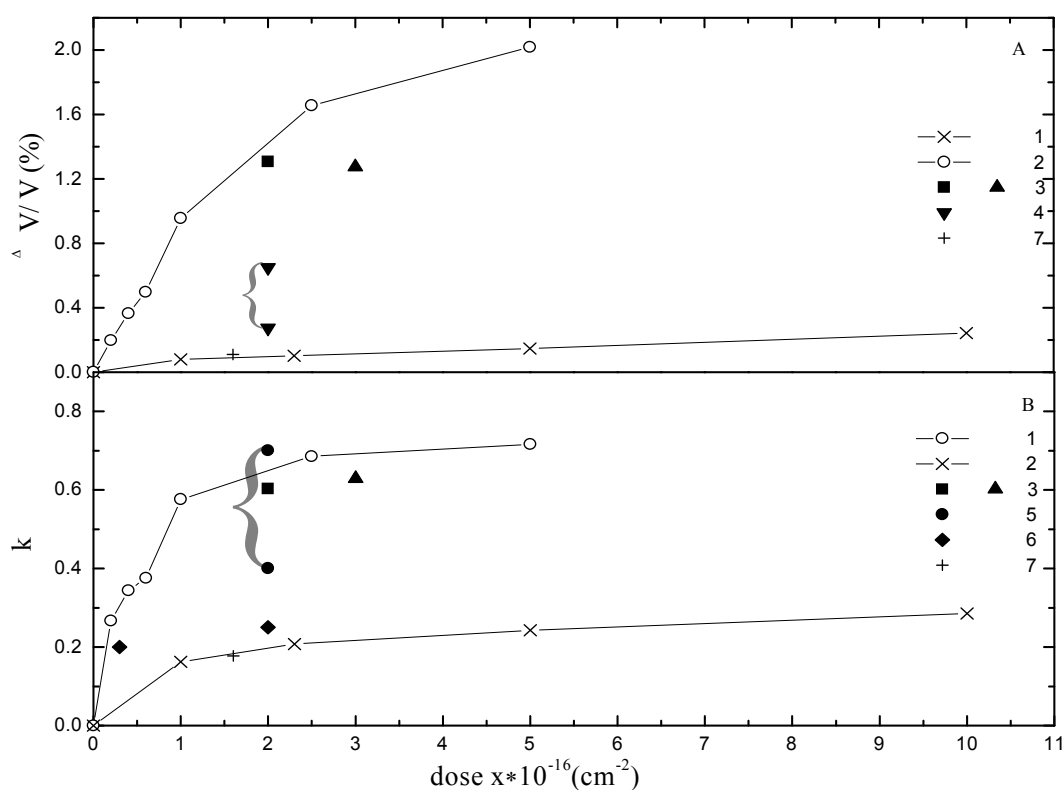


Fig.1. The dependence of (A) relative change of crystal volume and (B)  $k$  on ion dose in  $He \rightarrow LN$  layers: 1-(1MeV) [12]; 2- (3.17MeV) [13]; 3- (1.1MeV), (3MeV) [14]; 4- (320keV) X-ray measurement of  $d$ -spacing [7]; 5 - (1MeV) electrooptical coefficients [2]; 6- (2MeV) SH signal [9]; and in  $H \rightarrow LN$  layers: 6- (0.8MeV) [8].

The similar dependencies of  $k$  and dilatation on dose are observed in  $He \rightarrow LT$  layers (Fig.2). For suitability, the dose scale is the same for both figures. If superimpose mindly the room temperature curves from Fig.2 on the relative curves in Fig.1, the versatility of the functions is evident. So, there is no



principal difference whether LN or LT is used as a substrate, the dependencies of  $k$  and dilatation on ion dose are universal. Moreover, possibly, the curves are the same, whether He or H ions are implanted.

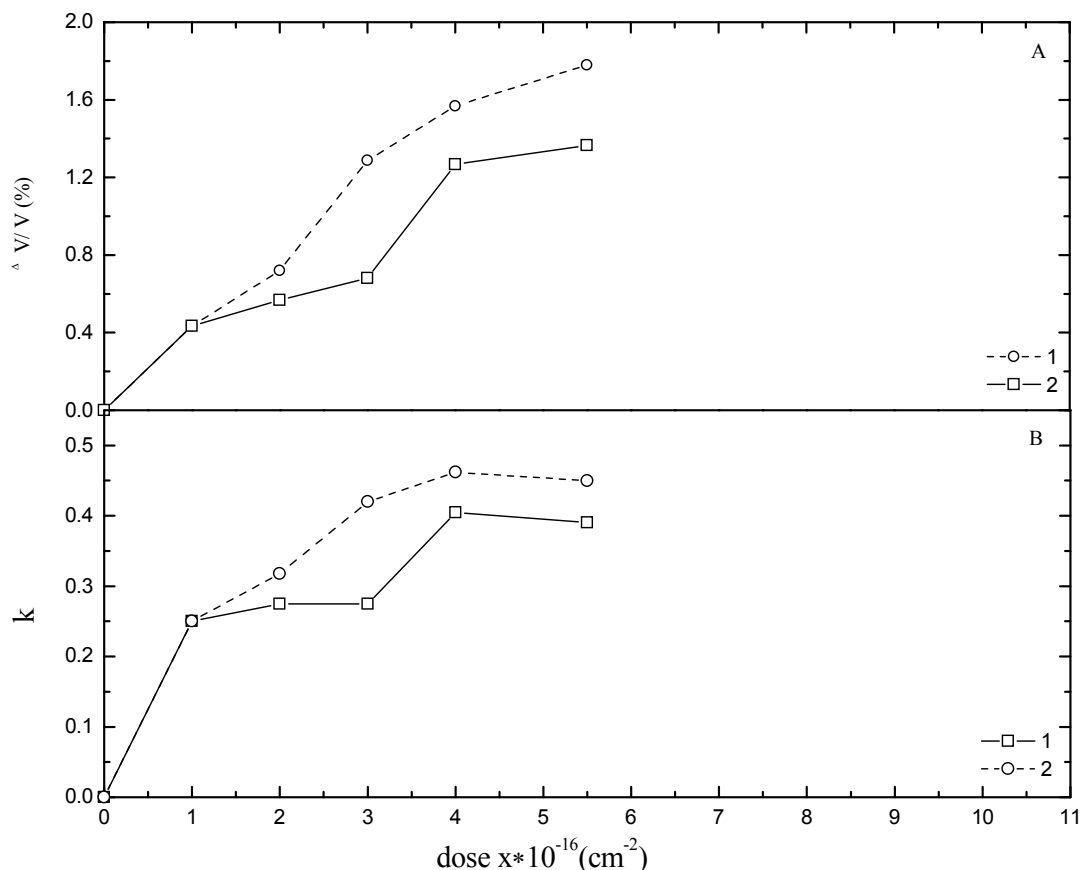


Fig.2. Dependence of (A) relative change of crystal volume and (B)  $k$  on He (2MeV) dose implanted in LT at 77K (1) and 300K (2). The data on  $\Delta n_{e,o}$  were taken from [14].

Now, let us consider the optimal conditions to form the implanted layers with highest electro-optical and nonlinear properties in LN or LT. This requirement relates to the criterion of  $k \approx 0$  that is possible at low doses. The using of doses lower than  $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  deteriorates the index decrease in nuclear stopping region. So, the optimal dose range is  $1 \div 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . It is obvious from equations (4,5) that zero dilatation relates to  $k=0$ . In [7] the return of  $d$ -spacing to substrate value was achieved by post-fabrication annealing at  $250^\circ\text{C}$ , 0.5h. So, it is reasonable to keep the substrate temperature  $\sim 250^\circ\text{C}$  during implantation or use the post-fabrication annealing to decrease  $k$  in guiding region. In this case we will lose partly the indices drop in nuclear stopping region [3] but decrease  $k$ , that relates to increase of electrooptical and nonlinear optical coefficients.

*References:*

1. P.D. Townsend, *Rep. Prog. Phys.* 50 (1987) 501-558.
2. G.L. Destefanis, J.P. Gailliard, E.L. Ligeon, S. Valette, B.W. Farmery, P.D. Townsend, and A. Perez, *J. Appl. Phys.* 50 (1979) 7898-7905.
3. E. Glavas, L. Zhang, P.J. Chandler, and P.D. Townsend, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B32* (1988) 45-50.
4. P. Moretti, P. Thevenard, K. Wirl, P. Hertel, H. Hesse, E. Krätzig, and G. Godefroy, *Ferroelectrics* 128 (1992) 13-18.
5. V.V. Atuchin, H. Nagata, K. Kawamura, K. Higuma, J. Ichikawa, L.D. Pokrovsky, H. Takai, and H. Hosono, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39A (2000) 2653-2656.
6. R.S. Lowther-Harris, S.D. Brown, P.W. Haycock, P.J. Chandler, L. Zhang, C.C. Tang, R.P. Findlay, L. Babsail, M. Rodman, J. Knight, and P.D. Townsend, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B97* (1995) 337-341.
7. Y. Avrahami and E. Zolotoyabko, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B120* (1996) 84-87.
8. A. Boudrioua, S. Ould Salem, P. Moretti, R. Kremer, and J.C. Loulergue, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B147* (1999) 393-398.
9. J. Rams, J. Olivares, P.J. Chandler, and P.D. Townsend, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 5180-5183.
10. V.V. Atuchin, L.D. Pokrovsky, I.V. Mukhina, H. Nagata, K. Higuma, H. Hosono, *Proc. of IV Int. Conf. "Crystals: growth, properties, real structure, applications"*, Oct. 18-22, 1999, Alexandrov, Russia, V.2, P.141-151.
11. V.V. Atuchin, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B168* (2000) 498-502.
12. P.J. Chandler and P.D. Townsend, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B19/20* (1987) 921-926.
13. T. Bremer, P. Hertel, and D. Kollewe, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B34* (1988) 62-67.
14. L. Zhang, P.J. Chandler, and P.D. Townsend, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B59/60* (1991) 1147-1152.
15. F. Lu, M.-Q. Meng, K.-M. Wang, X.-D. Liu, and H.-C. Chen, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36A (1997) 4323-4325.
16. S.M. Kostritskii and P. Moretti, *Rad. Effects Def. Solids* 150 (1999) 151-156.
17. V.V. Atuchin, C.C. Ziling, D.P. Shipilova, and N.F. Beizel, *Ferroelectrics* 100 (1989) 261-269.
18. C. Ziling, L. Pokrovskii, N. Terpugov, I. Savatinova, M. Kuneva, S. Tonchev, M.N. Armenise, and V.M.N. Passaro, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 3125-3132.
19. M. DiDomenico and S.H. Wemple, *J. Appl. Phys.* 40 (1968) 720-734.

SPECTROSCOPY AND LASER OPERATION OF Tm-DOPED  
MONOCLINIC CRYSTALS KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> AND KYb(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S.N.Bagayev<sup>1</sup>, S.M.Vatnik<sup>\*1</sup>, A.P.Majorov<sup>1</sup>, A.A.Pavlujk<sup>2</sup><sup>1</sup>*Institute of Laser Physics SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia*<sup>2</sup>*Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia*

**Abstract :** Spectroscopic measurements and a study of laser operation of monoclinic crystal KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:15%Tm have been performed. Under laser pumping of 800nm, the room temperature threshold of 70mW and slope efficiency of 45 percent have been demonstrated for a 1mm thick crystal plate of KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:15%Tm, the tuning range may extend over ~1850 to ~1950nm. Spectroscopy and population dynamics in KY<sub>0.47</sub>Yb<sub>0.50</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:7%Tm have been studied under free-running Nd:YAG laser pumping. Due to relatively high absorption cross-section of pump quanta from manifold <sup>3</sup>F<sub>4</sub> to <sup>3</sup>F<sub>3</sub>+<sup>3</sup>F<sub>2</sub> and effective cross-relaxation processes, the population of the upper laser manifold <sup>3</sup>F<sub>4</sub> rises exponentially after the pump pulse started and it saturates at approximately 50-70% of total Tm concentration. Under such a population of <sup>3</sup>F<sub>4</sub> manifold, the estimated small-signal gain is over 10-100 within the range 1850 to 1950nm.

**Keywords :** Spectroscopy, population dynamics, solid-state IR lasers and amplifiers

Thulium and thulium-holmium-doped crystals are currently used in all-solid-state 2- $\mu$ m laser sources [1-5] which are very attractive in a number of application, including various remote sensing and medical technology. The tuning range of the YAG+Tm laser is extended from ~1920 to ~2130nm [1], the laser operation in the similar spectral range have been reported for the YAP+Tm [2], YAG+Tm+Ho [3] and YLF+Tm+Ho [4] lasers. Here we report the results of spectroscopic measurements and laser operation of monoclinic crystals KY(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:15%Tm, hereinafter designated as KYW:15%Tm. All spectroscopy and laser experiments have been carried out with crystal plates of thickness 0.9 and 1.2mm, with plate surfaces being perpendicular to the crystalline b-axis. The samples under study were excited by the output of CW or pulsed Ti:Sa laser tuned at the wavelength of 800nm.

The KYW:15%Tm <sup>3</sup>H<sub>6</sub>→<sup>3</sup>H<sub>4</sub> absorption spectrum for a nonpolarized light is shown in Fig.1(A). The stimulated emission cross-section  $\sigma_{21}$  of Fig.1(B) extracted from the fluorescence data and <sup>3</sup>F<sub>4</sub> lifetime measurements ( $\tau_2=1.47$ msec) suggests that tunability of the KYW:Tm <sup>3</sup>F<sub>4</sub>→<sup>3</sup>H<sub>6</sub> laser may extend over the range ~1.7 to ~2.0 $\mu$ m. Due to the <sup>3</sup>H<sub>6</sub> ground-state manifold is

thermally populated, the tuning range is restricted by reabsorption loss [1,5,6]. In our laser experiments [6] the wavelengths of the laser emission were centered at  $\sim 1850\text{nm}$  and  $\sim 1950\text{nm}$  for different values of output coupling  $T=20\%$  and  $3\%$  as it is shown by arrows in Fig.1(B). The values of cross-relaxation and up-conversion rates have been determined from additional experiments, the overall pump quantum efficiency  $\eta$  [5] was estimated to be near 2,  $\eta=1.95$ , up-conversion constant  $k_{\Sigma Tm}=1.5 \cdot 10^{-18} \text{cm}^3/\text{c}$  [6] and saturation intensity  $I_0=3300 \text{W}/\text{cm}^2$  [6].

\*Corresponding author: tel : 7 3832 333843; fax : 7 3832 333478, e-mail : [vatnik@laser.nsc.ru](mailto:vatnik@laser.nsc.ru)

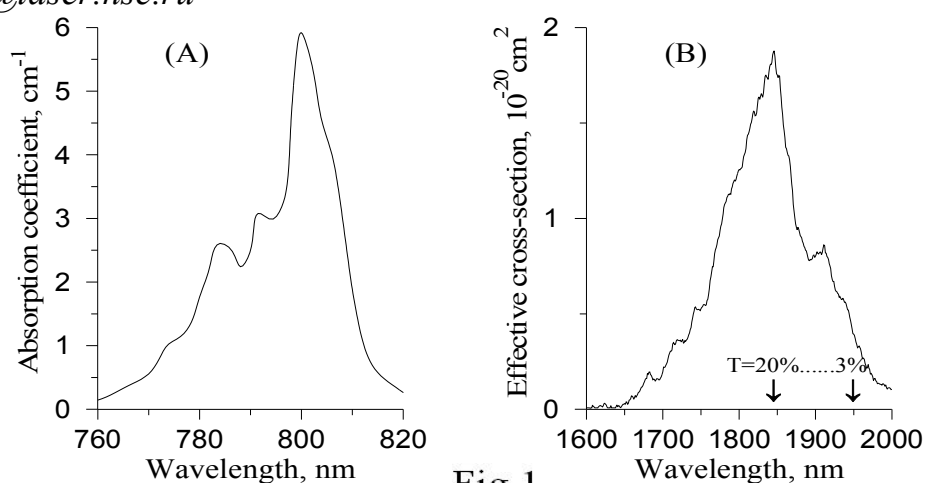


Fig. 1

Fig.2(A) shows the schematic of the experimental apparatus. The output of the CW Ti:Sa laser was focused into a KYW:15%Tm crystal of 1.2mm thick, the pump waist was  $110\mu\text{m}$ . The endfaces of the crystal were polished flat and AR coated with the power reflectivity being  $<0.2\%$  at wavelengths of 1850-1950nm. The resonator consisted of a flat dichroic mirror (1) that transmitted the pump light and was highly reflective at  $\sim 1850\text{-}1950\text{nm}$ , and a 36mm radius of curvature 20% (or 3%) output couple (4). The KYW:15%Tm crystal (2) was maintained close to the tight mirror and the resonator length (37mm) was adjusted to obtain maximum laser output. The dependence of laser output at 1950nm on absorbed pump power is shown in Fig.2(B). As one can see from Fig.2(B), under longitudinal laser pumping the room-temperature threshold of 70mW and slope efficiency of 45% have been demonstrated.

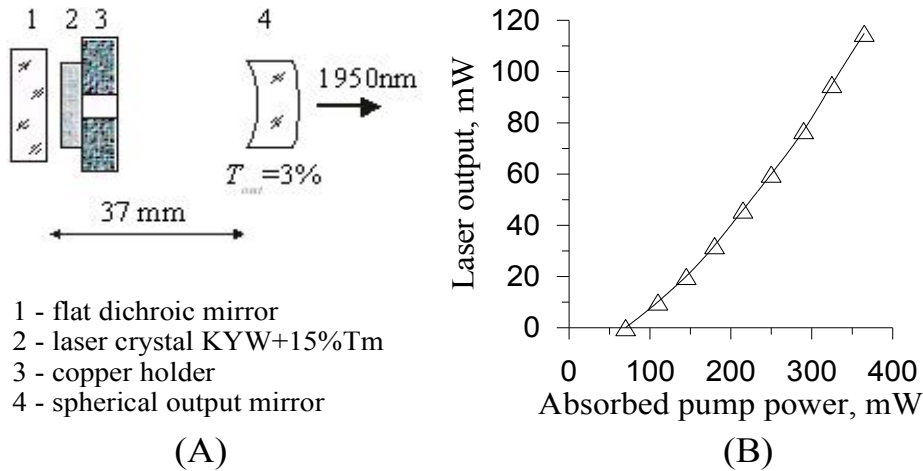


Fig.2

The KYbW:7%Tm crystal plate of 2.5 mm thick was excited by the output of free-running Nd:YAG laser with the pulse duration of 0.3 ms, as it is shown by the curve « $P_{in}$ » in Fig.3. The curve « $P_{out}$ » shows the pulse intensity behind the crystal corrected for Fresnel reflections. The sample absorption calculated as  $(P_{in}-P_{out})/P_{in}$  heavily increases from the value of 4% and levels out at  $\approx 75\%$  to the end of the pulse. The initial part of this dependence (0-0.04ms) is not presented here as it is very fringed due to the relaxation oscillations in  $P_{in}$  and  $P_{out}$ , see Fig.3. The main channels of energy transfer that result in a such an increase of absorption are sketched on the insert of Fig.4.

At the beginning of the pulse some part of pump energy is absorbed by Yb-ions which after a series of fast nonradiative transitions transfer the excitations

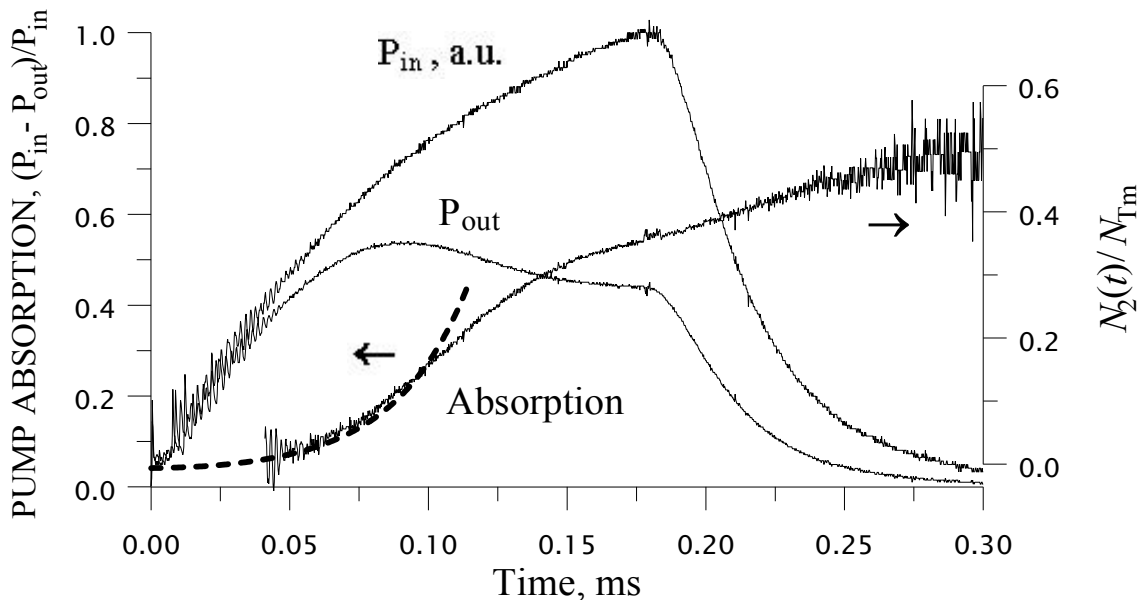


Fig.3

to  $^3F_4$  manifold of Tm-ions creating its initial population. Then the «multiplication of excitations» [7] starts as follows. After absorption of a pump quantum  $^3F_4$  Tm-ion is excited to  $^3F_3, ^3F_2$  manifolds and come down to the  $^3H_4$

manifold which is de-excited by spontaneous emission and by some nonradiative transitions including the cross-relaxation process [5]. If the efficiency of cross-relaxation is high then the de-excitation of  $^3H_4$  manifolds creates two  $^3F_4$  Tm-ions. Thus, the absorption of pump quanta from  $^3F_4$  manifold results in increase of its population which, in principle, can last until the ground state will be exhausted [7]. Within the framework of the set of rate equations like [5], under some reasonable simplifications, we calculate the dependence of crystal absorption on the pulse intensity for unexhausted ground state,

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{\sigma_{AB} N_A L}{\eta} \left( \exp \left( \eta \sigma_{25} \int_0^t I dt \right) + \eta - 1 \right) \quad (1)$$

Here  $I$  and  $\Delta I$  are the incident and absorbed pump intensities,  $L$  is the crystal thickness,  $\sigma_{ij}$  is the cross-section of transitions  $i \rightarrow j$ ,  $\eta$  is the cross-relaxation efficiency [5,6]. The dashed curve in Fig.3 shows the best fit approximation of the data according to Eq.(1) within the time interval 0.04-0.11 ms. As one can see, Eq.(1) fits the experimental dependence rather qualitatively, and at the present time it is possible only to estimate the value of  $\sigma_{25}$ ,  $\sigma_{25} \approx 1 \div 3 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ . If we assume that the only  $A \rightarrow B$  and  $2 \rightarrow 5$  transitions contribute into the crystal absorption  $CA$ , then it is possible to estimate the population of manifold 2 from the formula  $N_2 = (CA - \sigma_{AB} N_A L) / \sigma_{25} L$ , here  $\sigma_{AB} N_A L$  is the crystal absorption at low intensities of a pump pulse. On Fig.3 the left vertical axes shows the ratio

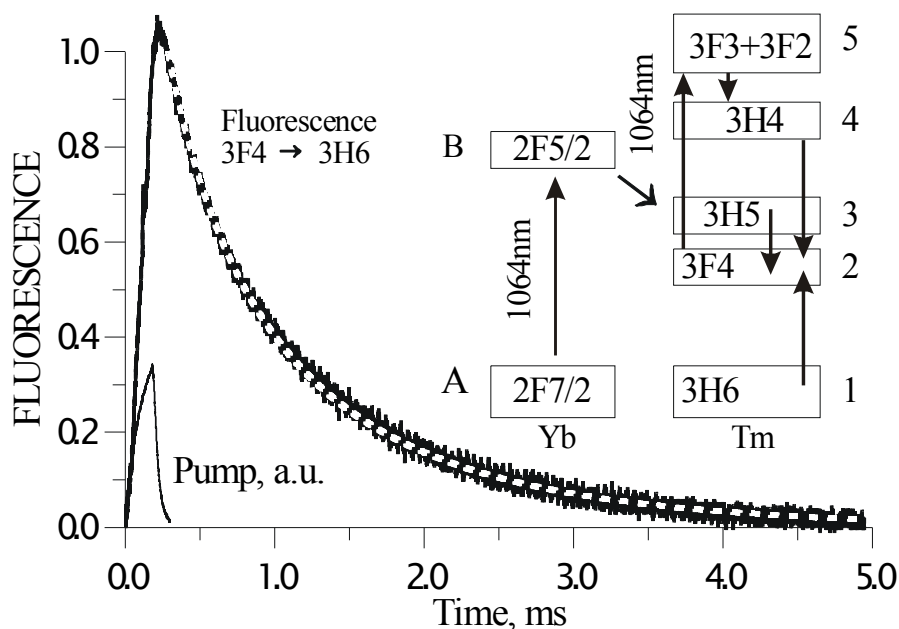


Fig.4

$N_2(t)/N_{Tm}$  calculated at  $\sigma_{25} = 2 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ , i.e. to the end of the pulse at least 50% Tm ions are excited to the manifold 2. Fig.4 shows the dynamics of fluorescence of the transition  $2 \rightarrow 1$  (solid curve) and its best fit approximation according to calculations of [7] (white dash curve). As it follows from approximation, at least

80% of Tm ions are excited to the manifold 2 [7]. On the ground of spectroscopy data we estimate the gain of excited one-centimeter-length crystal, the gain is to be the order of 10 for the spectral range 1850-1950nm.

**Conclusions** : KYW:Tm and KYbW:Tm crystals are very attractive to be used in optical systems of  $\sim 2\mu\text{m}$  wavelength band as active media for all-solid-state lasers and amplifiers. Extension of KYW:Tm lasers to diode-laser pumping should be straightforward, because the 800nm pump wavelength is well within the range of available AlGaAs high power diode lasers.

*References:*

1. R.C.Stoneman, L.Esterowitz - *Optics Letters* **15**, 486 (1990)
2. I.F.Elder, M.J.P.Payne - *Optics Communications* **148**, 265 (1998)
3. T.Y.Fan, G.Huber, R.L.Byer, P.Mitzscherlich - *IEEE QE* **24**, 924 (1988)
4. G.Hansson, A.Gallenas, C.Nelsson - *OSA Proc. Adv. Solid State Lasers* **15**, 446 (1993)
5. G.Rustad, K.Stenersen - *IEEE QE* **32**, 1645 (1996)
6. S.N.Bagayev, S.M.Vatnik, A.P.Majorov, A.A.Pavlujk, D.V.Plakushchev - *Kwantovaya Elektronika*, **30**, 312 (2000)
7. S.M.Vatnik and A.P.Majorov - prepared for publication

## ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ

В.И.Барышников

*НИИ прикладной физики Иркутского госуниверситета  
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 20. E-mail: vib@api.isu.runnet.ru*

Широкополосная (190 - 1200 нм и далее) малоинерционная ( $< 10$  пс) стабильная при (78 - 1500 К) катодолюминесценция (ШКЛ), возбуждаемая мощными электронными пучками в кристаллах  $BaF_2$ , CsI, CsBr, LiF, NaCl, KI, RbBr,  $Al_2O_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ , MgO,  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $H_2O$  и др., обусловлена излучательными электронными переходами в уширенной р-валентной зоне [1-2]. Степень деформации структуры р-валентных состояний определяется напряженностью (E) сильных короткоживущих возмущающих полей, которые наводятся в окрестности анионов при их ударном смещении. Согласно [2] величина E зависит от пороговой энергии создания стабильных дефектов ( $W_0$ ) и энергии электронов в пучке ( $W_e$ ):

$$E = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0}{q^3} W_e^2 \left( \frac{m_e}{m_i} \right)^2, W_e < W_0 \quad (1)$$

где q – заряд и  $m_e$  - масса электрона,  $m_i$  - масса иона. Значение  $W_0$  в кислородсодержащих кристаллах больше, чем в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) и щелочноземельных кристаллах (ЩЗК). Поэтому величина E короткоживущих возмущающих полей в окрестности ударносмещенных анионов в кислородсодержащих кристаллах выше, чем в ЩГК. Так для ЩГК  $W_0=6-9$  eV ( $W_{e0} = 30 - 50$  keV) при  $W_e=50-250$  величина E в окрестности ударно смещенных ионов соответствует  $0,5 \cdot 10^6$  V/cm, а в кислород содержащих  $W_0 = 60-75$  eV ( $W_{e0} = 350-450$  keV) при  $W_e = 250$  keV величина E достигает  $2,5 \cdot 10^7$  V/cm. Отсюда степень деформации р-подзон валентной зоны в оксидных материалах больше, чем в ЩГК и ЩЗК. Действительно при уменьшении  $W_e$  от 50 до 7 кэВ происходит плавное сужение спектра ШКЛ в полосу КЛ ( $\tau < 10$  пс) с максимумом при 650 нм в CsI, 450 нм в LiF, 370 нм - NaCl, 360 нм -KI и 350 нм -RbBr, (220 и 270 нм) - $BaF_2$ . В оксидных кристаллах этот эффект имеет место при уменьшении  $W_e$  только от 110 до 15 кэВ. Причем степень уширения спектров КЛ по ударному механизму в оксидах более значительна, чем в ЩГК и ЩЗК. Таким образом структура плотности р-валентных состояний исходного кристалла, величина  $W_0$  и значение  $W_e$  определяют спектр КЛ-ШКЛ ( $\tau < 10$  ps). Следует отметить, что при мощном электронном ( $W_e = 60-250$  keV;  $\tau < 10$  ps) возбуждении кристаллов наблюдаются линии малоинерционного ( $\tau < 1$  ns)



характеристического рентгеновского излучения, ширина которых практически неизменна.

При энергии электронов превышающей порог создания стабильных интерстициалов в ЩГК ( $W_e > 40 \text{ keV}$ ) ширина спектра ШКЛ ( $\tau < 10 \text{ ps}$ ) не изменяется. Отсюда для дорелятивистского случая ( $W_i = 10\text{-}50 \text{ eV}$ ) согласно с выражением  $t = a / \sqrt{2W_i/m_i}$  (где  $t$  и  $W_i$  - соответственно время и энергия ударного смещения иона,  $a$  - постоянная решетки) получаем, что при электронной бомбардировке локальные поля возмущения в окрестности анионов действуют в течении времени  $\leq 100 \text{ fs}$  и только в ходе ударного смещения аниона с регулярных позиций кристаллической решетки. При этом закономерен вопрос о величине излучательного времени валентной люминесценции.

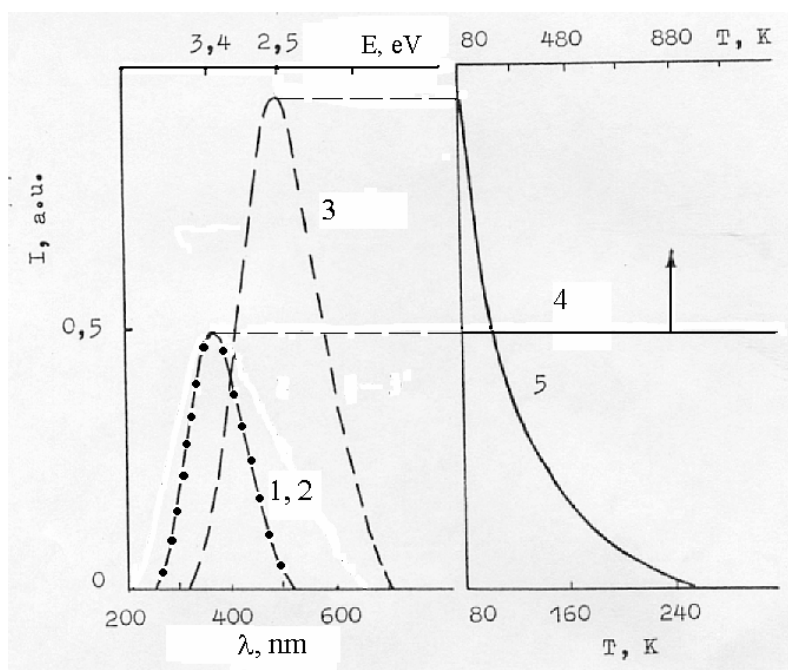


Рис.1. Спектры КЛ (---) и ФЛ (••) кристаллов SiO<sub>2</sub>: 1- КЛ ( $\tau < 10 \text{ ps}$ ) при  $W_e = 7 \text{ keV}$ ; 2 - ФЛ ( $\tau < 1 \text{ ps}$ ), трех фотонное 100 fs- возбуждение третьей гармоникой (250 nm) Ti:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лазера; 3 -КЛ ( $\tau = 1 \text{ ms}$  при 78 K); 4 -температурная стабильность интенсивности КЛ с  $\tau < 10 \text{ ps}$  и ФЛ ( $\tau < 1 \text{ ps}$ ); 5 - температурная зависимость интенсивности КЛ в полосе 2,5 eV.

В оксидах, ЩГК и ЩЗК возбуждаемых электронами ( $W_e = 7 \text{ кэВ}$ ) спектры КЛ с  $\tau < 10 \text{ ps}$  совпадают с исходным распределением плотности состояний валентной р-зоны. Это указывает на возможность наблюдения в данных кристаллах малоинерционной люминесценции при ионизации анионов с глубоких уровней валентной р-оболочки. Действительно при мощном пикосекундном электронном ( $W_e = 7 \text{ кэВ}$ ), рентгеновском и многофотонном фемтосекундном лазерном возбуждении монокристаллов SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спектры катодо ( $\tau < 10 \text{ ps}$ ), рентгено ( $\tau < 1 \text{ ns}$ ) - и

фотолюминесценции ( $\tau < 1$  ps) практически одинаковы (рис.1-2). При трехфотонном возбуждении этих кристаллов достигается селективная ионизация анионов с  $2p$ -валентных уровней [3]. Поэтому в оксидах излучательные валентные электронные  $2p$ -переходы при радиационном и сверхплотном лазерном возбуждении происходят в ионах кислорода. Спектры пикосекундной КЛ при энергии электронов 7 keV [5] и ФЛ, возбуждаемой в ЩГК и ЩЗК мощными фемтосекундными лазерными

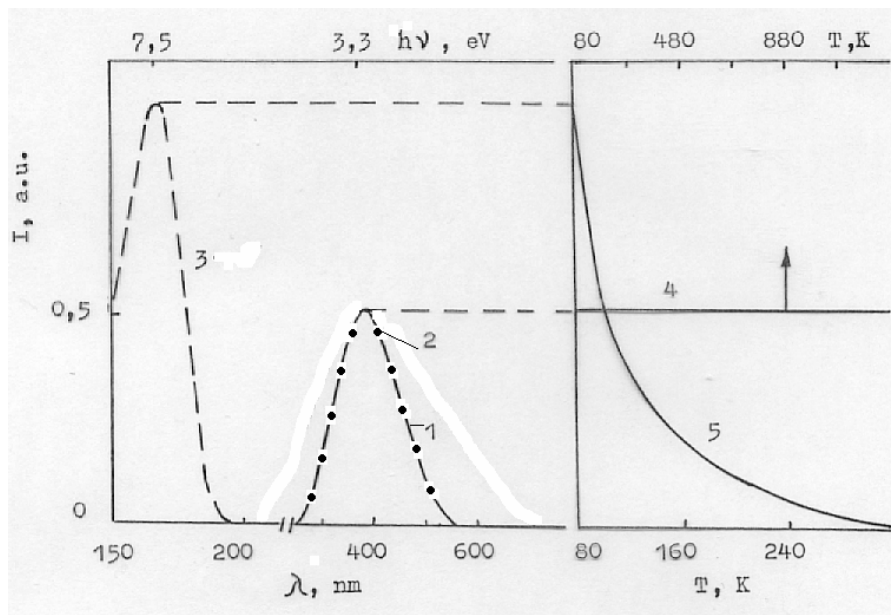


Рис.2. Спектры КЛ (---) и ФЛ (••) кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 1- КЛ ( $\tau < 10$  ps) при  $W_e = 7$  keV; 2 - ФЛ ( $\tau < 1$  ps), трех-фотонное 100 fs - возбуждение четвертой гармоникой (220 nm)  $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$  лазера; 3 -КЛ ( $\tau = 1$  ms при 78 K); 4 -температурная стабильность интенсивности КЛ с  $\tau < 10$  ps и ФЛ ( $\tau < 1$  ps); 5 -температурная зависимость интенсивности КЛ в полосе 7,5 eV.

импульсами [4], также совпадают (рис.3). Отсюда в ЩГК и ЩЗК, как и в оксидах излучательные малоинерционные переходы происходят в валентной  $p$  оболочке ионизованных анионов. Таким образом в оксидах и ЩГК распределение плотности состояний  $p$ -подзон валентной зоны определяет структуру спектров КЛ (при 7 keV), РЛ ФЛ с  $\tau < 1$  ps. Заметим, что  $\text{BaF}_2$  структура  $2pF^-$  подзон совпадает только с спектральными параметрами пикосекундной КЛ и ФЛ в области 270 nm. Поэтому по результатам экспериментов за полосу КЛ и ФЛ при 270 nm ответственны переходы электронов между  $2pF^-$  подзонами. Отсюда только полоса КЛ при 220 nm может быть отнесена к излучательным электронным  $2pF^- - 5p\text{Ba}^{2+}$  переходам.

Согласно механизму возбуждения малоинерционной ШКЛ-КЛ, РЛ и ФЛ излучательные переходы электронов происходят в р-валентной зоне. Это означает, что во всех исследованных кристаллах за малоинерционную

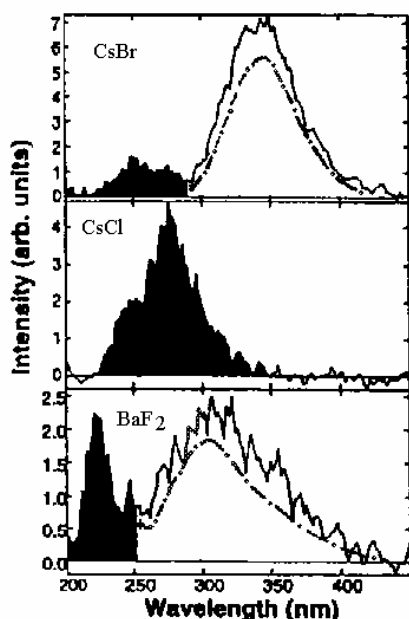


Рис.3. Спектры ФЛ с  $\tau < 1\text{ ps}$  (—) [4], КЛ с  $\tau < 10\text{ ps}$  (---) [5] и РЛ с  $\tau < 1\text{ ns}$  (••) кристаллов CsBr, CsCl и BaF<sub>2</sub> при 78 К возбуждаемой соответственно 100 fs -ВУФ лазер-ными импульсами, электронными пучками ( $\tau < 10\text{ ps}$ ,  $W_e = 7\text{ keV}$ ) и вспышками мягкого рентгеновского излучения ( $h\nu = 1 - 3\text{ keV}$ ,  $\tau < 10\text{ ps}$ ).

валентную люминесценцию ответственны электронные переходы в р-валентной оболочке ионизованных анионов. В оксидах, щелочногалогидных и щелочноземельных фторидах, бромидов, хлоридах и иодидах верхняя валентная зона состоит главным образом из р-электронных состояний внешней оболочки анионов. Причем в указанных кристаллических структурах валентная р-оболочка анионов содержит шесть электронов. При ионизации аниона с наиболее глубокого электронного состояния р-валентной оболочки на этот уровень с высокой степенью вероятности происходит излучательный переход одного из пяти р-электронов имеющих более высокую энергию. Отсюда для случая точных волновых функций вероятность излучательных электродипольных электронных переходов между уровнями одной оболочки сложной конфигурации определяется выражением :

$$A_{1 \rightarrow 2}^{E_k} = \frac{4\omega^2}{3c^3} \left| \left( 2 \left| Q_{-q}^{(1)} \right| \right) \right|^2, \quad \frac{\hbar\omega}{2\pi} = E_1 - E_2 \quad (2)$$

При этом действительна формула субматричного элемента нерелятивистского оператора  $E_k$  переходов [6]:

$$\begin{aligned} & \left( n l^N \alpha L S J \left\| \Lambda^{(k)} \right\| n l^N \alpha' L' S' J' \right) = \delta(S, S') (-1)^{L+J'+S+k} \times \\ & \times \sqrt{\frac{[J, J']}{[S]}} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix} \left( 1^N \alpha L S \left\| U^k \right\| 1^N \alpha' L' S' \right) \left( 1 \left\| \Lambda^{(k)} \right\| 1 \right) \quad (3) \end{aligned}$$

где  $L, S, J$  - соответственно суммарное орбитальное, спиновое и полное квантовые числа,  $N$ -число электронов в оболочке,  $n$  и  $l$  параметры электронной конфигурации, соответствующие главному и орбитальному моменту электрона.

В выражении (3) содержится  $6j$  -коэффициент -  $\begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L' & k \end{Bmatrix}$ , с помощью которого можно определить правила отбора. Условия действия этого коэффициента описываются четырьмя правилами:  $\{LSJ\}$ ,  $\{L'S'J'\}$ ,  $\{JJ'k\}$ ,  $\{LL'k\}$ . Первые два определяют  $LS$  -связь. Третье дублирует правило отбора по  $J$  и  $J'$ , известное из теоремы Вигнера- Эккорта. И только последнее устанавливает правило отбора по полному орбитальному моменту. Вместе с условием вырождения по  $S$  и  $S'$ , где  $\delta(S, S')$  эквивалентно  $(SS'0)$ , получаем правила отбора по  $L$  и  $S$ :

$$E_k: \begin{cases} \{LL'k\}, & \Delta L = 0, \pm 1, \dots, \pm k; L+L' \geq k; \\ \delta(S, S') = \{SS'0\}, & \Delta S = 0 \end{cases} \quad (4)$$

Для случая  $E_1$  излучения на переходах в электронной валентной оболочке  $p$ -конфигурации имеем правило отбора  $\Delta L = 0, \pm 1$  и  $\Delta S = 0$ . В эксперименте при высокоэнергетическом возбуждении кристаллов мы наблюдаем независимую от температуры валентную люминесценцию с  $\tau < 1$  ps. Это указывает на отсутствие каналов тушения данного типа свечения. Отсюда следует, что при ионизации аниона с глубоких  $p$ -валентных электронных состояний правило отбора ( $\Delta L = 0, \pm 1$  и  $\Delta S = 0$ ) для излучательных  $p$ -валентных электронных переходов возбужденного иона практически не нарушается. Тогда для времени жизни возбужденного  $p$ -валентного состояния аниона справедливо соотношение неопределенностей:  $\Delta t \sim h/\Delta E$ . По данным экспериментов [1,2,5]  $\Delta E = h\nu$  валентной люминесценции составляет 1,0-6,0 эВ. Отсюда получаем, что излучательное время ( $\Delta t = \tau$ )  $p$ -валентной ШКЛ-КЛ, РЛ, ФЛ не превышает 100 fs.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 01-02-16673).

*Литература:*

1. Барышников В.И. и др. ФТТ. 1990. Т 32. N 6. С 1888-1901
2. Барышников В.И. и др. ФТТ. 1997. Т 39. N 2. С 286-289.
3. Барышников В.И. Автореферат докт. дисс., Иркутск, 1997, 44 с.
4. Taro Sekikawa et.al. Int. conf. ICL'99, 1999, Osaka, Japan, BO2-4.
5. Baryshnikov V.I. et.al. Int. conf. ICL'99, 1999, Osaka, Japan, PD1-22.
6. А.А.Никитин, З.Б.Рудзикас. Основы теории спектров атомов и ионов. Наука. Москва. 320 С.

СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ХИНОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Н.Ю. Васильева, О.В. Вусович

*Сибирский физико-технический институт, пл. Ново-Соборная, 1,  
634050, Томск, Россия, vnyu@phys.tsu.ru*

Одной из актуальных проблем в изучении фотохимии многоатомных молекул является установление связи спектрально-люминесцентных свойств с особенностями их электронного строения. Важность исследования фотоники хинолиновых производных связана с использованием их в качестве компонент активных сред для лазеров на растворах органических соединений, люминофоров, флуоресцентных меток, лекарственных препаратах и т.д. Особенностью строения этих соединений является наличие в их структурах атомов (N, O), приводящее к большому многообразию фотофизических и фотохимических процессов, протекающих в них при возбуждении электромагнитным полем. Среди различных процессов большой интерес представляют процессы переноса протона (ПП), часто приводящие, с одной стороны, к созданию новых эффективных люминофоров, а с другой стороны, наоборот, нередко сопровождающиеся усилением процессов безызлучательной дезактивации энергии, которые приводят к падению квантовых выходов флуоресценции.

Целью настоящей работы являлось:

- на основе систематического теоретического и экспериментального исследования установить связь спектрально-люминесцентных свойств со строением для 7-окси-хинолона-2, с замещением в 4-положении группами  $\text{CH}_3$  и  $\text{CF}_3$ ;
- установить влияние внутри- и межмолекулярных процессов ПП на спектральные и излучательные свойства исследованных молекул в основном  $S_0$  и возбужденном электронных состояниях;
- составить схемы возможных протолитических реакций, протекающих в данных соединениях под действием излучения или изменения pH среды.

Для изучения спектрально-люминесцентных свойств карбостирила, и его фторированного аналога мы использовали водные растворы концентрации  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л с различными добавками  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ . Электронные спектры поглощения измерялись с помощью двухлучевого спектрофотометра «Specord M 40». Спектры флуоресценции регистрировались на спектрофлуориметре «Hitachi – 850».

Для квантово-химических расчетов спектральных характеристик многоатомных органических молекул был выбран полуэмпирический

метод частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ЧПДП) [1]. Метод ЧПДП/С пригоден для проведения массовых расчетов спектров поглощения молекул, позволяет правильно построить энергетическую схему электронных состояний различной природы и мультиплетности в сложных ароматических и гетероциклических соединениях [2-3].

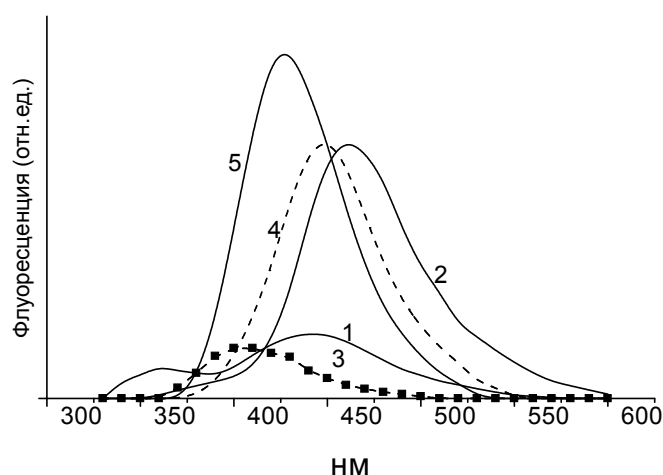
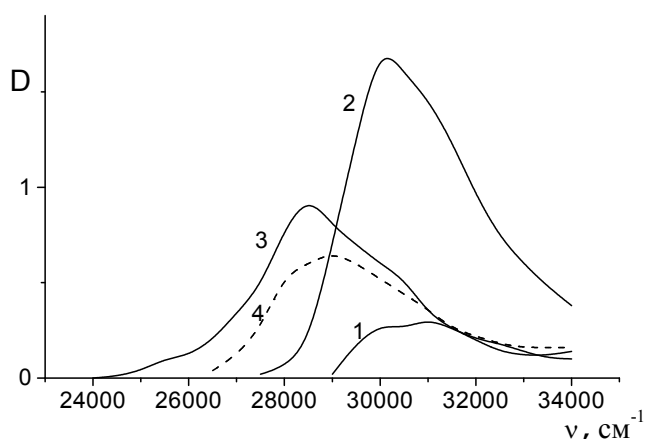


Рис. 1, а. Спектры поглощения **К**: 1- вода (НФ); 2- вода+ 90% HCl ( $K^+$ ); 3-вода+ $10^{-3}$  М NaOH ( $A^-$ ); 4- вода+1М NaOH ( $A^{2-}$ ).

Рис. 1, б. Спектры флуоресценции **К**: 1- вода; 2- вода+10% HCl (ЦВ); 3-вода+70% HCl ( $K^+$ ); 4- вода+ $10^{-3}$  М NaOH ( $A^-$ ); 5- вода+1М NaOH ( $A^{2-}$ ).

Карбостирил (7-окси-4- $CH_3$ -хинолона-2, **К**) и его фторированный аналог (7-окси-4- $CF_3$ -хинолона-2, **FK**) в нейтральной форме (НФ) в основном состоянии существуют, как в водном, так и в этанольном растворах (рис. 1, а; рис. 2, а). Образование аниона происходит при отрыве протона от ОН группы. В водном растворе излучает, в основном, анионная форма **FK** (рис. 2, б). Спектрофотометрическим методом по спектрам поглощения были рассчитаны  $pK_a$  кислотности в основном и возбужденном Франк-Кондоновском состояниях. Их значения для **FK** равны 8,07 для основного и 2,51 для  $S_1^{*Ф-K}$ , соответственно. По этим значениям можно

сделать вывод, что в  $S_1^*$  состоянии способность молекулы **FK** отдать протон возрастает. Подтверждением этого служит тот факт, что в водных растворах флуоресценция нейтральной формы не существует; флуоресценция же аниона наблюдается как в кислых средах, так и в щелочных (в широком диапазоне рН, а именно от 3 до 14). Полоса флуоресценции аниона обнаружена в области 485 нм (рис. 2, б).

Для **К** также были рассчитаны  $pK_a$  в основном и возбужденном состояниях, их значения равны 8,5 для основного и 6,79 для  $S_1^{Ф-К}$ , соответственно. По данным значениям делаем вывод, что при возбуждении кислотность данного соединения возрастает, но не так сильно, как у **FK** и поэтому в возбужденном состоянии можем наблюдать излучение НФ. И действительно, в возбужденном состоянии в пределах рН от 2 до 7 в растворах наблюдается излучение одновременно двух форм НФ и аниона (рис. 1, б).

Таблица 1. Спектральные характеристики ионных форм **FK**, рассчитанные методом ЧПДП/С.

Форма	Спектральные характеристики				
	$\lambda_{\text{погл, нм}}$	природа	f	$\mu, D (\mu_0)$	$\lambda_{\text{погл, нм}}$ (эксперимент)
Нейтральная форма	330	$\pi\pi^*$	0,440	10,11 (7,36)	340
	328	$\pi\sigma^*$	0,002	12,06	
	301	$\pi\pi^*$	0,136	8,06	
	276	$n\pi^*$	0,004	10,95	
Цвиттерион	440	$\pi\pi^*$	0,312	8,80 (5,23)	520 (флуоресценция)
	361	$\pi\pi^*$	0,182	7,83	
	322	$\pi\sigma^*$	0,000	13,07	
	288	$n\pi^*$	0,000	9,18	
Катион (OОН <sup>+</sup> )	328	$\pi\pi^*$	0,165	14,18 (14,99)	348
	305	$\pi\pi^*$	0,249	10,51	
	301	$n\pi^*$	0,002	16,40	
	274	$\pi\sigma^*$	0,001	14,87	
Катион (C=OH <sup>+</sup> )	381	$\pi\pi^*$	0,561	19,6 (19,3)	440 (флуоресценция)
	315	$\pi\pi^*$	0,008	19,6	
	301	$\pi\sigma^*$	0,001	23,9	
	258	$\pi\pi^*$	0,215	19,3	
Анион (O <sup>-</sup> )	363	$\pi\pi^*$	0,579	9,54 (9,73)	370
	356	$\pi\sigma^*$	0,001	4,25	
	320	$\pi\pi^*$	0,012	8,59	
	268	$\pi\sigma^*$	0,004	6,40	
	246(7)	$n\pi^*$	0,003	8,00	

Нами были изучены и катионные формы данных соединений. Анализ спектральных сдвигов полос поглощения позволяет предположить, что образование ионных форм идет с участием кислорода гидроксигруппы и карбонильного кислорода. При добавлении небольших количеств серной кислоты от  $10^{-1}$  моль/л до 10% ( $0,1 < \text{pH} < 1,2$ ), спектры флуоресценции постепенно сдвигаются в красную область с падением интенсивности, наиболее длинноволновая флуоресценции обнаружена в области 520 нм. При дальнейших добавках серной кислоты образуется новая протолитическая форма, излучающая в области 440 нм. На основе квантово-химических расчетов мы смогли уточнить порядок образования катионных форм в основном и возбужденном состояниях (табл.1 и табл. 2).



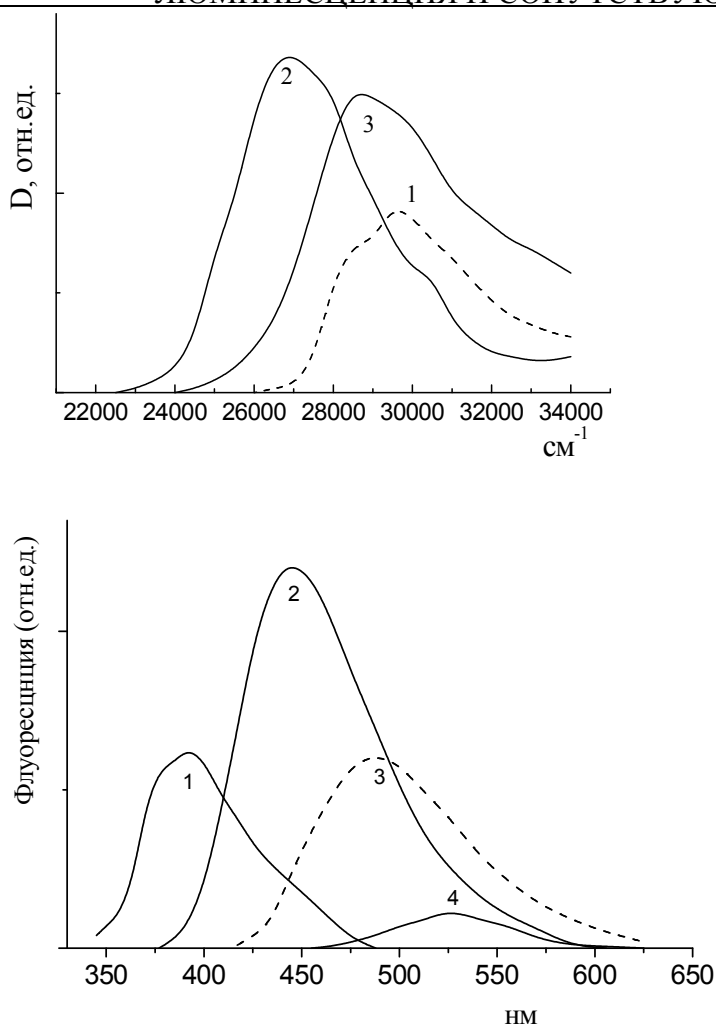


Рис. 2, а. Спектр поглощения протолитических форм FK: 1- в воде (НФ); 2-вода + NaOH 10<sup>-3</sup> моль/л (А<sup>-</sup>); 3- вода + 70% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (К<sup>+</sup>).

Рис. 2, б. Спектры флуоресценции FK: 1 – НФ (этанол); 2 – вода + 60% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (К<sup>+</sup>). 3 – вода + 10<sup>-3</sup> NaOH (А<sup>-</sup>); 4 – вода + 10<sup>-2</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ЦВ).

Показано, что в основном состоянии катион образуется по гидроксигруппе, а в возбужденном – по карбонильному кислороду. В возбужденном состоянии при поглощении кванта света из НФ образуется (А<sup>-</sup>)\*, если рН среды лежит в интервале 3 < рН < 6, флуоресценция НФ отсутствует, но если среда более кислая (1 < рН < 3), то возможен фотоперенос протона с образованием цвиттериона, излучающего в области 520 нм. При возбуждении катиона по гидроксигруппе в возбужденном состоянии происходит фотоперенос протона и образуется катион по карбонильному

кислороду.

В водных растворах **К** изменения спектров поглощения схожи с изменениями спектров **FK**, поэтому можно сделать заключение об однотипном механизме образования их протолитических форм. В возбужденном состоянии при поглощении кванта света из НФ образуется НФ\*+А\*, если рН среды лежит в интервале 2 < рН < 7, а если среда более кислая (-0,1 < рН < 2), то возможен фотоперенос протона с образованием цвиттериона, излучающего в области 460 нм. При возбуждении катиона по гидроксигруппе в возбужденном состоянии происходит фотоперенос протона и образуется также катион по карбонильному кислороду. Схема возможных процессов переноса протона в зависимости от рН среды для **К** и **FK** в водных растворах представлены на рис.3 и 4.

Таблица 2. Спектральные характеристики ионных форм **К**, рассчитанные методом ЧПДП/С.

Форма	Спектральные характеристики				
	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм	природа	f	$\mu$ , D ( $\mu_0$ )	$\lambda_{\text{погл}}$ , нм (эксперимент)
Нейтральная форма	327	$\pi\pi^*$	0,330	8,18 (8,21)	333
	295	$\pi\pi^*$	0,223	9,24	
	274	$\pi\sigma^*$	0,001	7,61	
	246	$\pi\pi^*$	0,151	8,9	
	245	$n\pi^*$	0,000	5,5	
<b>Цвиттерион</b>	425	$\pi\pi^*$	0,251	6,74 (15,9)	460 (флуоресценция)
	338	$\pi\pi^*$	0,172	8,23	
	293	$\pi\sigma^*$	0,000	10,16	
	270	$\pi\pi^*$	0,331	10,7	
	263	$n\pi^*$	0,000	3,64	
Катион по $\text{ОНН}^+$	312	$\pi\pi^*$	0,135	14,5	348
	285	$\pi\pi^*$	0,229	10,9	
	260	$\pi\sigma^*$	0,001	15,2	
	256	$\pi\sigma^*$	0,002	14,8	
Катион ( $\text{C}=\text{OH}^+$ )	352	$\pi\pi^*$	0,315	12,9 (11,3)	395 (флуоресценция)
	311	$\pi\pi^*$	0,056	12,5	
	255	$\pi\sigma^*$	0,000	13,7	
	252	$\pi\pi^*$	0,371	11,8	
Анион ( $\text{O}^-$ )	347	$\pi\pi^*$	0,551	14,1 (15,4)	352
	305	$\pi\pi^*$	0,007	13,9	
	290	$\pi\sigma^*$	0,001	11,1	
	258	$\pi\pi^*$	0,161	12,8	
	250	$\pi\pi^*$	0,003	13,8	

На основании совместных и экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Процессы переноса протона значительно влияют на излучательную способность изученных молекул. Наиболее интенсивной флуоресценцией в **К** обладает анионная форма, введение трифторметильной группы приводит к тому, что наиболее эффективная флуоресценция у **ФК** наблюдается в катионной форме.

2. Как для **К** так и в **ФК**, наряду с заряженными формами (анион  $\text{A}^-$ , катион  $\text{K}^+$ ) в возбужденном состоянии существует таутомерная форма с сильным разделением зарядов – цвиттерион, которая имеет самую длинноволновую флуоресценцию. ЦВ\* в **К** может образовываться двумя путями: в процессе переноса протона из НФ и из анионной формы  $\text{A}^-$  при добавках кислоты. Дальнейшее добавление кислоты приводят к образованию катиона по карбонильной группе с присоединением протона к гидроксильной группе.

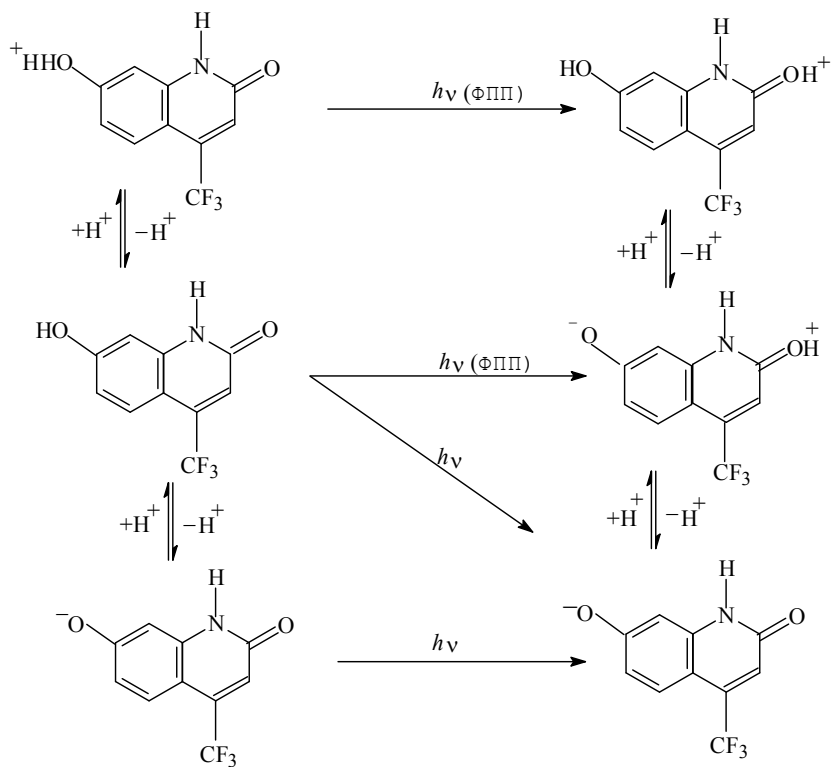


Рис. 3. Возможные процессы переноса протона в **FK** в зависимости от pH среды в воде.

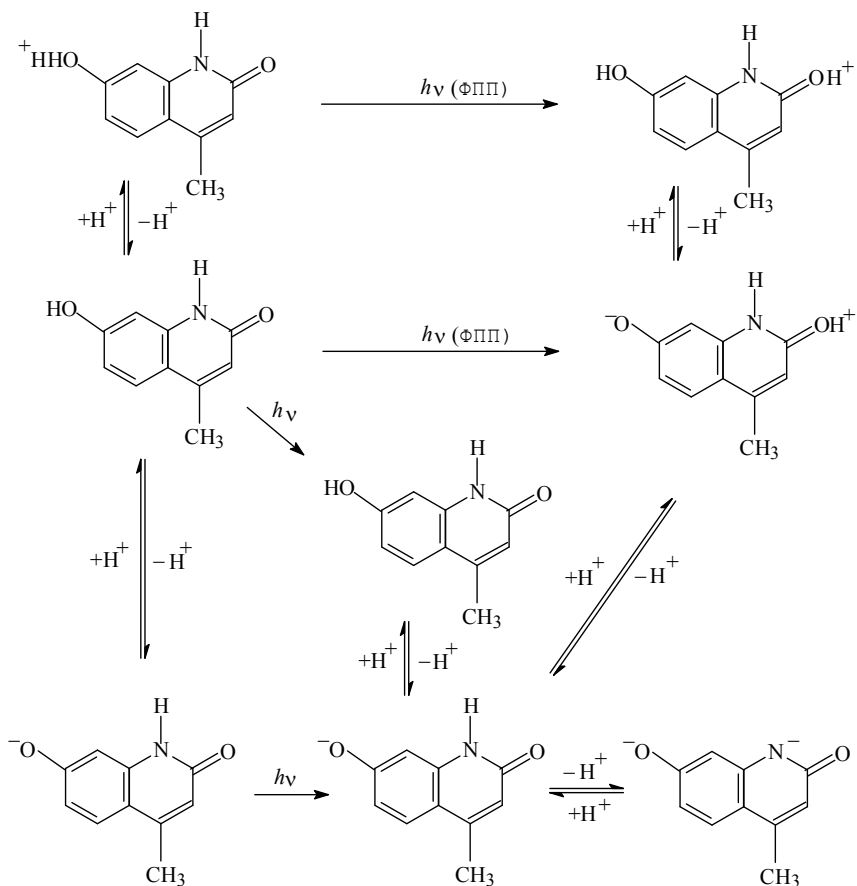


Рис. 4. Возможные процессы переноса протона в **K** зависимости от pH среды в воде.

3. Введение  $\text{CF}_3$  группы приводит к увеличению вероятности отрыва протона водорода от ОН группы в возбужденном состоянии, что приводит к тому, что в водных растворах не обнаружена флуоресценция НФ, в возбужденном состоянии либо происходит ФПП протона с образованием цвиттериона, либо флуоресцирует анионная форма.

*Литература:*

1. Артюхов В.Я., Галеева А.И. //Известия вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96.
2. Майер Г.В., Данилова В.И. Квантовая химия, строение и фотоника молекул. Томск. Изд-во Томского госуниверситета, 1984. 196 с.
3. N.Yu. Vasil'eva, I.V. Sokolova, L.G. Samsonova, T.N. Kopylova, and G.V. Mayer. Nature of the electron excited states and energy transfer in bichromophore coumarin molecules // J. of Fluorescence, 1999, V. 9, N. 1, pp. 17-26.

## ФОТОПРОЦЕССЫ В СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Н.Ю. Васильева, Т.Н. Копылова, Л.Г. Самсонова, И.В. Соколова

*Сибирский физико-технический институт, пл. Ново-Соборная, 1, 634050,  
Томск, Россия, vnyu@phys.tsu.ru*

С момента открытия явления генерации света органическими молекулами накоплен большой теоретический и экспериментальный материалы по исследованию спектрально-люминесцентных и генерационных свойств монофлуорофоров, выявлены наиболее эффективные и фотостабильные, установлены закономерности в изменении их излучательных свойств в зависимости от строения. Менее изучен класс бифлуорофорных молекул, содержащих в своей структуре две флуорофорные молекулы - донор (Д) и акцептор (А) энергии электронного возбуждения, соединенные мостиковыми группами различного строения.

Бифлуорофорные, чаще бихромофорные молекулярные системы, - распространенные объекты живой природы. Интенсивное изучение их наблюдалось в 50-60 годах. Краткий обзор работ тех лет представлен в [1]. Новая волна интереса возникла с появлением и развитием лазеров на красителях. Ей предшествовал цикл работ, в которых использовалось явление межмолекулярного переноса электронной энергии в смесях двух, иногда трех красителей с целью более полного использования излучения ламп накачки и, следовательно, повышения КПД генерации лазера на красителе.

Еще Ферстер показал [2], что эффективность переноса электронной энергии по диполь-дипольному механизму пропорциональна  $R^{-6}$ , где  $R$  - расстояние между молекулами. Специальный синтез бифлуорофоров (БФ) для квантовой электроники вызвал большой интерес у исследователей, поскольку в них два флуорофора оказывались на минимальном расстоянии друг от друга с помощью химической связи через этиленовый мостик, что обеспечивало бы более полный перенос энергии с донорного фрагмента на акцепторный, даже при очень низких концентрациях красителя в растворе. Наилучший результат (увеличение энергии генерации более, чем в сто раз при ламповой накачке) получен для БФ, в котором транс-стильбен и диметил-ПОПОП соединены одной метиленовой группой. В работах [3-4] исследованы генерационные свойства ряда БФ и показано, что при ламповом возбуждении энергии генерации многих БФ выше, чем энергия генерации акцептора при равных концентрациях. Судить об изменении КПД в данном случае трудно. При когерентной накачке для большинства исследованных БФ характерно увеличение КПД генерации БФ по

сравнению с акцептором в тех интервалах концентраций, когда значение энергии генерации индивидуального акцептора ненамного выше порогового. При исследовании всего рабочего диапазона концентраций (от 0.5 ммоль/л до 10 ммоль/л), как правило, КПД генерации БФ не превышает (в редких случаях достигает) КПД генерации акцептора.

Этот факт, наряду со спектрально-люминесцентными свойствами БФ, требует более детального исследования фотофизических процессов в бифлуорофорных молекулах. В работах [5-7] положено начало нового подхода к изучению внутримолекулярного переноса энергии.

Бифлуорофорные молекулы (БФ) могут быть перспективны в качестве лазерно-активных сред [3, 9-10], так как возможны более полное использование широкополосного излучения ламп накачки, накачка УФ излучением эксимерных лазеров молекул, генерирующих в сине-зеленом и инфракрасном диапазонах спектра, но слабо поглощающих излучение УФ накачки. Как правило, донор энергии подбирается таким образом, чтобы его длинноволновая полоса эффективно поглощала излучение накачки. Активные среды на основе бифлуорофоров могут быть более фотостабильны, так как в БФ возможно ингибирование некоторых каналов фотораспада по сравнению с каналами фотораспада акцептора. Возбуждение акцептора происходит через поглощение донора энергии в процессе переноса энергии с донорного фрагмента на акцепторный, что позволяет более “мягко” возбуждать акцептор энергии и уменьшить вероятность его фотохимических превращений.

Нами детально рассмотрены результаты экспериментального и теоретического исследования трех бифлуорофорных молекул: транс-стильбен - СН<sub>2</sub> - кумарин 120, (ТС-СН<sub>2</sub>-К120), 4-метилумбеллиферон - СН<sub>2</sub> - УК17 (4МУ-СН<sub>2</sub>-УК17) и 4-(3-фторметил)-умбеллиферон - СН<sub>2</sub> - УК17 (4МУ-СН<sub>2</sub>-УК17) (Рис. 1).

Представленные структуры состоят из двух частей: донорной (транс-стильбен (ТС), 4-метил-умбеллиферон (4МУ)) и акцепторной (кумарин 120 (К120) и 4-трифторметил-6,9-диметил-6,7,8,9-тетрагидропиридо-[3,2-g] - кумарин (УК17)), соединенных метиленовой цепочкой.

Квантово-химические расчеты проведены методом ЧПДП/С [8]. Оценки констант скоростей процессов внутренней конверсии проводились по формулам, описанным в работах [11]. Эффективность процессов интеркомбинационной конверсии определялась на основе матричных элементов оператора спин-орбитального взаимодействия в одно- и многоцентровом приближении [11].

Синтез бифлуорофоров нелинейного строения проведен Кропачевым А.В. (Институт органической химии НАН Украины).

#### *Экспериментальная часть*

Спектр поглощения всех исследованных бифлуорофоров близок к аддитивному, однако наблюдается проявление некоторого взаимодействия

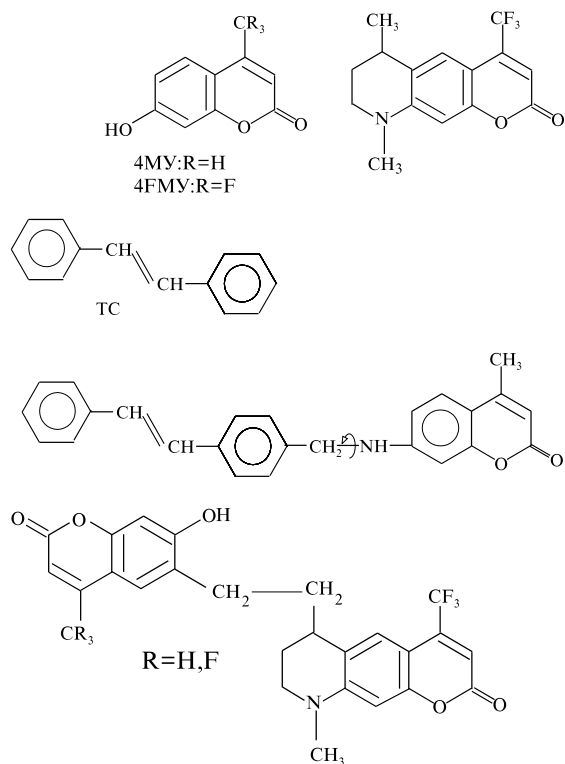


Рис 1. Структурные формулы изученных бифлуорофоров и монофлуорофоров.

флуорофоров: в спектре поглощения БФ ТС - СН<sub>2</sub> - К120 наблюдается увеличение интенсивности длинноволновой полосы на 25% с длинноволновым сдвигом ее ~ на 5 нм по сравнению со спектром поглощения К120 (Рис. 2, а). В целом спектр поглощения этого БФ не является аддитивной суммой спектров составляющих его фрагментов ТС и К120, тогда как спектр поглощения эквимольярных смесей ТС и К120 практически аддитивен по отношению к спектрам отдельных компонент [4]. Квантовый выход флуоресценции ( $\gamma_{БФ}$ ) одинаков при возбуждении как в полосу поглощения донора (Д), так и акцептора (А), табл. 1). Флуоресценция БФ представлена флуоресценцией акцептора, флуоресценция донора отсутствует [7].

Спектры поглощения бифлуорофоров 4МУ-СН<sub>2</sub>-УК17 и 4FMU-СН<sub>2</sub>-УК17 также неаддитивны (Рис. 2, б, в). Спектры поглощения для этих молекул также неаддитивны, нет изменений в области поглощения акцептора, зато наблюдаются изменения в области поглощения донора. Из таблицы 1 видно, что существуют различия в квантовых выходах флуоресценции ( $\phi$ ) при возбуждении в полосу донора и акцептора.

Таблица 1.

Спектрально-люминесцентные свойства бифлуорофоров ( $\phi$  - квантовый выход флуоресценции;  $\eta$  - КПД генерации;  $\lambda_{Г}$  - длина волны генерации).

Молекулы	$\phi^{A1)}$	$\frac{\phi_B^A}{\phi^A}$ <sup>2)</sup>	$\frac{\phi_B^D}{\phi^A}$ <sup>3)</sup>	$\eta^{БФ}, \%$	$\frac{\eta_B^D}{\eta^A}$	$\eta^A, \%$	$\lambda_{Г}, \text{нм}$
4МУ- СН <sub>2</sub> - УК17	0.5	1.0	0.8	14	1.0	14	522

4ФМУ - CH <sub>2</sub> - УК17	0.5	0.8	0.6	5	0.35	14	522
ТС - CH <sub>2</sub> - К120	0.82	1.0	1.0	10.5	0.48	20	443

Примечание: <sup>1)</sup> - квантовый выход флуоресценции акцептора; <sup>2)</sup> - отношение квантовых выходов флуоресценции БФ и А при возбуждении в полосу А; <sup>3)</sup> - отношение квантовых выходов флуоресценции БФ и А при возбуждении в полосу Д.

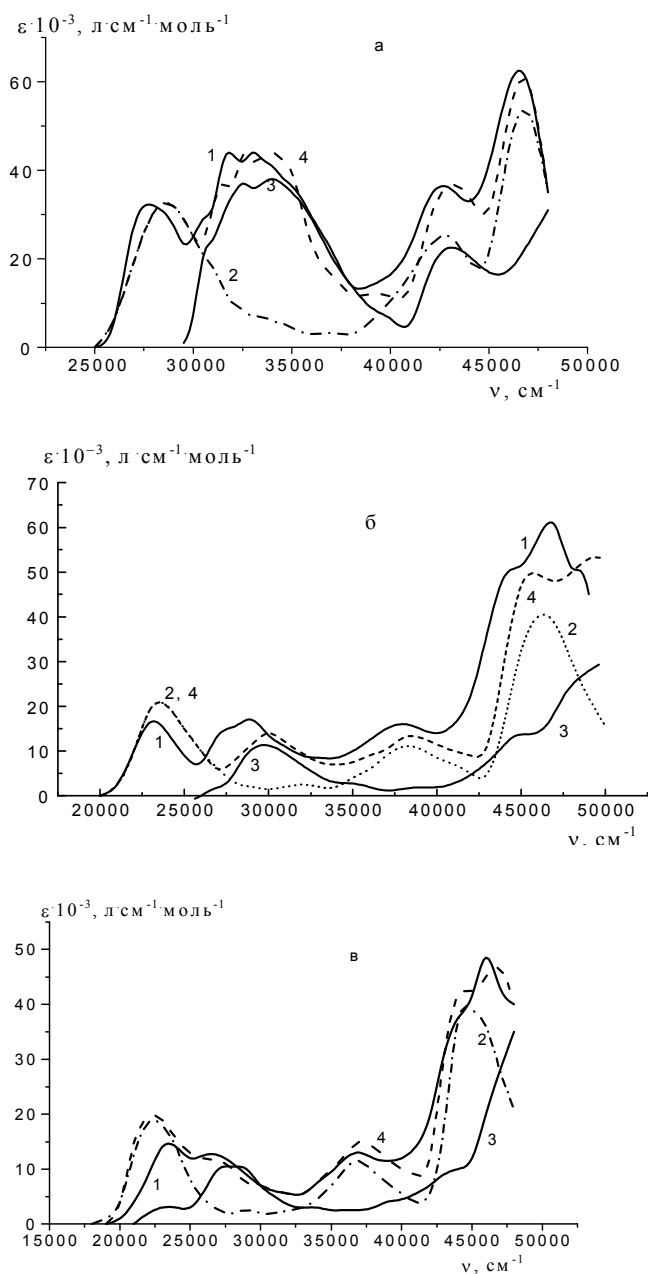


Рис. 2. Спектры поглощения бифлуорофоров: а - ТС - CH<sub>2</sub> - К120, б- 4МУ - CH<sub>2</sub>- УК17, в - 4ФМУ - CH<sub>2</sub>- УК17: 1 - БФ; 2 - акцептор; 3 - донор; 4- эквимоллярная смесь.

CH<sub>2</sub>-УК17 и 4ФМУ-CH<sub>2</sub> -УК17. Величина эффективности генерации этанольного раствора 4МУ - CH<sub>2</sub>- УК17 равна эффективности генерации

Генерационные исследования проводились при накачке эксимерным ХеСl\* - лазером с длиной волны 308 нм. Генерация исследованных бифлуорофоров осуществляется на длине волны генерации акцептора. В бифлуорофоре ТС - CH<sub>2</sub> - К120 эффективность генерации ( $\eta$ ) при низких концентрациях выше эффективности индивидуального акцептора, а при увеличении

концентрации  $\eta_{БФ} < \eta_A$ . При этом пороговый уровень мощности генерации  $W_{пор}$  низок и осуществляется режим сильной перекачки над порогом ( $W_{пор} / W_n = 100$ ). Возбуждение в полосу поглощения акцептора приводит к росту КПД. Подобным образом изменяется КПД бифлуорофоров 4МУ-



УК17 ( $\eta_{\text{БФ}} \cong \eta_{\text{А}}$ ). При фторировании донорного фрагмента в 4ФМУ - СН<sub>2</sub>-УК17 величина  $\eta_{\text{БФ}}$  меньше  $\eta_{\text{А}}$  в три раза. Ресурс работы лазерно-активных сред на основе этих бифлуорофоров в 4÷5 раз выше, чем у эталонного раствора УК 17. Причиной этого может быть более “мягкое” возбуждение акцептора и ингибирование некоторых каналов фотораспада.

*Квантово-химической расчет методом ЧПДП/С*

С целью более глубокого понимания спектроскопии исследованных бифлуорофоров и возможных причин изменения спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик было проведено квантово-химическое исследование методом ЧПДП/С [4]. Расчет геометрии бифлуорофоров 4МУ - СН<sub>2</sub>- УК17 и 4ФМУ -СН<sub>2</sub>- УК17 показал, что фрагменты могут располагаться лишь во взаимно перпендикулярных плоскостях, поэтому в настоящей работе приведены расчетные данные для ТС - СН<sub>2</sub> - К120 также в этой геометрии, хотя в более ранней работе рассмотрены и другие конформации для этой структуры [2, 3]. Анализ распределения зарядов показал, что при возбуждении в состояния S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub> и S<sub>3</sub> в линейном бифлуорофоре происходит перетекание электронной плотности с кумаринового фрагмента на стильбеновый и, преимущественно, на группу СН<sub>2</sub> (~0,1 e). Разложения волновых функций трех нижних электронных состояний по одноэлектронным конфигурациям показало, что для этого бифлуорофора все состояния смешанные, т.е. присутствуют с некоторым коэффициентом переходы с переносом электронной плотности с акцепторного фрагмента на донорный. Это приводит к некоторому перераспределению интенсивностей длинноволновых полос поглощения по сравнению с интенсивностями электронных полос в молекулах транс-стильбена и кумарина 120.

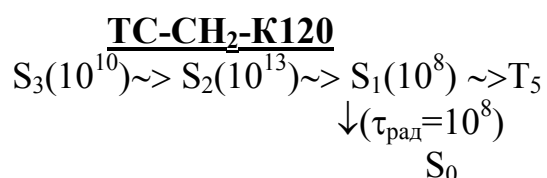
В соединениях 4МУ - СН<sub>2</sub>- УК17 и 4ФМУ - СН<sub>2</sub>- УК17 отсутствуют возбужденные электронные состояния типа  $\pi\pi^*$ , локализованные только на донорном фрагменте. Все электронные переходы, кроме самого нижнего, локализованного на акцептором фрагменте, “смешанные”, делокализованные по всей молекуле, есть частичный перенос заряда между фрагментами донора и акцептора. Следствием делокализации возбужденных электронных состояний является то, что спектр поглощения для этих бифлуорофоров не аддитивен суммарному спектру отдельных компонент [8].

Исследования фотофизических процессов показали [2-9], что бифлуорофоры являются более сложными молекулярными системами, чем простая сумма двух несопряженных флуорофоров. БФ рассматривается как единая система -"супермолекула" с единой системой молекулярных орбиталей, в значительной степени принадлежащих отдельным фрагментам, но с другой стороны, обобществленных. Характерной особенностью БФ является то, что наряду с возбужденными состояниями,

локализованными на отдельных фрагментах БФ, существуют состояния, делокализованные по всей молекуле, включающие волновые функции атомов донорного и акцепторного фрагментов. В работах [9-11, 13] положено начало нового подхода к изучению внутримолекулярного переноса энергии. В БФ может реализовываться отличный от ферстеровского механизм внутримолекулярного переноса энергии. Дезактивация энергии возбуждения в донорный фрагмент осуществляется через процесс внутренней конверсии по единой молекулярной системе орбиталей. Таким образом, перенос энергии от Д к А в молекулах может быть интерпретирован в терминах внутримолекулярных релаксационных процессов, в частности внутренней конверсии.

Реализация эффективного безызлучательного переноса энергии от донорной к акцепторной части молекулы возможна лишь в случае поглощения энергии возбуждения донорной частью. При накачке бифлуорофоров эксимерным лазером с длиной волны возбуждения  $\lambda = 308$  нм полосы поглощения доноров ( $S_3$ ) располагаются в области  $\sim 300 \div 324$  нм. В бифлуорофорах, не содержащих фторированных донорных фрагментов после оптического возбуждения в область интенсивного поглощения донора осуществляется быстропротекающие процессы внутренней конверсии через промежуточные состояния, в результате чего молекула оказывается в  $S_1$  (локализованном на акцепторном фрагменте).

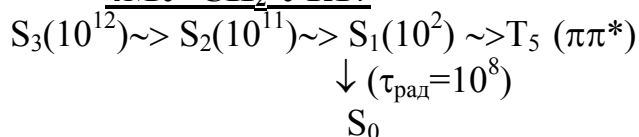
Исходя из анализа констант внутренней и интеркомбинационной конверсий, полученных в расчетах, можно предположить следующую схему фотофизических процессов в бифлуорофоре СТ -  $CH_2$  - К120:



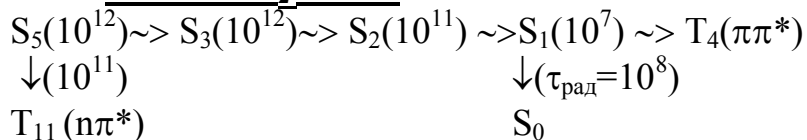
Видно, что процесс интеркомбинационной конверсии конкурирует с процессом радиационного распада молекулы, что может быть причиной падения КПД генерации бифлуорофора.

В отличие от рассмотренного бифлуорофора в нелинейных бифлуорофорах 4МУ- $CH_2$ -УК17 и 4ФМУ- $CH_2$ -УК17 нижнее электронное состояние  $S_{\pi\pi^*}$  локализовано только на акцепторном фрагменте, а все остальные состояния  $S_{\pi\pi^*}$  также являются смешанными, что в значительной мере объясняет неаддитивность спектров поглощения этих бифлуорофоров. В соединениях 4МУ -  $CH_2$  - УК17 и 4ФМУ -  $CH_2$  - УК17 схемы фотофизических процессов, полученных в расчетах, выглядят следующим образом:

4МУ-СН<sub>2</sub>-УК17



4ФМУ-СН<sub>2</sub>-УК17



Анализ полученных схем позволяет сказать следующее: в бифлуорофоре 4МУ-СН<sub>2</sub> -УК17 радиационный канал распада является преобладающим, что может объяснить отсутствие падения КПД генерации в этом бифлуорофоре. В бифлуорофоре 4ФМУ-СН<sub>2</sub> -УК17 при возбуждении с длиной волны  $\lambda = 308$  нм возможна сильная интеркомбинационная конверсия между  $S_5^*(\pi\pi^*)$  и  $T_{11}^*(n\pi^*)$ , которая может конкурировать с процессами внутримолекулярной релаксации и радиационного распада. Различие в схеме фотопроцессов в нелинейных бифлуорофорах коррелирует с изменением их генерационных свойств.

*Литература:*

1. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука, 1977. 311 с.
2. Förster T. Transfer mechanisms of electronic excitation // Disc. Faraday Soc. 1959. V. 27. P. 7-17.
3. Speiser Sh. Photophysics and Mechanisms of Intramolecular Electronic Energy Transfer in Bichromophoric Molecular Systems: Solution and Supersonic Jet Studies // Chem. Rev. — 1996. — V. 6. — P. 1953 –1976.
4. Свиначев Н.В., Копылова Т.Н., Галеева А.И. и др. // Опт. и спектр. 1990. Т. 68. № 2. С. 349-353.
5. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Копылова Т.Н. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 278-284.
6. Майер Г.В., Артюхов В.Я., Риб Н.Р. // Известия вузов. Физика. 1993. № 10. С. 69-75.
7. N.Yu. Vasil'eva, I.V. Sokolova, L.G. Samsonova, T.N. Kopylova, and G.V. Mayer. Nature of the electron excited states and energy transfer in bichromophore coumarin molecules // J. of Fluorescence, 1999, V. 9, N. 1, pp. 17-26.
8. Соколова И.В., Васильева Н.Ю., Вылегжанина Я.О., Майер Г.В. // Известия вузов. Физика. 1993. N 9. С. 83-88.

9. Соколова И.В., Васильева Н.Ю., Вылегжанина Я.О., Майер Г.В. // Опт. и спектр. 1995. Т.79, № 3. С. 460-464.
10. Артюхов В.Я., Галеева А.И. // Известия вузов. Физика. 1986. № 11. С. 96-100.
11. Майер Г.В. Фотофизические процессы и генерационная способность ароматических молекул. Томск, изд-во Томского университета. 1992. 265 с.

**СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ,  
СИНТЕЗИРУЕМЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

И.И. Власов, В.Г. Ральченко, В.И. Конов

*Институт общей физики РАН, 117942 Москва, ул. Вавилова 38,  
vlasov@kapella.gpi.ru*

**Аннотация**

Показано, что конфокальная микроспектроскопия комбинационного рассеяния и фотолюминесценции является эффективным инструментом для изучения трехмерных (внутренние напряжения) и точечных (примесь кремния) дефектов. Исследованы поликристаллические алмазные пленки толщиной до 1.5 мкм, выращенные в СВЧ плазменном реакторе в различных условиях.

**Введение**

За последние 10 лет в мире достигнут значительный прогресс в технологии синтеза поликристаллического алмаза из газовой фазы (CVD алмаза). Однако интенсивное дефектообразование в процессе синтеза алмазных пленок не позволяют пока достичь для них уровня качества природного алмаза. Изучение механизмов образования и распределения дефектов в CVD алмазных структурах представляет большой интерес как в плане совершенствования технологии роста алмазных пленок, так и в плане фундаментальных исследований структуро- и дефектообразования в кристаллической решетке алмаза, синтез которого происходит в условиях, совершенно отличных от тех, что реализовались в природе или при росте искусственных кристаллов при высоких давлениях. Сложность исследования дефектов обусловлена неравномерностью их распределения по объему отдельных зерен, составляющих пленку, по различным кристаллографическим направлениям секторов роста, зависимостью распределения от специфического влияния межзеренных границ для каждого кристаллита.

В настоящей работе показано, что микроспектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и фотолюминесценции (ФЛ) в сочетании с другими методами структурного анализа является эффективным инструментом для изучения трехмерных (внутренние напряжения) и точечных (примесь кремния) дефектов.

Протяженные внутренние напряжения могут возникать при неравномерном распределении примесей и структурных дефектов по объему кристалла. Это приводит к ухудшению механической прочности материала, более того, достигнув критической величины напряжение

может релаксировать с образованием новых дефектов (двойники, дислокации, аморфная фаза), которые ухудшают электронные и оптические свойства алмаза. Традиционные методы измерения напряжений в пленках: метод измерения кривизны подложки, рентгеноструктурный анализ, метод вибрирующей мембраны, дают значения напряжений, усредненные по большому количеству кристаллитов или же по всей пленке и обычно не превышающие 1 ГПа. Микроспектроскопия КР также использовалась для изучения напряжений [1-2], однако исследуемые пленки были достаточно тонкие, до 50 мкм, и пространственного разрешения аппаратуры не хватало для детального изучения закономерностей распределения напряжений в пределах отдельных кристаллитов. Отметим, что пространственное разрешение определяется размерами объема образца, из которого рассеянное излучение регистрируется приемной системой спектрометра. В настоящей работе значительное увеличение эффективности спектроскопии КР в исследовании объемной структурной неоднородности в пределах отдельных кристаллитов пленки было достигнуто двумя путями. Во-первых, было повышено пространственное разрешение спектрометра за счет реализации конфокальной схемы регистрации излучения. Во-вторых, увеличены размеры кристаллитов за счет синтеза алмазных пластин толщиной до 1.5 мм. В результате, достигнуто отношение характерного размера анализируемого кристаллита (200 мкм) к величине пространственного разрешения спектрометра (2 мкм) равное 100, что позволило получить детальную информацию о распределении напряжений в пределах отдельных кристаллитов пленки. Эта же техника, дающая высокое пространственное разрешение, была использована и при изучении распределения примесей в алмазных пленках методом фотолюминесценции.

Кремний является одной из самых распространенных примесей в CVD алмазе. Он может попадать в алмаз из кремниевой подложки, обычно используемой для осаждения алмазной пленки, либо из расположенных вблизи зоны осаждения узлов реактора. Эта примесь образует оптически активные центры, наблюдаемые в спектрах поглощения и фотолюминесценции на длине волны 737 нм. С помощью конфокальной микроспектроскопии ФЛ в настоящей работе изучалось распределение оптических центров, связанных с Si, по толщине алмазных пленок при различных условиях осаждения.

### Эксперимент

Серия алмазных пленок толщиной от 200 до 1500 мкм выращена на кремниевых подложках диаметром 57 мм в СВЧ-плазменном реакторе ASTeX мощностью 5 кВт в газовой смеси метан-водород. Условия осаждения были следующими: температура подложки – 700-800 °С,

давление – 100 торр, скорость газового потока – 1000 см<sup>3</sup>/мин, концентрация метана в водороде - 2 %. После осаждения кремниевая подложка удалялась путем химического травления.

Спектры КР и ФЛ свободных алмазных пленок записывались с помощью спектрометра S-3000 Jobin Yvon. Возбуждающее излучение аргонового лазера мощностью 100 мВт на длине волны 514 нм фокусировалось на поверхности образца через объектив микроскопа. Излучение КР и ФЛ регистрировалось в геометрии «обратного падения», т.е. проходило через тот же объектив, а затем направлялось в систему регистрации. Для реализации конфокального режима регистрации излучения в задней фокальной плоскости объектива ставилась диафрагма диаметром 300 мкм, что позволило уменьшить эффективный объем, из которого регистрируется излучение до цилиндра диаметром 2 мкм и высотой 5 мкм.

## Результаты

### *Анализ внутренних напряжений*

Во всех спектрах КР анализируемых пленок имелся узкий пик вблизи частоты 1332.5 см<sup>-1</sup>, характеризующий алмазную фазу, и отсутствовали линии, связанные с графитовой и аморфной углеродной фазами в диапазоне 1300 – 1600 см<sup>-1</sup>, что свидетельствовало о высоком качестве алмазных пленок. Однако, сканирование различных участков поверхности пленок показало значительные изменения в форме и положении алмазной линии от спектра к спектру. В некоторых точках поверхности положение алмазной линии и ее ширина были близки к аналогичным характеристикам для натурального алмаза и равнялись (1332.5±0.3) см<sup>-1</sup> и 2.8 см<sup>-1</sup>, соответственно. В большинстве точек линия несимметрично уширялась до 4-5 см<sup>-1</sup> и сдвигалась в пределах ±1 см<sup>-1</sup> относительно положения 1332.5 см<sup>-1</sup>. И наконец, на отдельных участках поверхности уширение превышало 5 см<sup>-1</sup>, так что становилась очевидной двухкомпонентная структура алмазной линии. Такое поведение алмазной линии в спектре КР может объясняться наличием анизотропных (одноосных) напряжений, которые нарушают кубическую симметрию решетки алмаза, снимая трехкратное вырождение фононной моды F<sub>2g</sub> (1332.5 см<sup>-1</sup>) [3]. В результате алмазная линия может расщепляться на 2 или 3 компоненты. Величина расщепления  $\Delta\Omega$ , равная разности положений компонент в спектре, линейно зависит от напряжения  $\sigma$ , причем сдвиг компонент относительно частоты 1332.5 см<sup>-1</sup> происходит в сторону больших частот при сжимающих напряжениях и в сторону меньших частот при растягивающих напряжениях. В соотношении  $\delta = k \cdot \Delta\Omega$ , коэффициент пропорциональности  $k$  зависит от направления напряжения относительно кристаллографических осей. Для приблизительных оценок величины  $\sigma$  мы использовали усредненное по

различным направлениям значение  $k=0.7$  ГПа/см<sup>-1</sup> и получили максимальную величину наблюдаемого напряжения, равную 9 ГПа.

Известно, что излучение, принадлежащее различным компонентам, имеет различную поляризацию, поэтому мы использовали поляризационный анализ для проверки правильности предположения об уширении алмазной линии за счет наличия напряжения. На рис.1 (верхний спектр) показан характерный асимметрично уширенный алмазный пик, записанный при неполяризованном излучении КР. При пропускании излучения КР через поляризатор мы убеждаемся, что пик состоит из двух различно поляризованных компонент (два нижних спектра на рис.1)

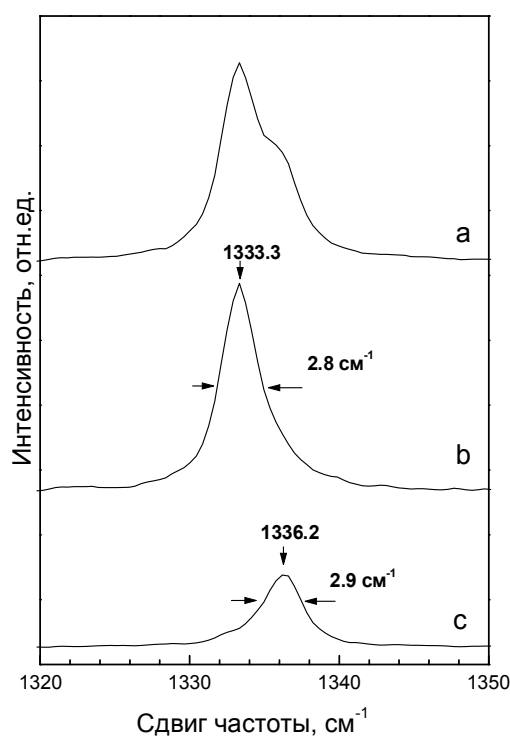


Рис.1. Спектры КР записанные а) при неполяризованном рассеянном излучении, б) при перпендикулярно поляризованном рассеянном излучении,  $E_p \perp E_v$ , в) при параллельно поляризованном рассеянном излучении,  $E_p \parallel E_v$ , где  $E_p$  – вектор электрического поля возбуждающего излучения,  $E_v$  – вектор электрического поля рассеянного излучения. Расщепление  $\Delta\Omega=2.9$  см<sup>-1</sup> вызвано анизотропным сжимающим напряжением.

Рассмотрим основные особенности распределения внутренних напряжений на поверхности пленок на примере картирования напряжения в пределах поверхности одного из кристаллитов (Рис.2). Детальная информация об условиях картирования изложена в [4]. В данном случае обнаружено 5 областей повышенного напряжения. Для других кристаллитов количество таких областей варьировалось от 1 до 5. Три области А, В и С находятся под действием сжимающего напряжения, а две, Д и Е, – растягивающего. Четыре из пяти областей располагаются у



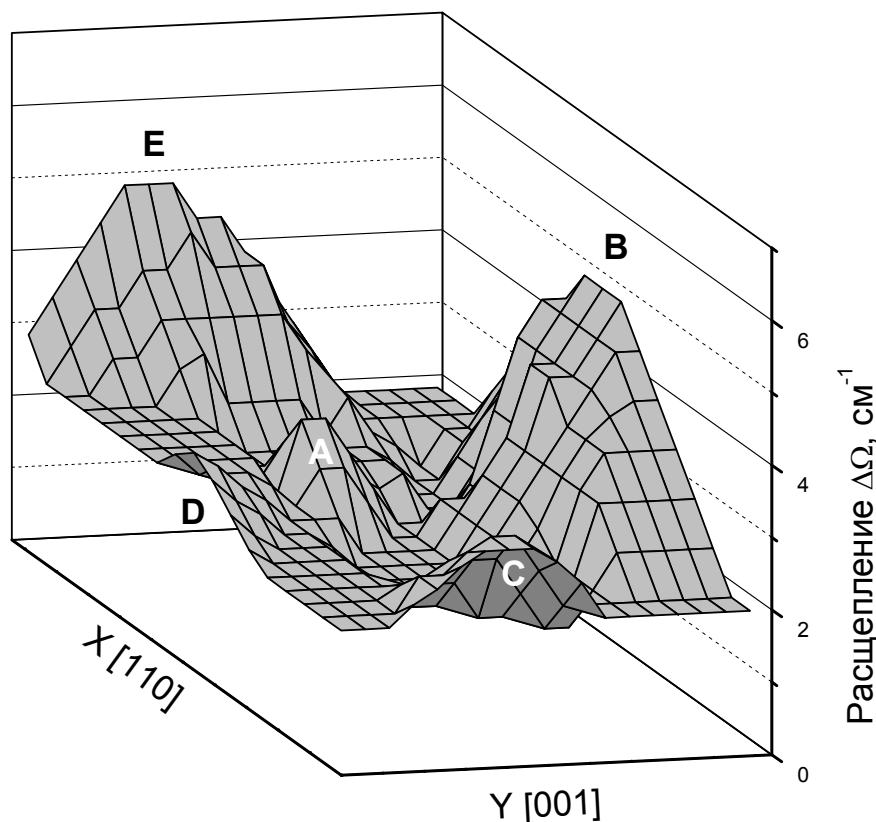


Рис.2. Карта расщепления алмазной линии на поверхности одного из кристаллитов размером  $160 \times 160$  мкм<sup>2</sup>. По осям X и Y показаны направления кристаллографических осей кристаллита.

межкристаллитных границ. Более того, если с одной стороны границы наблюдается напряжение одного знака, то с другой стороны границы наблюдается напряжение другого знака. Это типичная картина для большинства анализируемых кристаллитов.

Характерные спектры КР, демонстрирующие соседство областей со сжимающим и растягивающим напряжениями показаны на Рис.3. Два спектра, измеренные в точках 2 и 3, расположенных на расстоянии 2 мкм по обе стороны от границы, разделяющей два кристаллита, свидетельствуют о наличии сжимающего напряжения в одном из кристаллитов и растягивающего напряжения в другом. Спектр, измеренный в точке 1 непосредственно на границе между кристаллитами, свидетельствует о наличии напряжений противоположных знаков, и действительно, в данном случае излучение КР регистрировалось от обоих кристаллитов одновременно.

Для анализа распределения напряжений по объему пленок возбуждающее лазерное излучение фокусировалось на различной глубине от поверхности образца. Пространственное разрешение при этом ухудшалось из-за рассеяния и отражения света от наклонных

межкристаллитных границ, однако, общие тенденции в распределении внутренних напряжений проследить удалось. Обнаружены локальные

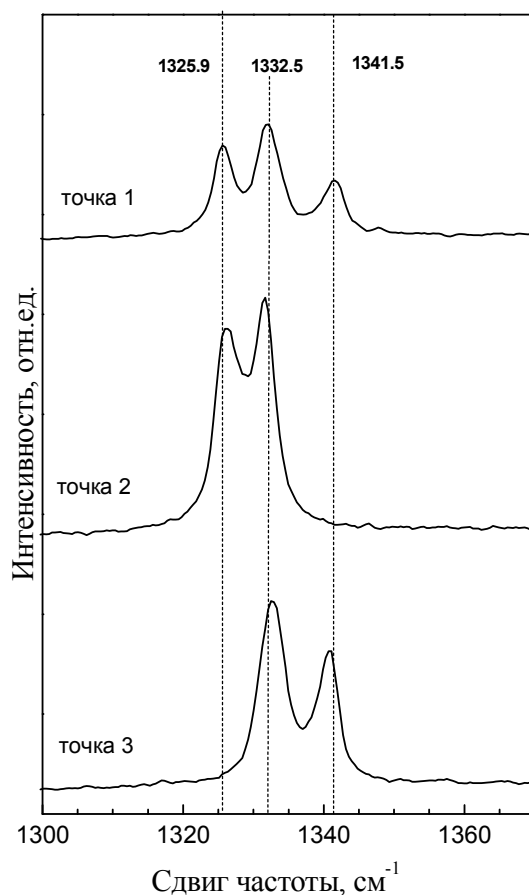


Рис. 3. Характерные спектры КР, демонстрирующие соседство областей со сжимающим и растягивающим напряжениями. Точка 1 расположена непосредственно на границе между кристаллитами. Точки 2 и 3 расположены на расстоянии 2 мкм по обе стороны от границы.

объемные области высокого напряжения на различной глубине пленок и преимущественное сосуществование пары областей напряжений противоположных знаков, разделенных межкристаллитной границей.

Анализ кристаллической структуры пленок методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показал, что в некоторых кристаллитах существуют области, представляющие собой ряды параллельных микродвойниковых прослоек, примыкающих к границам кристаллита. По размеру и форме эти области близки к областям высокого внутреннего напряжения. Мы предполагаем, что наблюдаемые образования микродвойниковых ламелей есть результат релаксации предельно высоких анизотропных внутренних напряжений возникающих на границах кристаллитов в процессе их роста.

На основании результатов анализа внутренних напряжений методом спектроскопии КР и структурного анализа пленок методом ПЭМ мы предположили, что высокие протяженные напряжения могут возникать

и развиваться в процессе срастания примыкающих друг к другу кристаллитов в пленке. Предложена модель генерации напряжения в решетке, основанная на предположении о дислокационной структуре некогерентных границ между слабо разориентированными кристаллитами в алмазной пленке [5]. Оценки углов разориентации соседних кристаллитов, между которыми могут возникать напряжения, получены на основании экспериментальных данных о величине напряжения и периоде повторения двойниковых прослоек вдоль границ кристаллитов. Так для максимально наблюдаемого напряжения в 9 ГПа угол разориентации приблизительно равен  $6^\circ$ .

#### *Анализ примеси кремния*

Техника конфокальной микроспектроскопии ФЛ дает детальную информацию о распределении оптически активных примесей в образцах с пространственным разрешением в несколько мкм. С ее помощью исследовано объемное распределение связанных с кремнием оптических центров, дающих бесфононную линию 737 нм в спектре ФЛ. Показано, что концентрация кремния плавно снижается по глубине пленки, имея максимум вблизи кремниевой подложки, на которую осаждается пленка, и глубина проникновения примеси зависит от условий осаждения (Рис.4). Предполагается, что кремний встраивается в решетку алмаза в результате травления кремниевой подложки в процессе синтеза. Для образца В, выращенного при температуре  $800^\circ\text{C}$ , толщина слоя, содержащего кремний в 4 раза выше, чем для образца А, очевидно, из-за более интенсивного травления подложки при более высокой температуре.

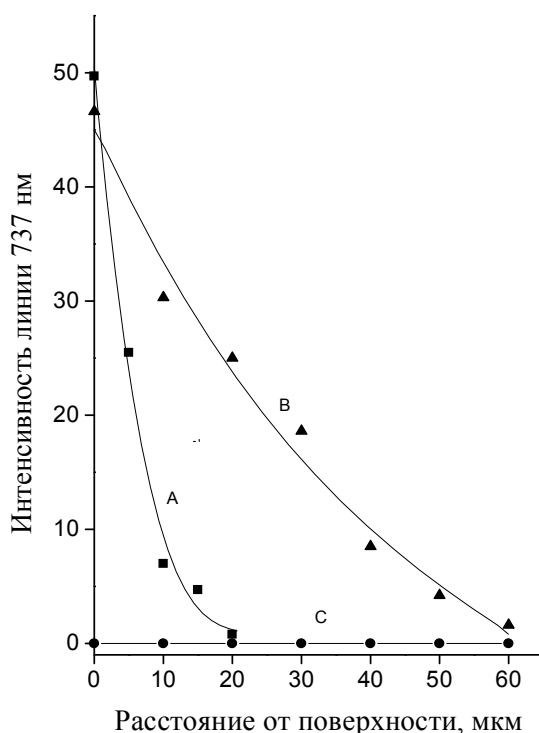


Рис.4. Зависимость интенсивности ФЛ линии 737 нм от расстояния до поверхности пленки со стороны подложки для образца А (Т осаждения  $700^\circ\text{C}$ , Si подложка), образца В (Т осаждения  $800^\circ\text{C}$ , Si подложка) и образца С (Т осаждения  $700^\circ\text{C}$ , Mo подложка).

Отсутствие линии 737 нм в спектре ФЛ пленки С, выращенной на молибденовой подложке в тех же условиях, что и пленка А свидетельствует в пользу того, что источником Si действительно является материал подложки.

Определены коэффициенты поглощения на длине волны 737 нм для образцов А, В, С, которые равнялись  $0.15 \text{ см}^{-1}$ ,  $0.85 \text{ см}^{-1}$ ,  $<0.01 \text{ см}^{-1}$ , соответственно. Интегрирование интенсивности ФЛ линии 737 нм по глубине пленок А, В, С дало следующие значения: 0.20 отн.ед., 0.75 отн.ед.,  $<0.01$  отн.ед., соответственно. Такое удовлетворительное соответствие результатов, полученных двумя различными методами может свидетельствовать о правильности ФЛ анализа в отношении изучения распределения кремний-содержащих оптических центров в объеме алмазных пленок.

Картирование примеси кремния по глубине с микронным разрешением имеет также важное практическое применение: оно позволяет точно определить толщину слоя, который необходимо сошлифовать со стороны подложки для устранения поглощения синтезированных алмазных пленок на длине волны 737 нм.

### **Заключение**

Анизотропные внутренние напряжения изучены методом КР в сочетании с просвечивающей электронной микроскопией. Техника конфокальной микроспектроскопии КР дала детальную информацию о распределении напряжений как в пределах отдельных кристаллитов пленки, так и при переходе через межкристаллитные границы с пространственным разрешением в несколько мкм. Электронная микроскопия показала, что основными протяженными дефектами в пленках являются ряды параллельных микро-двойников. На основании сопоставления данных по спектроскопии КР и электронной микроскопии предложен механизм формирования внутренних напряжений за счет образования некогерентных границ между кристаллитами в процессе роста алмазной пленки.

С помощью конфокальной микроспектроскопии ФЛ исследовано объемное распределение оптических центров, связанных с включениями кремния в алмазную решетку. Показано, что концентрация кремния плавно снижается по глубине пленки, имея максимум вблизи кремниевой подложки, на которую осаждается пленка, и глубина проникновения примеси зависит от условий осаждения. Предполагается, что кремний встраивается в решетку алмаза в результате травления кремниевой подложки в процессе синтеза.

Работа выполнена при поддержке гранта № 98-03-33217 РФФИ.

*Литература:*

1. J. W. Ager III, D. K. Veirs and G. M. Rosenblatt, Phys. Rev. B, Vol. 43, No. 8, pp. 6491-6498, 1991.
2. N. C. Burton, J. W. Steeds, G. M. Meaden, Y. G. Shreter and J. E. Butler, Diamond Relat. Mater., Vol. 4, pp. 1222-1234, 1995.
3. M. H. Grimsditch, E. Anastassakis and M. Cardona, Phys. Rev. B, Vol. 18, No. 2, pp. 901-904, 1978.
4. I. I. Vlasov, V. G. Ralchenko, E. D. Obraztsova, A. A. Smolin, and V. I. Konov, Appl. Phys. Lett., Vol. 71, No. 13, pp. 1789-1791, 1997.
5. I. Vlasov, V. Ralchenko, D. Zakharov, and N. Zakharov, Phys. Stat. Sol. (a) Vol 174, pp.11-18, 1999.

## ЭКСИТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiF ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Т.В. Гречкина, В.И. Корепанов, \*Л.А. Лисицына

*Томский политехнический университет, 634034 пр. Ленина 30,  
\*Томский государственный архитектурно-строительный  
университет, 634003 пл. Соляная 2, [gtw8888@mail2000.ru](mailto:gtw8888@mail2000.ru)*

В щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) одновременно с созданием радиационных дефектов возникает экситонное свечение, спектральный состав которого, как оказалось, зависит от температуры кристалла при облучении. Структура экситонных состояний, а также процессы преобразование их в простейшие структурные дефекты кристаллической решетки окончательно не выяснены [1,2].

Одной из основных задач наших исследований является изучение природы первичных радиационных дефектов и их участия в образовании первичных структурных нарушений в кристаллах LiF при низких температурах.

Исследования проводились методами импульсной люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении кристаллов наносекундными импульсами сильнофокусированных электронных пучков. Измерения спектров свечения кристаллов проведены в спектральной области 2...6эВ, временном интервале  $10^{-8}$ ...10с после окончания импульса электронов (ИЭ) и температурном диапазоне 20...150К.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты.

1. Обнаружено, что под действием ИЭ возбуждается свечение, соотношение полос в спектре которого зависит от температуры кристалла при облучении (рис.1). При 20К в спектре люминесценции, измеренном в момент окончания воздействия электронного импульса, присутствует полоса с максимумом в области 5.8 и две слабые полосы на 4.4 и 3.5эВ. С ростом температуры кристалла при облучении наблюдается рост интенсивности полосы на 4.4эВ, которая становится преобладающей в спектре при 80К (рис.1,с).

2. Для всех полос наблюдается многоэкспоненциальный характер затухания свечения. При 20К присутствуют четыре компонента затухания в области 3.5эВ ( $\tau_1=50$ нс,  $\tau_2=30$ мкс,  $\tau_3=700$ мкс,  $\tau_4=8$ мс), три компонента затухания полосы на 4.4эВ ( $\tau_1=50$ нс,  $\tau_2=30$ мкс,  $\tau_3=700$ мкс) и два компонента затухания полосы на 5.8эВ ( $\tau_2=30$ мкс,  $\tau_3=700$ мкс).

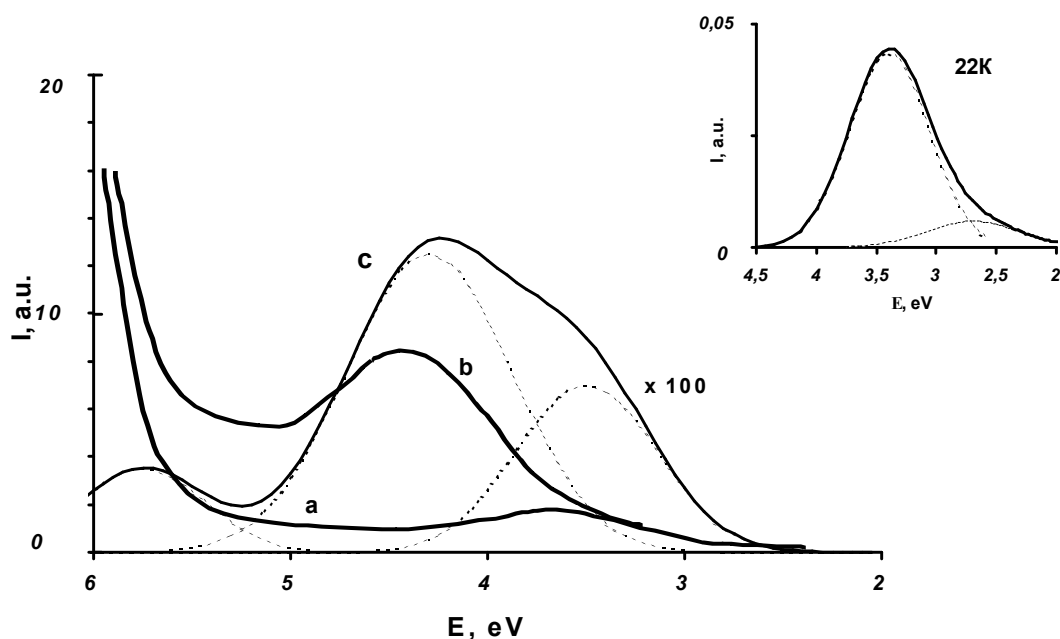


Рис.1. Спектры люминесценции, инициированные воздействием единичного импульса электронов на кристалл LiF при температуре 20(a), 50(b), 80К(c) и измеренные с различной временной задержкой к моменту окончания действия импульса: 10нс (a,b), 100нс (c).

На вставке: спектр миллисекундного компонента затухания свечения кристалла LiF, инициированного действием импульса электронов

При исследовании влияния температуры кристалла при облучении на кинетические параметры затухания было установлено, что в области 20...50К величины всех констант затухания практически не зависят от температуры. Дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению значений констант и их смешиванию. Энергия активации процессов, приводящих к изменению в области 60...90К кинетических параметров затухания равна 0.3 (полосы на 5.8 и 3.5эВ) и 0.06эВ - в полосе на 4.4эВ в области 70...150К.

Установлено, что слабая полоса свечения в области 3.5эВ не элементарна. Спектр трех компонентов (700, 30мкс и 50нс) одинаков и состоит из полосы на 3.5эВ, спектр свечения миллисекундного компонента состоит из полос на 3.35 и 2.8эВ (рис.1, вставка). Неэлементарность полосы свечения в области 3.5эВ при 4К следует и из данных, приведенных в [1].

3. По результатам исследования температурных зависимостей констант затухания и амплитудных значений интенсивности свечения были определены температурные зависимости интегральных светосумм, высвечиваемых в каждой из полос в спектре. Из представленных на рис.2 результатов следует существование следующих закономерностей.

1) Интегральные светосуммы, высвечиваемые в полосах на 3.5 и

5.8эВ, не зависят от температуры кристалла при облучении в области 20...60К и уменьшаются при дальнейшем росте температуры.

2) Характер изменения значений интегральной светосуммы в полосе на 4.4эВ в интервале 20...150К имеет вид кривой с максимумом в области 50К (рис.2,b).

3) Максимальные значения светосумм, высвечиваемых в основных полосах спектра свечения в температурном интервале 20...60К, на два порядка больше светосуммы, высвечиваемой в полосе на 3.5эВ.

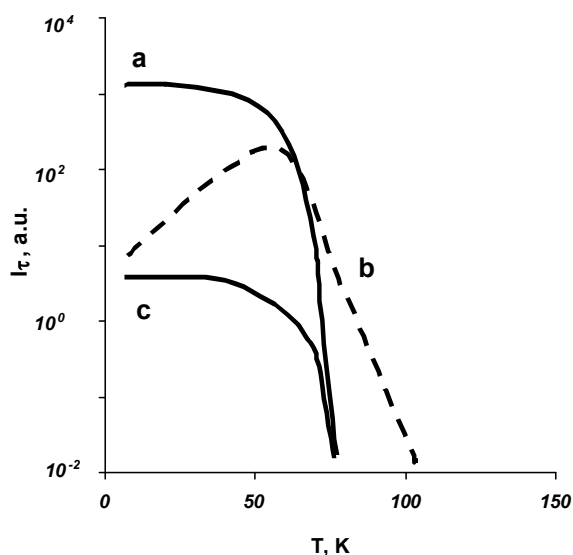


Рис.2. Температурные зависимости высвечиваемых светосумм ( $I\tau$ ) на 5.8 (a), 4.4 (b), 3.5эВ (c), инициированных воздействием импульса электронов на кристалл LiF.

Таким образом, из представленных на рис.2 результатов следует, что при 20К преобладает заселенность излучательного состояния на 5.8эВ, а в области 75...140К - на 4.4эВ с перераспределением этих заселенностей в области 30...75К. При этом общее число центров, создаваемых радиацией в излучательных состояниях в интервале 20...70К, практически не зависит от температуры кристалла при облучении.

Предполагается, что излучательные состояния на 5.8 и 4.4эВ принадлежат собственным короткоживущим радиационным дефектам, представляющим собой два типа автолокализованных экситонов (АЛЭ). Отличия спектрально-кинетических, временных и энергетических параметров этих дефектов обусловлены различием в структуре ядер АЛЭ.

В области низких температур 4...50К в процессе автолокализации электронного возбуждения преимущественно создаются АЛЭ on- типа с ядром в виде  $V_k$ - центра, занимающего центрально-симметричное положение (центр типа I). Число таких АЛЭ определяется объемной плотностью возбуждения и степенью чистоты материала. При температурах выше 50К имеет место преимущественное создание АЛЭ off- типа, представляющих собой неразделенную F-Н пару с осью ориентированной в направлении  $\langle 111 \rangle$  (центр типа II).

В пользу высказанных предположений свидетельствуют следующие факты.

1. По результатам наших исследований, выполненных с



использованием методов оптической спектрометрии, следует вывод о преимущественном создании при 20К короткоживущих дефектов типа I, имеющих излучательный переход на 5.8эВ. В этой же температурной области по данным [3] в облученном кристалле LiF наблюдается сигнал ОДЭПра, обусловленный АЭТ с дырочным компонентом в виде  $V_k$ -центра точечной симметрии  $D_{2h}$ .

2. Для автолокализованных экситонов в триплетном состоянии (АЭТ) в ЩГК и обнаруженных нами короткоживущих типов дефектов в кристаллах LiF наличие многокомпонентного характера затухания свечения свидетельствует о расщеплении излучательного уровня в нулевом магнитном поле и большим значением скоростей переходов с подуровней в основное состояние по сравнению со скоростями переходов между подуровнями [4,5]. При 4К для АЭТ в LiF величина параметра расщепления  $D$  измерена и равна  $0.11\text{см}^{-1}$  [6]. Малые значения параметра  $D$ , наблюдаемые в некоторых ЩГК, характерны для АЛЭ с центрально-симметричным положением ядра [7].

3. Время жизни и тип точечной симметрии АЛЭ в ионных кристаллах определяются степенью пространственного перекрытия волновых функций его электронного и дырочного компонентов. В рамках данной логики в кристалле LiF большое значение времени жизни АЭТ типа II в отличие от АЭТ типа I (например, при 80К -2 мкс и 500нс, соответственно) свидетельствует о меньшей степени пространственного перекрытия волновых функций электронного и дырочного компонентов АЛЭ типа II по сравнению с АЛЭ типа I.

В ЩГК процессы, приводящие к такому эффекту, связывают с изменением положения ядра АЛЭ - переход его из центрально-симметричного состояния в положение иной точечной симметрии. Значительная колебательная релаксация решетки в области такого центра, обусловленная зарождением вакансии и формированием на ней волновой функции  $F$ -центра, приводит к повышению конфигурационной энергии АЛЭ и соответственно к увеличению стокового сдвига в положении излучательного уровня [4,8,9].

По результатам наших исследований в кристаллах LiF смещение положения излучательных переходов с 5.8 (АЛЭ тип I) на 4.4эВ (АЛЭ типа II) также, по-видимому, обусловлено значительными релаксационными процессами в решетке в области рождения АЛЭ типа II. Отличие заключается в том, что во фторидах с решеткой каменной соли ось  $H$ -центра ориентирована по  $\langle 111 \rangle$  [10,11]. Следовательно, в кристалле LiF зарождение вакансии должно сопровождаться изменением направления пространственной ориентации оси дырочного ядра АЛЭ с  $\langle 110 \rangle$  (ориентация на стадии автолокализации электронного возбуждения) на  $\langle 111 \rangle$  или близкое. Температура активации такого процесса – около 50К. В диапазоне 45...70К наблюдается корреляция в температурном изменении

эффективности создания короткоживущих дефектов: уменьшение выхода дефектов типа I и увеличение выхода дефектов типа II. В области высоких температур ( $T \geq 120\text{K}$ ) активация диффузионного движения  $H$ -центров приводит к увеличению эффективности создания пространственно разделенных F-N пар за время действия ИЭ, что сопровождается уменьшением

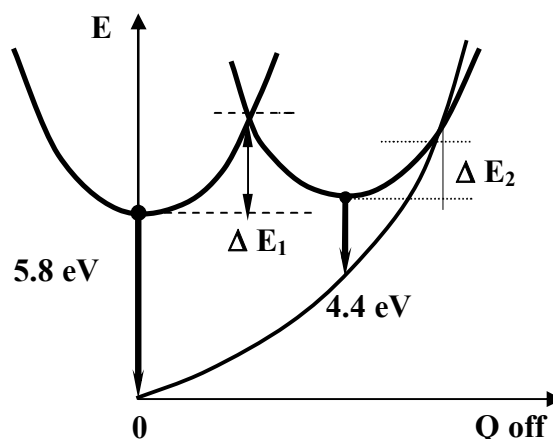
эффективности создания АЛЭ.

Возможный характер адиабатических потенциальных кривых для АЛЭ в нижайшем триплетном состоянии в кристалле LiF показан на рис.3, где значение конфигурационной

координаты  $Q_{\text{off}}$  характеризует смещение ядра АЛЭ в направлении  $\langle 111 \rangle$  относительно положения  $V_k$ -центра. Координата  $Q_{\text{off}} = 0$  принадлежит АЛЭ  $op$ -типа точечной симметрии  $D_{2h}$ ,

соответствующей центрально-симметричному положению ядра. Такой центр (АЛЭ тип I) имеет излучательный переход на 5.8эВ и преимущественно создается под действием радиации в области низких температур (20К). С повышением температуры кристалла, по мере преодоления потенциального барьера  $\Delta E_1$ , растет заселенность излучательного состояния АЛЭ типа II, ядро которого находится в положении более низкой симметрии ( $Q_{\text{off}} \neq 0$ ). Увеличение конфигурационной энергии центра приводит к смещению положения излучательного уровня на 1.4эВ.

В рамках предложенной модели не находит своего объяснения природа слабого длинновременного свечения, спектр которого состоит из полос на 3.35 и 2.8эВ (рис.1, вставка), а также природа многокомпонентного свечения в полосе на 3.5эВ, величина высвечиваемой светосуммы в которой на два порядка меньше, чем светосуммы, высвечиваемые в полосах на 5.8 и 4.4эВ. Свечение во всех указанных полосах, по-видимому, имеет примесный характер. В пользу этого говорят следующие факты: присутствие по данным спектрального анализа в исследуемых нами кристаллах LiF примеси Mg, Al, Si не менее  $1 \cdot 10^{-3}$  моль % и следов кислорода - по данным протон-активационного анализа;



$$\Delta E_1 = 0.3 \text{ eV}, \Delta E_2 = 0.06 \text{ eV}$$

Рис.3. Схематическая адиабатическая потенциальная поверхность АЛЭ в нижайшем триплетном состоянии в кристалле LiF.

различное соотношение между полосами на 3.5, 3.35 и 2.8эВ и полосой на 4.4эВ по данным различных авторов (например, [1,13]); присутствие свечения в указанной спектральной области в облученных кислородосодержащих кристаллах LiF, активированных различными примесями: Ti, Mg, Si по [15]; совпадение при 85К кинетических параметров затухания наблюдаемого нами свечения (присутствие 30нс и 1мкс компонентов) с кинетическими параметрами затухания свечения, приписываемого кислородным комплексам в кристалле LiF [12,14].

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ по программе: "Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники" (грант № 09.01.008).

#### *Литература:*

1. D.Pooley, W. Runciman. J. Phys. C: Sol. St. Phys. **3**, 1815 (1970).
2. Л.А.Лисицына, В.А.Кравченко, Е.П.Чинков, В.М.Рейтеров, И.В. Красноусов. ФТТ **32**, 8, 2458 (1990).
3. П.Г. Баранов. Изв. АН СССР, сер. физ. **45**, 2, 253 (1981).
4. J. U. Fischbach, D. Frohlich, M.N. Kabler. J.Lumin. **6**, 29, (1973).
5. H. Karasawa, M. Hirai. J. Phys. Soc. Japan. **39**, 999, (1976).
6. D. Block, A. Wasiela. Solid State Commun. **28**, 455 (1979).
7. K. Song, C.Leung, J. Spaeth. J.Phys.: Condens. Matter. **2**, 6373 (1990).
8. K. Song, C.Leung. J.Phys.: Condens. Matter. **1**, 8425 (1989).
9. K. Song, F. Chen. J. Phys. Soc. Japan. **58**, 8, 3022 (1989).
10. H. Chu, R. Miehler. Phys. Rev. **188**, 3, 1311 (1969).
11. А.Ч. Лущик, Е.А. Васильченко, В.Г. Галаганов, Ю.В. Колк, В.О. Семан, А.Г. Фрорип. Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук. **3**, 33 (1990).
12. А.В. Егранов, Е.А. Раджабов. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах. Н.-Наука, 1992
13. А.И. Непомнящих, Е.А. Раджабов, А.В. Егранов Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Н.- Наука, 1984
14. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. /Отв. ред. М.Д. Галанин Н.-Наука, 1985
15. V.K. Jain. J.Phys. D: Appl. Phys. **19**, 9, 1791 (1986).

## О МУТАГЕННОМ ДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Я.С. Дорогобид, Ю.М. Титов

*Иркутский государственный университет  
Иркутск, 664003, б. Гагарина, 20. E-mail: titov@ic.isu.ru*

Известно, что биологические макромолекулы (ДНК, белки) поглощают в УФ области спектра [1, 2]. Тем не менее, в эксперименте наблюдаются хромосомные абберации [3, 4] после воздействия на биообъекты лазерным излучением с более низкой энергией фотонов – видимого и ИК диапазонов. Анализ генетических нарушений в животных клетках и в тканях человеческого организма вызывает технические затруднения вследствие малых размеров хромосом. Достаточно простым методом изучения таких нарушений является микроядерный тест на клетках крови [5].

Микроядра впервые были обнаружены в эритроцитах и чаще всего обозначаются как тельца Жолли. Они представляют собой остатки клеточных ядер и имеют все свойства хроматина по окрашиваемости. Это круглые или угловатые тельца с размерами 0,5 – 1 мкм, большей частью единичные, расположенные в эритроците обычно ближе к периферии клетки. Микроядра обнаруживаются также в лимфоцитах крови, в клетках печени и красного костного мозга и в других тканях организма при ряде заболеваний [5]. Выбор ткани для микроядерного исследования обуславливается доступностью ткани, простотой ее обработки и удобством ее анализа. Чаще всего для микроядерного анализа используются эритроциты крови.

**Описание метода микроядерного анализа**

Метод основан на определении относительной концентрации эритроцитов, содержащих *микроядра*. Последние образуются из клеточных ядер при нарушении созревания клеток в костном мозге. Это происходит при образовании дефектов в ДНК, вызванных токсичными веществами, ионизирующими излучениями [5, 6], а также, как показано в данной работе, лазерным излучением.

В норме содержание клеток с микроядрами мало, фоновая концентрация их для условно здорового организма порядка 0,5% [8]. Микроядра встречаются различных размеров. Образование крупных микроядер связано с патологией деления клетки, число мелких микроядер коррелирует с частотой нарушений в структуре хромосом (хромосомными абберациями) [5]. Концентрация клеток с микроядрами является одним из важных показателей состояния организма после воздействия некоторых токсических химических веществ и ионизирующих излучений [5, 7].

### Описание эксперимента

Нами было проведено микроядерное исследование эритроцитов периферической крови молодых белых крыс после облучения полупроводниковым AsGa лазером ( $\lambda = 796$  нм,  $P = 350$  мВт). Для 8 крыс были выбраны удельные энергии облучения от 1,4 до 1100 Дж/кг. Максимальная удельная энергия облучения в  $\sim 10^4$  раз превышала терапевтически эффективную энергию облучения для человека. Воздействие производилось на области локализации красного костного мозга (грудина, берцовые кости). Приготавливался препарат периферической крови животных, фиксировался, окрашивался по стандартной методике Романовского и анализировался.

### Результаты

Исходная концентрация эритроцитов с микроядрами была около  $0,3 \pm 0,1$  %. На начальной стадии после облучения не наблюдалось нарастания концентрации эритроцитов с микроядрами, к 30 суткам после облучения (рис. 1) происходило резкое увеличение концентрации микроядер. Затем наблюдалось снижение содержания эритроцитов с микроядрами в периферической крови, и к 60 суткам концентрация микроядер стабилизировалась на несколько повышенном уровне  $0,6 \pm 0,4$  %. У контрольных животных значение концентрации эритроцитов с микроядрами находилось на прежнем уровне в течение всего эксперимента. Под действием лазерного излучения в крови увеличивалось также относительное содержание лимфоцитов, что свидетельствует об активизации работы иммунной системы.

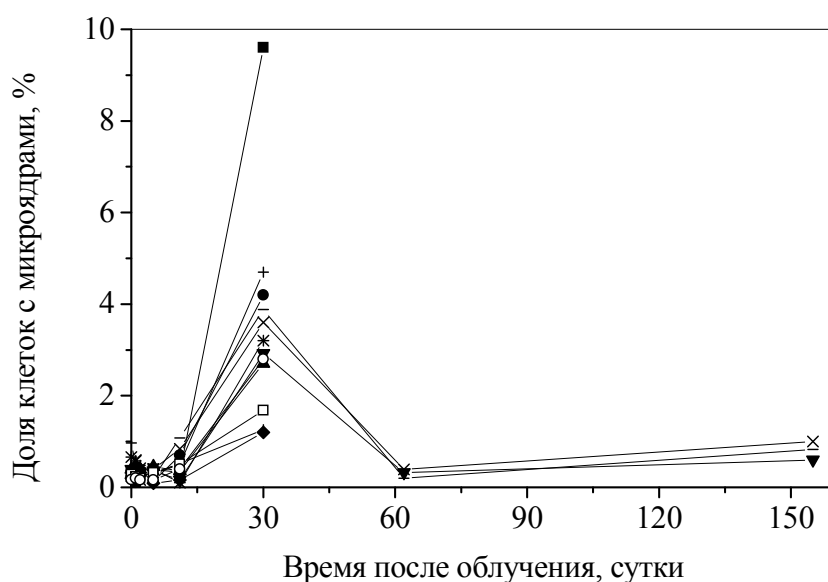


Рис. 1. Временная зависимость концентрации эритроцитов с микроядрами в периферической крови белых крыс от времени. Приведены графические зависимости для особей, облученных AsGa лазером энергиями в пределах от 1,4 до 1100 Дж/кг.

Позже были произведены повторные облучения животных на 170, 190 и 300 сутки от начала эксперимента с удельной энергией 4,7 – 10 кДж/кг. В этих последующих случаях несмотря на увеличение облучения концентрация клеток с микроядрами находилась в пределах  $1 \pm 0,5$  %, и к 320 суткам от начала эксперимента не восстановилась до исходного уровня.

Микроядра наблюдались также в других клетках крови (в лимфоцитах и нейтрофилах). В ходе работы было подтверждено, что лазерное излучение ближнего ИК-диапазона вызывает генетические нарушения.

Четкой зависимости энергия облучения – эффект наблюдать не удалось, поэтому приводится общая картина биологической реакции эритроцитов на облучение.

В результате более ранних исследований [3, 4] по воздействию излучения He-Ne лазера и КВЧ-излучения на биологические объекты наблюдались хромосомные aberrации и было показано, что генетические нарушения возникают в результате многофотонного поглощения лазерного излучения. Предполагается, что в данном случае возможен аналогичный механизм генетических нарушений.

Кроме облучения AsGa лазером, на четырех экспериментальных животных было оказано воздействие излучением He-Ne лазера (632,8 нм, 20 мВт, 19 и 60 Дж/кг) и КВЧ излучением ( $\lambda = 4,9$  мм и 7,1 мм,  $P = 0,3$  мВт и 0,7 мВт, 15 Дж/кг). Во всех случаях анализировались эритроциты периферической крови и к 30 суткам после облучения наблюдалось увеличение содержания эритроцитов с микроядрами до 1,4% (He-Ne лазер) и до 2,8% (КВЧ). Результаты изображены на рис. 2.

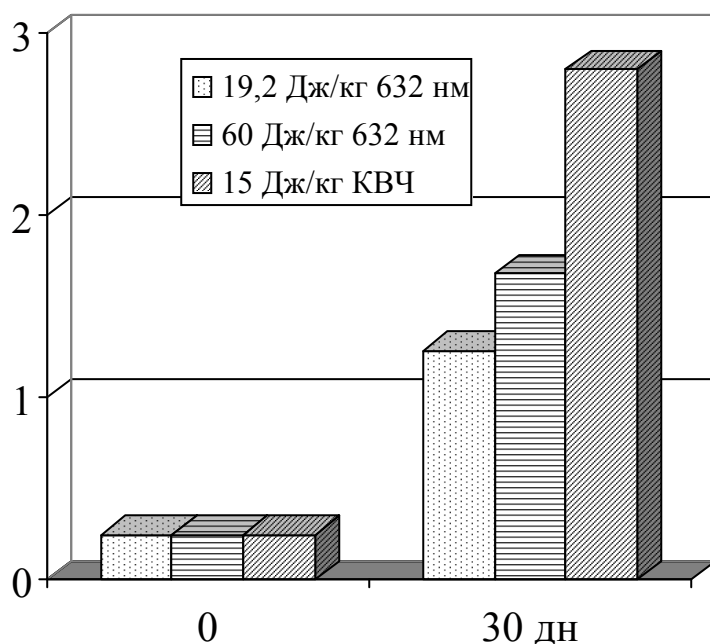


Рис. 2. Фоновая и пиковая (на 30 сутки после облучения) концентрация эритроцитов с микроядрами в периферической крови белых крыс.

### *Заключение*

На основании литературных данных и наших исследований считаем, что метод микроядерного анализа является перспективным для применения в области биологической дозиметрии. Метод может быть использован для определения индивидуальной чувствительности организма к повреждающим факторам, выделение особых групп генетического риска среди населения [7 – 9]. Метод позволит реализовать индивидуальный подход к назначению лечебно-диагностических процедур, связанных с ионизирующим облучением организма и другими мутагенными воздействиями.

### *Литература:*

1. Н.П. Дубинин. Общая генетика. – М.: Наука, 1986.
2. Хромосомы человека. – М.: Наука, 1993.
3. Ю.М. Титов, Р.М. Островская, И.И. Плющ. О нелинейном механизме воздействия лазерного излучения на биологические объекты. //В сб. Труды V Всерос. школы-сем. «Люминесценция и сопутствующие явления». - Иркутск: ИГУ, 2000. С. 233.
4. Ю.М. Титов, В.А. Семибратова. О стимулирующем воздействии лазерного излучения на кровь. // Труды V Всерос. школы-сем. . «Люминесценция и сопутствующие явления». – Иркутск: ИГУ, 2000. С. 239.
5. Н.Н. Ильинских, В.В. Новицкий, Н.Н. Ванчугова, И.Н. Ильинских. Микроядерный анализ и цитогенетическая нестабильность. – Томск: ТМУ, 1992.
6. В.А. Тарасов. Молекулярные механизмы репарации и мутагенеза. – М.: Наука, 1982.
7. Н.Н. Ильинских, О.А. Васильева, Н.Н. Найденова, И.И. Иванчук, Е.А. Рогозин. Анализ эксцизионной ДНК-репарации, уровня цитогенетических изменений и интерферогенеза в крови людей, проживающих в зоне влияния СХК. //Мат-лы межд. конф. «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека». – Томск: ТПУ, 1996. С. 321.
8. Н.Н. Ильинских, И.И. Иванчук, Е.А. Рогозин. Результаты цитогенетического анализа у лиц, проживающих в зоне влияния сибирского химического комбината. // Там же стр.356.
9. Н.Н. Ильинских, Т.М. Исаева, О.А. Штокова, Л.Н. Уразова, Т.И. Кузнецова, Н.Н. Плотникова. Иммунологические и цитологические показатели у лиц, проживающих в неблагоприятных условиях. //Там же стр.363.

## ВЫСОКОДОБОТНЫЕ МИКРОВОЛНОВЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РЕЗОНАТОРЫ В ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ

В.Н. Егоров, В.Л. Масалов

*ВС НИИФТРИ, Иркутск, ул.Бородина 57, egorov@adm.niiftri.irkutsk.ru*

Колебательные системы различной физической природы (механические, пьезоэлектрические, электромагнитные, квантовые), обладающие малым затуханием, широко применяются в диапазоне частот от  $10^3 \dots 10^6$  до  $10^{14} \dots 10^{15}$  Гц в качестве датчиков физических величин, узкополосных фильтров или частотнозадающих цепей источников высокостабильных монохроматических колебаний. Такие системы используются при исследовании многих физических явлений и создании эталонов физических величин [1]. В квантовых эталонах (стандартах) частоты радиодиапозона (мазерах) и оптического диапазона (лазерах) относительная ширина линии излучения или поглощения может составлять  $10^{-9} \dots 10^{-11}$  и менее, что соответствует эквивалентной добротности квантовой колебательной системы  $10^9 \dots 10^{11}$  и более. Другим достоинством квантовых приборов является высокая долговременная стабильность частоты линии поглощения (излучения) и ее слабая зависимость от внешних факторов. Характерной особенностью квантовых стандартов частоты микроволнового диапазона является малый ( $\sim 10^{-4} \dots 10^{-12}$  Вт) уровень излучаемой (поглощаемой) микроволновой мощности. Ее увеличение неизбежно приводит к уширению спектральной линии (снижению эквивалентной добротности).

Существуют макроскопические колебательные системы, сопоставимые с квантовыми по добротности, но допускающие работу при мощности, на много порядков большей. Примерами таких колебательных систем являются кварцевые резонаторы в диапазоне частот  $10^5 \dots 10^7$  Гц, сверхпроводящие полые резонаторы и твердотельные диэлектрические резонаторы в микроволновом диапазоне. Одним из наиболее важных параметров резонатора является произведение собственной добротности резонатора  $Q$  на его резонансную частоту  $f$ . Этот параметр принимает значения  $10^{12} \dots 10^{13}$  Гц для кварцевых резонаторов (частота 10 МГц) и  $10^{17} \dots 10^{19}$  Гц для сверхпроводящих ниобиевых полых резонаторов при температуре 4,2 К (частота 10 ГГц). Необходимость охлаждения последних до температуры жидкого гелия существенно ограничивает области их применения. Диэлектрические резонаторы, работающие на эффекте полного внутреннего отражения в диске из монокристалла с малыми диэлектрическими потерями, имеют близкие к сверхпроводящим резонаторам значения  $Q \cdot f$  и без столь глубокого охлаждения [2]. Так,



лейкосапфировый резонатор на частоте 10 ГГц имеет при температуре  $T=293$  К,  $T=77$  К и  $T=4,2$  К значения  $Q \cdot f$ , равные  $10^{15}$ ,  $10^{17}$  ...  $10^{18}$  и  $10^{18}$  ...  $10^{19}$  Гц соответственно [3]. Для сравнения приведем типичное значение  $Q \cdot f = 1,5 \cdot 10^{17}$  Гц для квантового дискриминатора на цезиевой атомно-лучевой трубке с частотой 9,192... ГГц.

### 1. Основные области применения диэлектрических резонаторов

1. Высокостабильные микроволновые генераторы со сверхузкой спектральной линией излучения [3]. Такие генераторы необходимы при абсолютных измерениях частоты излучения лазеров и лазерных стандартов частоты [4], в доплеровских РЛС высокого разрешения и других радиотехнических системах, в экспериментах по приему гравитационных волн, в эталонах постоянного напряжения на эффекте Джозефсона, в радиоастрономии.
2. Измерения сверхмалого поглощения в диэлектриках [5], измерения поверхностного сопротивления сверхпроводников, в т.ч. высокотемпературных [6] на частотах микроволнового диапазона.
3. Чувствительные датчики физических величин, в частности микроперемещений, сейсмо- и акустических колебаний
4. Частотные дискриминаторы и узкополосные фильтры для спектральных измерений в микроволновом диапазоне [7].

Ниже рассматриваются некоторые результаты применения высокочастотных микроволновых диэлектрических резонаторов в сверхмалозадающих высокостабильных микроволновых генераторах и для точных диэлектрических измерений.

### 2. Высокостабильный микроволновый генератор

Целью работы являлся поиск путей создания источников гармонических колебаний СВЧ диапазона с долговременной относительной нестабильностью частоты  $10^{-12}$  ...  $10^{-13}$ , уровнем частотных шумов вблизи несущей -130...-145 дБ/Гц, милливаттным уровнем выходной мощности и разработка экспериментального образца такого генератора. Наиболее перспективным путем его построения представляется применение в генераторе двух контуров стабилизации частоты: одного с высокочастотным диэлектрическим резонатором, обеспечивающим спектрально-чистый сигнал необходимого уровня мощности и второго с квантовым дискриминатором, обеспечивающим высокую долговременную стабильность частоты генератора. Структурная схема такого генератора приведена на рис. 1.

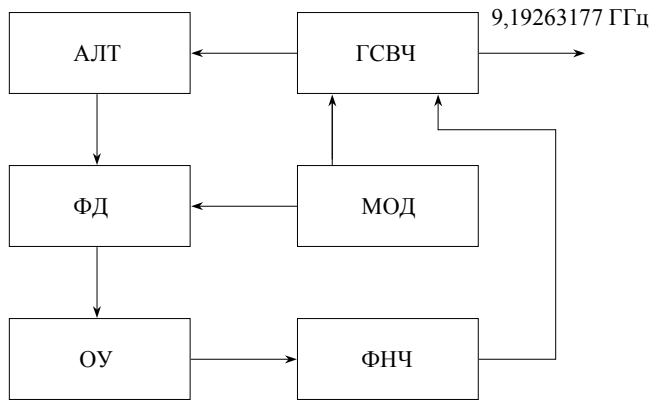


Рис. 1.

АЛТ -цезиевая атомно-лучевая трубка (квантовый дискриминатор); АПЧ-система автоподстройки частоты генератора СВЧ (ГСВЧ); МОД -модулирующий генератор; ФД -фазовый детектор; ОУ - операционный усилитель; ФНЧ - фильтр нижних частот.

При выполнении работы получены следующие основные результаты:

1. Проанализированы наиболее перспективные типы макроскопических колебательных систем и выбрана резонансная система на основе лейкосапфирового диэлектрического резонатора ДР с азимутальными колебаниями, термостатированного при температуре 328 К (вариант для экспериментальной реализации) и при 77 К (перспективный вариант). Теоретически исследовались возможные причины ограничения добротности и снятия вырождения азимутальных колебаний в высокодобротных резонаторах. Показано [8], что малая эллиптическая деформация резонатора с эксцентриситетом  $3 \cdot 10^{-4}$  приводит к снятию вырождения и относительному расщеплению  $\sim 10^{-7}$  резонансных частот. Получены дифференциальные уравнения для продольных компонент электромагнитного поля в анизотропном цилиндрическом диэлектрическом резонаторе с малым отклонением оптической оси от геометрической. Показано, что колебания классов HE и EH в этом случае являются связанными.

2. Исследованы возможности электрической перестройки резонатора в пределах нескольких десятков килогерц без снижения его добротности. Показано, что такая перестройка возможна с помощью дополнительного, соосного с основным диском, лейкосапфирового диска, перемещаемого с помощью пьезоэлектрического позиционера. Разработана электродинамическая модель перестраиваемого высокодобротного ДР (ПВДР), учитывающая осевую анизотропию диэлектрической проницаемости материала. Резонансные частоты ПВДР определяются решением системы уравнений

$$\left[ \frac{\varepsilon_{11} J_n'(\alpha x)}{\alpha x J_n(\alpha x)} - \frac{H_n^{(2)'}(\nu)}{\nu H_n^{(2)}(\nu)} \right] \cdot \left[ \frac{\mu J_n'(x)}{x J_n(x)} - \frac{H_n^{(2)'}(\nu)}{\nu H_n^{(2)}(\nu)} \right] - \left[ \frac{h\nu}{k_2} (x^{-2} - \nu^{-2}) \right]^2 = 0$$

(1)

$$hL - \operatorname{arctg} \frac{h_{2E,H} \eta_{E,H}}{h} - (p-1)\pi -$$

$$- \operatorname{arctg} \left\{ \frac{h_{2E,H} \eta_{E,H}}{h} \operatorname{th} \left[ \operatorname{arth} \left( \frac{h}{h_{2E,H} \eta_{E,H}} \cdot \operatorname{tg} \left( \operatorname{arctg} \frac{h_{2E,H} \eta_{E,H}}{h} - ht - (q-1)\pi \right) \right) + h_{2E,H} d \right] \right\} = 0$$

где  $J_n(\cdot), H_n^{(2)}(\cdot), J_n'(\cdot), H_n^{(2)'}(\cdot)$ -функции Бесселя и Ханкеля  $n$ -го порядка и их производные соответственно;  $k_2 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_2 \mu_0 \mu_2}$ ;  $h = [k_2^2 \varepsilon_{\perp} \mu - \chi^2]^{\frac{1}{2}} = [k_2^2 - \gamma^2]^{\frac{1}{2}}$ ;  $h_{2E} = [(\alpha\chi)^2 - k_2^2]^{\frac{1}{2}}$ ;  $h_{2H} = [\chi^2 - k_2^2]^{\frac{1}{2}}$ ;  $x = a\chi$ ;  $v = a\gamma$ ;  $\alpha = \sqrt{\varepsilon_{11}/\varepsilon_{\perp}}$ ;  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{111}/\varepsilon_2$ ;  $\varepsilon_{\perp} = \varepsilon_{1\perp}/\varepsilon_2$ ;  $\mu = \mu_1/\mu_2$ ;  $\eta_E = \varepsilon_{\perp}$ ;  $\eta_H = \mu$ ;  $a$ -радиус ДР;  $L, t, d$ - толщина основного диска ДР, подстраивающего диска и зазора между ними соответственно; индексы 1, 2 относятся к внутренней и внешней среде ДР; индексы  $E, H$  относятся к колебаниям классов  $HE_{mp}$  и  $EH_{mp}$  соответственно; знаки  $11, \perp$  соответствуют направлениям параллельно и перпендикулярно оси анизотропии материала ДР;  $n, m$ - азимутальный и радиальный индексы колебаний (целые числа);  $p, q$ - продольные индексы колебаний в основном и подстраивающем дисках (целые числа).

Модель реализована в компьютерной программе и использовалась для численного моделирования ПВДР и оптимизации параметров его конструкции. По результатам моделирования выбраны тип колебания и размеры основного и подстраивающего дисков, рассчитана зависимость резонансной частоты  $f_0$  от зазора между дисками  $d$ . Стабилизирующий лейкосапфировый ПВДР имеет диаметр основного и подстраивающего дисков 60,05 мм, высоту основного диска 9,88 мм и высоту подстраивающего диска 3,10 мм. На рис.2 приведены результаты его моделирования: зависимости  $f_0(d)$  для рабочего  $HE_{14,1,1}$ -колебания (3) и соседних по частоте колебаний  $EH_{12,1,1}$  (2) и  $HE_{13,1,1}$  (1). Из графиков видно, что при малых зазорах между дисками крутизна перестройки составляет более 2 МГц/мкм. Собственная добротность резонатора составила около 100 000. Электрическая перестройка ПВДР с крутизной около 1 кГц/В осуществляется пьезокерамической втулкой, размещенной в центральной части между дисками в углублениях в них. ПВДР размещен в двухступенчатом термостате при  $T=328$  К. Погрешность статирования ПВДР не превосходит  $\pm 0,01$  К. Регулировкой температуры статирования возможна медленная перестройка частоты с крутизной 0,6 МГц/град. Генератор СВЧ разработан на основе однокаскадного усилителя на полевом транзисторе 3П339 А-2, который из отечественных приборов наиболее полно удовлетворяет требованиям по коэффициенту усиления, шумам и выходной мощности.

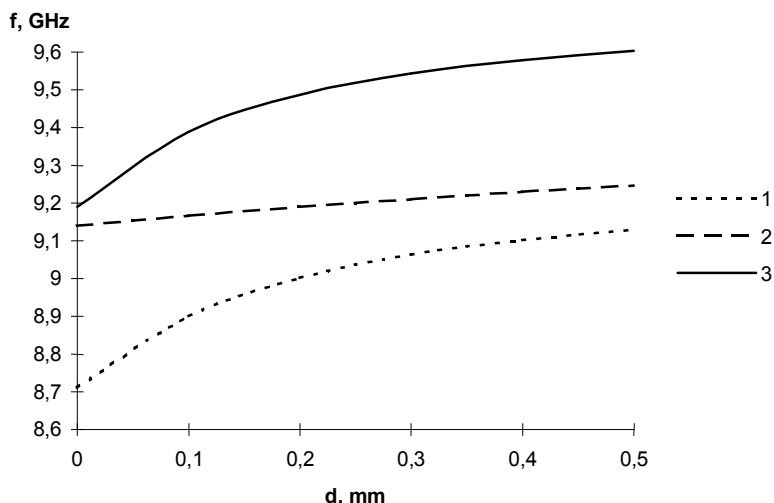


Рис. 2

Усилитель реализован в микрополосковом исполнении на двух платах из материала ФЛАН-5. Выбор подложки с диэлектрической проницаемостью 5 сделан исходя из необходимого коэффициента замедления волны в возбудителе ПВДР, близкого к коэффициенту замедления  $V=2$  азимутальной поверхностной волны в ПВДР. Входная и выходная линии усилителя являются возбуждателями резонатора и образуют вместе с ним узкополосный направленный фильтр. Коэффициент усиления усилителя в режиме малого сигнала составляет 18 дБ, что позволило реализовать генерацию с большим запасом по самовозбуждению при коэффициентах связи, близких к оптимальным. Схема малошумящего генератора 9,192 631 77 ГГц с цепью стабилизации

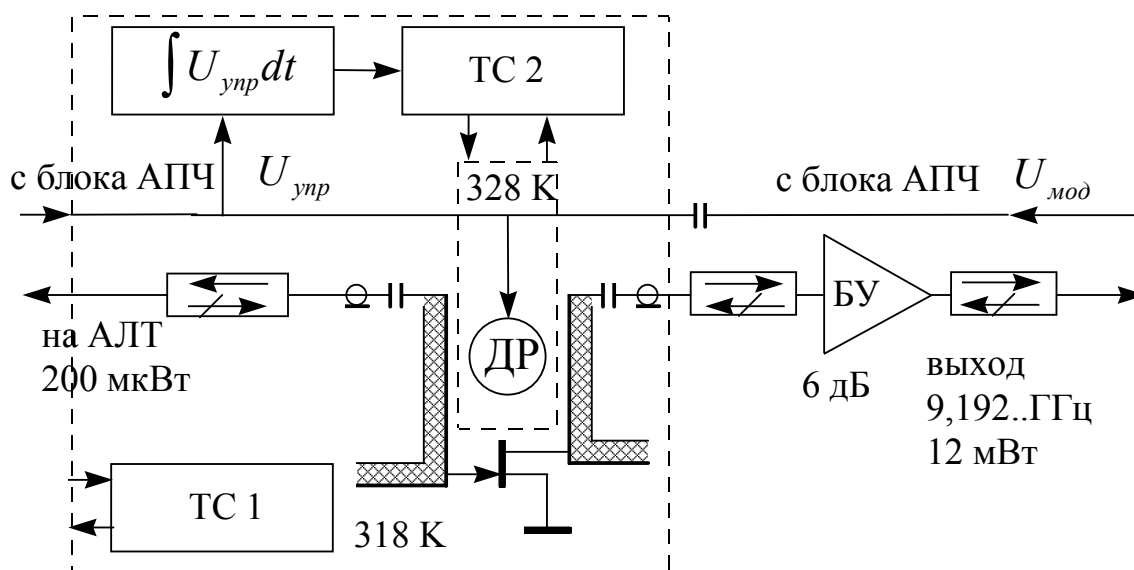


Рис.3. ДР-диэлектрический резонатор; ТС1, ТС2 -термостаты 1 и 2 ступеней; БУ -буферный усилитель, АПЧ- автоподстройка частоты.

по АЛТ приведена на рис. 3.

4. Создан экспериментальный образец высокостабильного маломощного источника микроволнового сигнала на основе транзисторного генератора с высокодобротным лейкосапфировым резонатором, стабилизированного по квантовому дискриминатору - цезиевой атомно-лучевой трубке (АЛТ) типа СД-104А-1. Параметры АЛТ:

- номинальное значение частоты СВЧ сигнала возбуждения, приведенное к нулевому магнитному полю 9,192631770 ГГц;
- мощность СВЧ сигнала возбуждения 60...100 мкВт;
- ширина резонансной линии 500...600 Гц;
- частота модуляции СВЧ сигнала до 180 Гц.

Исследование фазовых шумов генератора проводилось методом частотного дискриминатора (ЧД), в качестве которого использовался термостатированный лейкосапфировый резонатор ( $Q_0=150000$ ) [7] с автоматической регулировкой температуры для настройки ЧД на исследуемый сигнал точкой перегиба резонансной кривой, где крутизной преобразования ЧМ-шумов в АМ-шумы максимальна. Структурная схема установки для исследования приведена на рис. 4, где ГСВЧ - исследуемый СВЧ - генератор, АПРЧ - блок автоматической подстройки резонансной частоты ЧД, СК4-56 -анализатор спектра. На рис.5 приведены результаты измерения спектральной плотности мощности фазовых шумов  $S_\phi$ , дБ/Гц (сплошная линия) и АМ-шумов генератора (пунктир) при разомкнутой петле автоподстройки по АЛТ. Полученные результаты близки к характеристикам маломощного генератора в работе [9], где использовался лейкосапфировый резонатор с собственной добротностью 180000. Собственная добротность использовавшегося в данной работе резонатора была вдвое ниже, что объясняет различие результатов на 4 - 6 дБ.

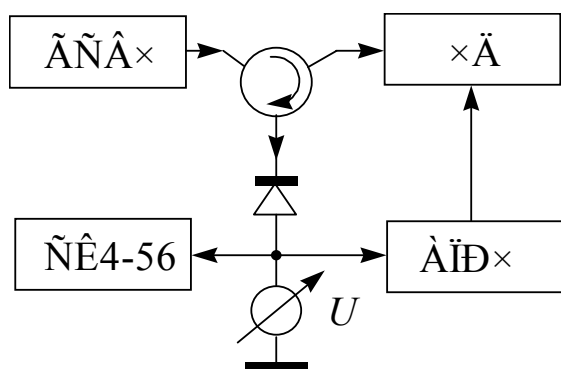


Рис. 4.

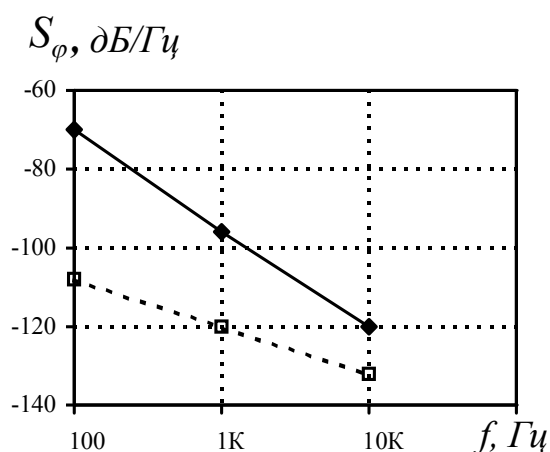


Рис. 5.

Для измерения  $s_\varphi$  в режиме автоподстройки по АЛТ чувствительность установки оказалась недостаточной.

При исследовании долговременной стабильности генератора с замкнутой петлей автоподстройки по АЛТ в качестве опорного сигнала частотомера ЧЗ-54 использовался сигнал 5 МГц от водородного стандарта частоты, входящего в состав эталона-копии государственного эталона времени и частоты. Результаты измерения относительной нестабильности частоты  $\delta f$  на интервале  $\tau = 10$  с - 10 сут. приведены ниже.

$\tau$	10 с	100 с	1000 с	3 сут.	10 сут.
$\delta f$	1E-10	1E-11	5E-12	5E-12	1E-11

По полученным результатам были намечены задачи для дальнейших исследований: повышение собственной добротности перестраиваемого высокодобротного ДР (ПВДР) и снижение его чувствительности к вибрациям. Для снижения чувствительности ПВДР к вибрации был изготовлен подстраивающий лейкосапфировый диск толщиной 3,5 мм с узким (1,5 мм) опорным выступом высотой около 0,02 мм по периметру. Выступ исключал собственные колебания подстраиваемого диска в сомкнутом с основным диском состоянии. Перестройка за счет прогиба подстраиваемого диска осевым усилием составила около 3 МГц, что является вполне достаточным.

С целью повышения собственной добротности лейкосапфирового ПВДР рассмотрен вариант использования элементов Пельтье для охлаждения резонатора. Такие элементы эффективны для охлаждения небольших объектов, поэтому необходимо использовать резонатор минимальных размеров, обеспечивающий наибольшую возможную собственную добротность. Для уменьшения габаритов был рассчитан и изготовлен экранированный ПВДР с колебанием  $HE_{7,1,1}$  на частоте 9,192 ГГц. Резонатор состоит из двух лейкосапфировых дисков диаметром 33,15 мм, разделенных зазором около 50 мкм. С целью повышения жесткости и снижения чувствительности к вибрациям оба диска имеют одинаковую толщину по 7,53 мм. Диски закреплены на общей оси и помещены в посеребренный полированный экран диаметром 66 мм. Собственная добротность резонатора при  $T=300$  К составила 140 000, крутизна перестройки 4,5 МГц/мкм.

### 3. Высокоточные диэлектрические измерения

Широко применяемые в дециметровом и сантиметровом диапазонах методы измерения диэлектрических параметров материалов в различных волноведущих линиях и резонаторах на их основе становятся малопригодными для точных измерений в миллиметровом и

субмиллиметровом диапазоне волн. Для сохранения одномодового режима работы необходимо уменьшать размеры измеряемого образца и измерительной ячейки пропорционально длине волны. При этом снижается собственная добротность (возрастают собственные потери) ячейки и растет относительное влияние зазоров и неточностей изготовления образца. Эти факторы вместе с ростом относительной погрешности измерения размеров образца приводят к быстрому росту погрешности измерения  $\varepsilon'$  и  $tg\delta$ . Применение ячеек закрытого типа с высшими типами волн (колебаний) позволяет продвинуться до длинноволновой части миллиметрового диапазона, однако часто возникает проблема идентификации рабочих типов колебаний и их селективного возбуждения.

Принципиальным решением большей части указанных проблем является переход к измерительным ячейкам (трактам) открытого типа, в которых возможно излучение части электромагнитной энергии, приводящее к разрежению спектра собственных волн (колебаний) измерительного тракта. Применение резонаторных методов измерения  $\varepsilon'$  и  $tg\delta$  позволяет существенно повысить точность измерения и уверенно регистрировать малые  $tg\delta$ , вплоть до  $10^{-8} \dots 10^{-9}$ . Одним из таких методов является метод открытого диэлектрического резонатора. В бесконечном цилиндре из диэлектрика с малым  $tg\delta$  можно возбудить аксиально-однородные колебания  $E_{nm0}$  и  $H_{nm0}$  колебания, резонансные частоты которых определяются решениями соответствующих уравнений

$$\left[ \frac{\varepsilon J_n'(\chi_1 a)}{\chi_1 a J_n(\chi_1 a)} - \frac{H_n^{(2)'}(\chi_2 a)}{\chi_2 a H_n^{(2)}(\chi_2 a)} \right] = 0 ; \quad \left[ \frac{\mu J_n'(\chi_1 a)}{\chi_1 a J_n(\chi_1 a)} - \frac{H_n^{(2)'}(\chi_2 a)}{\chi_2 a H_n^{(2)}(\chi_2 a)} \right] = 0, \quad (2)$$

где  $J_n(\cdot), H_n^{(2)}(\cdot), J_n'(\cdot), H_n^{(2)'}(\cdot)$  - функции Бесселя и Ханкеля  $n$ -го порядка и их производные,  $a$  - радиус цилиндра,  $\chi_1 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \mu_0 \mu_1}$ ,  $\chi_2 = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_2 \mu_0 \mu_2}$  - внутреннее и внешнее поперечные волновые числа,  $\varepsilon = \varepsilon_1 / \varepsilon_2$ ,  $\mu = \mu_1 / \mu_2$ ;  $\varepsilon_i, \mu_i$  - параметры материала цилиндра ( $i=1$ ) и окружающего пространства ( $i=2$ ). В общем случае колебания  $E_{nm0}$  и  $H_{nm0}$  имеют потери энергии на излучение, что и обеспечивает достаточно редкий спектр колебаний при сравнительно больших относительных размерах  $a\sqrt{\varepsilon}/\lambda \gg 1$ , где  $\lambda$  - длина волны. Малыми потерями на излучение обладают азимутальные колебания с индексом  $n \gg m \sim 1$ . Данным методом были проведены измерения  $\varepsilon'$  ряда материалов в диапазоне частот 34...70 ГГц [10]. В таблице приведены результаты измерения  $\varepsilon'$  цилиндра из плавленого кварца диаметром  $2a=24,995$  мм на колебаниях  $E_{n10}$  при  $n=14 \dots 22$ . Для исключения влияния конечной высоты образца (15 мм) он зажимался между двумя плоскими подпружиненными металлическими зеркалами. Остаточные торцевые

$n$	14	15	16	17	18	19	20	21	22
-----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

$f$ , ГГц	34,3292	36,4895	38,6421	40,7824	42,9182	45,0431	47,1670	49,2829	51,3951
$\varepsilon'$	3,8098	3,8098	3,8094	3,8097	3,8094	3,8098	3,8093	3,8093	3,8090

$$\bar{\varepsilon}' \pm 3\sigma = 3,8095 \pm 0,0003$$

зазоры были устранены напылением меди на торцевые поверхности образца. Разработана модификация метода, допускающая измерение образцов конечной высоты  $L \gg \lambda$  практически без ухудшения точности и не требующая зеркал и металлизации торцевых поверхностей образца.

Измерение  $tg\delta$  методом открытого диэлектрического резонатора имеет определенные преимущества, связанные прежде всего с отсутствием металлических стенок резонатора и омических потерь в них. Потери энергии на излучение быстро убывают с ростом азимутального индекса колебаний  $n$  и могут быть уменьшены до пренебрежимо малой по сравнению с  $tg\delta$  величины. Практически, измерения следует начинать с такого  $n$ , при котором его дальнейшее увеличение уже не приводит к росту добротности резонатора. Данным способом были проведены измерения сверхмалых  $tg\delta \sim 10^{-6} \dots 10^{-9}$  в охлажденном до 4,2 К лейкосапфире [11] и образцах кабельного полиэтилена и фторопласта-4 в широком интервале температур [5] (см. таблицу 1).

Таблица 1. Результаты измерения  $tg\delta$  полиэтиленов и фторопласта-4

Материал	Частота, ГГц	$tg\delta \cdot 10^4$ при температуре				
		4,2 К	77 К	150 К	293 К	350 К
Фторопласт-4	34,62	0,033	0,08	0,14	1,7	3,2
ПЭ-102-02К	34,51	0,088	0,24	0,40	1,4	2,2
ПЭ-107-02К	34,47	0,061	0,16	0,32	1,9	2,9
ПЭ-153-01К	34,91	0,322	1,15	1,25	4,7	6,6
ПЭ-178-01К	34,93	0,286	0,95	1,20	4,2	6,4
ПЭ-204-07К	34,40	0,094	0,30	0,50	1,5	2,3

Основные достоинства данного метода в сравнении с другими заключаются в следующем. Метод открытого диэлектрического резонатора использует в качестве резонатора измеряемый цилиндрический образец, не требует зеркал и микрометрического механизма. Метод не имеет принципиальных ограничений по минимальным измеряемым значениям  $tg\delta$ , технические ограничения связаны со стабильностью частоты источника сигнала. В материале образца сосредоточено не менее 90 % энергии резонатора, что снижает влияние погрешности измерения размеров образца и проницаемости окружающей среды в сравнении с открытым двухзеркальным резонатором. Предпочтительной областью применения метода является



измерение параметров слабопоглощающих диэлектриков с  $\varepsilon' \sim 2 \dots 20$ ,  $\operatorname{tg} \delta < 10^{-3}$  в диапазоне длин волн от 3...5 см до 3...5 мм.

#### 4. ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

1. Поиск (создание) диэлектрических материалов со сверхмалым поглощением, высокой температурной стабильностью размеров и диэлектрической проницаемости.
2. Электрическая перестройка резонансной частоты ДР без снижения добротности.
3. Снижение температурного коэффициента частоты ДР из уже применяемых материалов.
4. Разработка компьютерных моделей для точного расчета основных характеристик диэлектрических резонаторов.

#### *Литература:*

1. Брагинский В.Б., Митрофанов В.П., Панов В.И.//Системы с малой диссипацией.-М.:Наука,1981.
2. Взятыхшев В.Ф., Добромислов В.С., Масалов В.Л. и др.//Тр. МЭИ. М., 1978, №360, С.51
3. Буньков С.Н., Вторушин Б.А., Егоров В.Н., Смирнов П.В., Масалов В.Л. //Радиотехника и электроника, 1987, №5, с.1071.
4. Буньков С.Н., Малимон А.Н. //Квантовые стандарты частоты радио- и оптического диапазонов. Тез.докл. Всесоюзн. симп., М.,1987,С. 22-24.
5. Егоров В.Н., Костромин В.В.// Электронная техника. Сер.1.Электроника СВЧ,1988, № 10, С.34.
6. Egorov V.N.// XXIV-th General Assembly of the URSI, Kyoto, August 25-September 2,1993, P.8.
7. Константинов В.И., Масалов В.Л., Ри Т.Ю.// Электронная техника. Сер.1. Электроника СВЧ,1982, № 5,с.30-33.
8. Егоров В.Н.// Радиотехника и электроника. 1997. № 6. С. 686-690
9. Tobar M.E., Ivanov E.N., Wood R.A., Edwards S., Searls J.H. // Proc. IEEE Freq. Contr. Symp., Boston, MA, June 1994, pp. 433-439.
10. Взятыхшев В.Ф., Добромислов В.С., Гудков О.И., Егоров В.Н.//Электронная техника. Сер.1. Электроника СВЧ. 1982, вып.5 (341), с.27-30.
11. Брагинский В.Б., Панов В.И., Тимашов А.В.//ДАН СССР, 1982, т.267, №1, с.74-75.

ГЕНЕРАЦИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЖЕЛТО КРАСНОЙ  
ОБЛАСТИ СПЕКТРА КРИСТАЛЛАМИ LiF:F<sub>3</sub><sup>+</sup>\* ПРИ НАКАЧКЕ  
ИЗЛУЧЕНИЕМ 2 $\omega$  АИГ:Nd ЛАЗЕРА

К.С. Журавлев, С.С. Коляго, А.И. Ли, В.И. Сербин\*, В.А. Смирнов

*Институт физики полупроводников СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр.  
акад. Лаврентьева 13*

*\*Институт ядерной физики СО РАН, 630090 г. Новосибирск, пр. акад.  
Лаврентьева 11*

### Введение

Твердотельные перестраиваемые лазеры с излучением в желто-красной области спектра представляют значительный интерес для квантовой электроники и ее приложений (в частности медицинских). В работах [1-4] указывается на перспективность в этом отношении кристаллов фторида лития с F<sub>3</sub><sup>+</sup> центрами окраски, модифицированными примесями, и получены первые обнадеживающие результаты с использованием в качестве источника накачки фиолетового излучения He-Cd лазера. Намного более практичными являются другие источники накачки, а именно лазеры на ионах аргона, на парах меди и неодимовые лазеры с удвоением частоты излучения, то есть лазеры с излучением не фиолетовой, а сине-зеленой области спектра. В данной работе мы изучали возможность генерации лазерного излучения в желто-оранжевой области спектра кристаллами LiF с центрами окраски при возбуждении их вышеназванными источниками накачки.

Объектом исследований служили кристаллы, полученные из ВНИИ монокристаллов г.Харьков; из Государственного оптического института, г. Санкт-Петербурга, марок ФЛУ и ФЛИ; выращенные нами в Отделе квантовой электроники ИФП СОРАН, Новосибирск.

### Создание центров окраски

Авторы работы [1] показали, что импульсное облучение ускоренными электронами превращает кристаллы фторида лития в высокоэффективные малогабаритные активные среды перестраиваемых лазеров видимого диапазона. Они показали также серьезные преимущества такого облучения перед обычно используемым гамма облучением как в отношении качества активных сред, так и в отношении длительности

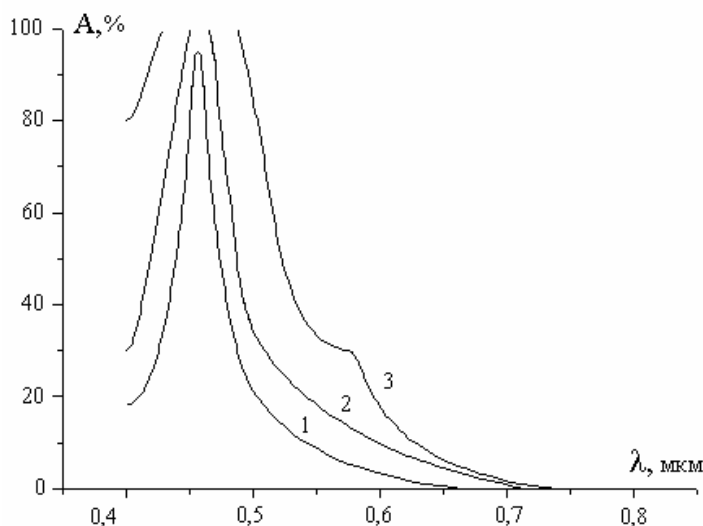


Рис.1 Спектры поглощения кристаллов LiF при комнатной температуре: 1 - зеленый кристалл, доза 1000 импульсов, 2 - желтый кристалл, доза 1500 импульсов, 3 - оранжевый кристалл, доза 2000 импульсов.

облучения, которая сокращается во много раз. Они использовали сильноточный ускоритель электронов на взрывной эмиссии типа «Сэмитрон» с энергией электронов 300 КэВ. Такая энергия обеспечивает глубину окрашивания фторида лития около 90 мкм. Недостаток таких активных сред состоит в том, что их невозможно использовать для продольной лазерной накачки. Устранить этот недостаток можно, увеличив толщину окрашенного слоя.

Мы достигли этого при облучении кристаллов на линейном ускорителе электронов ИЛУ-6 с энергией электронов 2,5 МэВ в ИЯФ СОРАН [5]. При температуре кристаллов от 20<sup>0</sup>С до 30<sup>0</sup>С, токе в импульсе 0,4 А, длительности импульсов 10 нс и частоте их следования 12,5÷25 Гц время, необходимое для окрашивания кристаллов, занимало несколько минут. Толщина окрашенного слоя составляла около трех миллиметров. Такая толщина дает возможность изготавливать активные элементы в виде брусков 3х3 мм и пластин толщиной 3 мм. Именно такие элементы использовались в наших экспериментах.

### Спектры поглощения

Радиационно окрашенные кристаллы фторида лития могут генерировать лазерное излучение зеленого и красного цвета при возбуждении их светом, соответствующим полосам поглощения  $F_2$  и  $F_3^+$  - центров окраски, т.е. с длиной волны 0,42-0,44 мкм [6]. Катионные (в частности  $Mg_2^+$ ) и анионные (в частности,  $OH$ ) примеси способны образовывать комплексы с центрами окраски, сильно влияя при этом на спектроскопические свойства

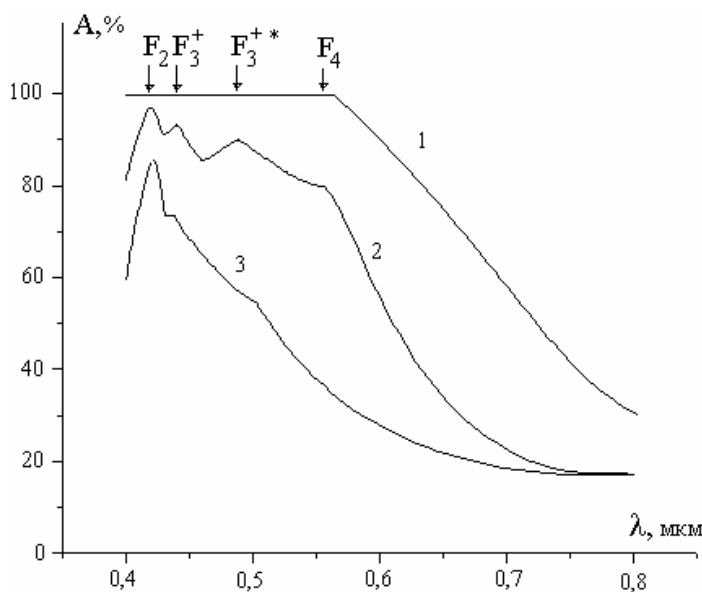


Рис.2 Спектры поглощения кристаллов LiF: 1 - темнокрасный кристалл до отжига, 2 - тот же кристалл после отжига при  $T=300^{\circ}\text{C}$ , 3 - тот же кристалл после отжига при  $T=350^{\circ}\text{C}$ .

кристаллов. В спектрах поглощения наблюдается уширение М-полосы поглощения вплоть до появления скрытых максимумов в ее длинноволновой части (0.45-0.55 мкм). Типичные спектры поглощения наших кристаллов, облученных на ИЛУ 6, показаны на рис.1. Кривые 1,2, 3 соответствуют одному и тому же кристаллу, облученному дозами 1000,1500, 2000 импульсов. Здесь видно, что спектр образован практически чистой М полосой, правое крыло которой несколько уширяется при усилении облучения. Несколько более длительное облучение кристаллов (до красного цвета) ведет к сдвигу края поглощения в область 0.6-0.7 мкм (кривая 1 на рис.2). Отжиг кристаллов при температурах  $300\div 350^{\circ}\text{C}$  (кривые 2 и 3) ослабляет окраску, обнаруживая при этом максимумы полос поглощения при 420, 440 и 550 нм, отвечающих  $F_2$ ,  $F_3^+$  и  $F_4$  центрам окраски. Важно отметить, что при таком отжиге ясно проявляется полоса поглощения с максимумом при 495 нм, не разрешаемая без отжига. Именно она и обеспечивает возможность возбуждения желто-оранжевого излучения под действием сине-зеленого света. По-видимому, она принадлежит модифицированным примесными ионами гидроксила (или кислорода)  $F_3^+$  центрам, которые мы обозначаем как  $F_3^{+*}$ .

### Спектры люминесценции

В окрашенных кристаллах люминесценция зеленого, желтого и оранжевого цвета наблюдается как под действием естественного дневного

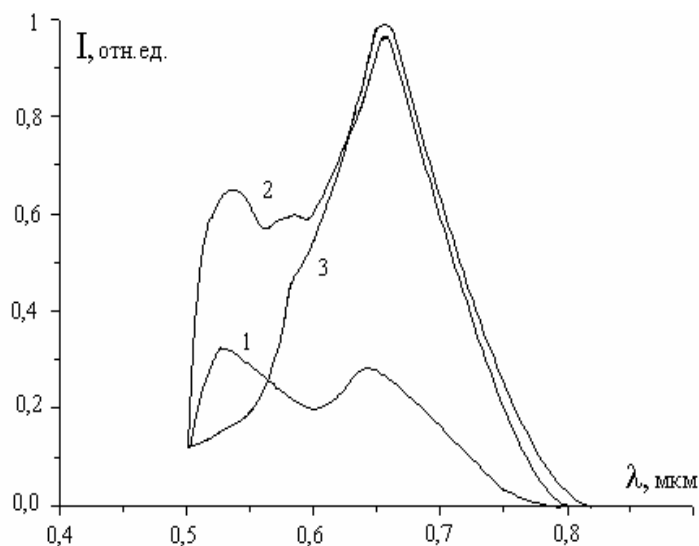


Рис. 3 Спектры люминесценции кристаллов LiF при комнатной температуре: 1 - зеленый кристалл, доза 1000 импульсов, 2 - желтый кристалл, доза 1500 импульсов, 3 - оранжевый кристалл, доза 2000 импульсов.

света, так и под действием лазерного излучения с длинами волн 0.488; 0.515; 0.530 мкм. При регистрации спектров люминесценции для ее возбуждения использовали аргоновый лазер с длиной волны излучения 0,515 мкм с мощностью 12 мВт; это излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 12 см. Образцами служили пластинки толщиной около 2 мм, сколотые от кристалла LiF:OH, выращенного в ИФП СО РАН, облученные ускоренными электронами с дозами 1000, 1500, 2000 импульсов и имевшие соответственно зеленый, желтый и оранжевый цвет (кривые 1, 2, 3 на рис. 1). При записи спектров свечения, представленных на рис. 3, использовалась схема «на отражение». Спектры регистрировали двойным монохроматором со щелями 0,05 мм при температурах образцов 300<sup>0</sup>К и 77<sup>0</sup>К. Они оказались однотипны: образованы двумя широкими полосами с максимумами в «зеленой» и «красной» областях спектра. В работе [6] указывается, что эти полосы присущи кристаллам фторида лития с разной концентрацией примеси кислорода: при малых концентрациях преобладает длинноволновая полоса излучения F<sub>2</sub>, а при больших коротковолновая полоса излучения F<sub>3</sub><sup>+</sup> центров. В наших экспериментах с образцами из одного и того же кристалла, облученными в одинаковых условиях, обнаружена другая связь, а именно с дозой облучения. При малых дозах доминирует коротковолновая полоса излучения F<sub>3</sub><sup>+</sup> центров окраски; с ростом доз соотношение этих двух полос меняется на противоположное, и появляется третья полоса «желтой» люминесценции с максимумом при 0,58 мкм, обусловленная, по-видимому, F<sub>3</sub><sup>+</sup>\* центрами. Далее «желтая» и «красная» полосы сливаются в одну широкую полосу «оранжевой» люминесценции F<sub>3</sub><sup>+</sup>\* и F<sub>2</sub> центров с максимумом 0,65 мкм. Эти изменения хорошо видны на рис. 3, где

показаны спектры излучения образцов зеленого, желтого и оранжевого цвета (кривые 1,2, 3).

Широкополосное излучение в желтой и оранжевой областях спектра позволяет надеяться на создание эффективных перестраиваемых лазерных источников в этой области спектра. С другой стороны, увеличивается ряд источников лазерной накачки: к He-Cd лазеру и лазерам на красителях добавляются такие широко распространенные источники мощного излучения, как Ar- и АИГ:Nd лазеры.

### Генерация лазерного излучения

В наших опытах мы использовали бруски длиной 40÷60мм из кристаллов LiF:OH; облученные дозой 2000÷3000 импульсов, оранжево-красного и ярко красного цвета. Их возбуждали при комнатной температуре импульсами второй гармоники излучения неодимового лазера (меандр длительностью  $10^{-3}$ с, заполненный импульсами длительностью 80нс с периодом следования 20мкс, с пиковой мощностью 350кВт). Цвет генерируемого излучения контролировали визуально, а выходную энергию регистрировали калориметром.

При возбуждении кристалла указанным излучением в нем возникает конус с яркой бледно желтой люминесценцией, направленный вдоль кристалла; длина конуса растет с увеличением мощности накачки, и когда кристалл люминесцирует по всей длине, на экране появляется желтое пятно, диаметр которого равен сечению светящегося канала. При дальнейшей накачке цвет этого пятна постепенно изменяется, становясь оранжевым, алым, красным и темно красным; длина волны излучения меняется от 0,56 до 0,85 мкм. Заметим, что внешний резонатор в экспериментах не применялся: его роль выполняли полированные торцы кристалла. Когда излучение становится темно красным, визуально оцениваемая яркость его падает, однако калориметрические измерения показывают многократный рост выходной энергии генерируемого излучения.

Наблюдаемая «беззеркальная» генерация лазерного излучения явление, характерное для активных сред с большими усилением и квантовым выходом ; иногда она возникает в ЩГК с центрами окраски, несмотря на малые показатели преломления [7]. Самопроизвольное переключение излучения по длинам волн «внутри» полосы оранжево красной люминесценции говорит, по-видимому, о том, что под действием мощного излучения накачки в канале генерации происходит разрушение  $F_3^+$ , затем  $F_3^{+*}$  центров окраски. Рост выходной энергии излучения при смещении его длины волны в ближнюю инфракрасную область может быть объяснен частичной фотоионизацией  $F_2$  центрами излучением накачки с образованием  $F_2^+$  центров [8], которые начинают генерировать в ближней

ИК области спектра благодаря передаче им энергии накачки сохранившимися  $F_2$  центрами окраски.

Следует заметить, что процесс смены длин волн протекает достаточно быстро. Механизм и динамика этого процесса будут исследованы в дальнейшем.

### Заключение

Таким образом, проведенные нами эксперименты показали, что в кристаллах фторида лития, облученных ускоренными электронами, возникают в значительном количестве  $F_3^{+*}$  центры окраски, которые обеспечивают интенсивную желто-оранжевую люминесценцию. При накачке таких кристаллов излучением второй гармоники неодимового лазера наблюдается даже без зеркал генерация лазерного излучения в указанном спектральном диапазоне.

Авторы выражают благодарность О.В. Дроздовой за выращивание кристаллов, В.М. Хулугурову за полезные обсуждения.

### *Литература*

1. Мартынович Е.Ф., Барышников В. И., Григоров В.А., Щепина А.И. Квантовая электроника 1988 Т. 15, № 1.
2. Yu H., Lan Q., Liangfeng W. Appl. Phys. Lett., 1988, V. 52, № 22, P. 1845.
3. Yu H., Lan Q., Liangfeng W. Opt. Commun., 1988, V. 67, № 3, P.
4. Yu H., Lan Q., Liangfeng W., Guo H. Opt. Commun. 1989, V. 70, № 2, P.
5. Ауслендер В.Л. и др. Вестник «Радтех Евразия», Новосибирск, 1999, № 1(9), с. 32-46.
6. Лобанов Б.Д., Хулугуров В.М., Парфианович И.А. Изв. Вузов. Физика. 1978, вып. 4, с. 81-85.
7. Kulinsky T., Kaczmarek F., Ludwiczak M., Blaszcak Z., Opt. Commun., 1980, v.35, N1.
8. Басиев Т.Т., Конюшкин В.А., Мирон С.Б., Тер Микиртычев В.В. Квантовая электроника, 1992, Т.19, № 2.

## ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК С ДОБАВКАМИ ФОТОЛЮМИНОФОРОВ

А.Е. Иваницкий, Е.О. Коваль, В.С. Райда

*Институт химии нефти СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 3,  
E-mail: canc@ipc.tsc.ru*

Полиэтиленовые пленки с добавками фотолюминофоров на основе соединений европия находят в настоящее время широкое применение для укрытия теплиц и парников в сельском хозяйстве при выращивании овощей в условиях закрытого грунта.[1] Использование пленок здесь приводит к значительному увеличению урожайности многих сельскохозяйственных культур, сокращению сроков их выращивания. Такой эффект, названный “полисветановым”, объясняется в настоящее время люминесцентными свойствами пленок - способностью изменять спектр излучения Солнца за счет поглощения его коротковолновой части и трансформации в красную область спектра. [2] В то же время данные по исследованию особенностей люминесценции таких пленок очень ограничены. В связи с этим нами предпринята попытка изучения таких особенностей пленок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с добавками 0,02 - 0.5% масс представителей двух классов фотолюминофоров на основе соединений европия - комплекса нитрата европия с 1,10-фенантролином и оксисульфида иттрия, активированного европием, обладающих люминесценцией в красной области спектра. (марок ФЕ-1, производства ОАО “Полимер” г. Кемерово и К-78 производства ОАО “Люминофор” г. Ставрополь).[3, 4]

Пленки, получившие в настоящее время название “светокорректирующие”, изготовлены из полиэтилена высокого давления марки 15803-020 методом экструзии с раздувом по технологии [5] в условиях по ГОСТ 16337.

Спектры люминесценции исходных люминофоров и пленок с их добавками получены как по типичным для флуоресцентной спектроскопии методикам (спектрометр СДЛ-1 с источником излучения лампой ДРШ-250 и фильтром УФС-6), так и по специально разработанной для этой цели методике с использованием Солнечного излучения и акустооптического спектрометра “Кварц 3102”.

Особенностью пленок является дисперсный, гетерофазный характер распределения фотолюминофоров в полимерной матрице. Такой характер исследуемых композиционных материалов связан с практически полным отсутствием растворимости люминофоров на основе соединений европия в



полимерной матрице и подтверждается данными люминесцентной микроскопии.

Гетерофазный характер исходных полимерных композиционных материалов определяет особенности фотофизических свойств полученных из них светокорректирующих пленок.

Спектры люминесценции исходных дисперсных люминофоров и в пленках, полученные по стандартным для люминесцентной спектроскопии методикам, представлены на рис. 1.

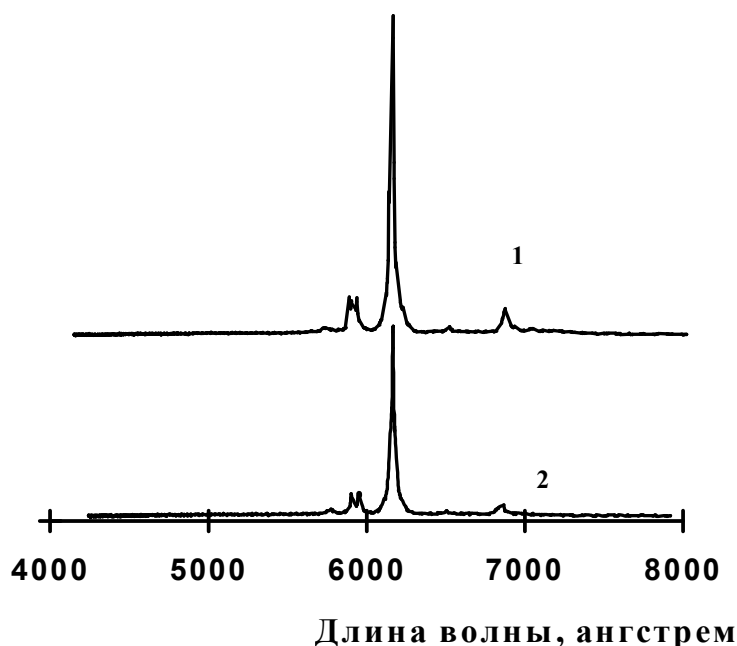


Рис.1.Спектры люминесценции дисперсного люминофора на основе нитрата европия с 1,10- фенантролином: исходного- 1, в пленке ПЭВД- 2

Как видно на рис.1, введение люминофоров в полимерную матрицу - ПЭВД, как и следовало ожидать для малополярной среды, не оказывает значительного влияния на спектры их люминесценции (спектры соответствуют описанным в литературе[6, 7] для дисперсного состояния люминофоров с возбуждением полихроматическим УФ - излучением).

Для полученных образцов пленок измерена относительная интенсивность люминесценции двумя способами:

- с использованием флуориметра по методике [8] (источник возбуждающего излучения - лампа ДДС-30, скрещенные фильтры УФС-2 и светофильтр вторичного излучения ОС-11).

- по спектрам люминесценции, записанных в одинаковых условиях, путем расчета интегральной площади отдельных полос и отнесением их к площади произвольно выбранного образца.

Полученные таким образом данные для пленок с добавками люминофора на основе комплекса нитрата европия с 1,10 фенантролином и стабилизатора представлены в табл. 1.

Состав и некоторые свойства полиэтиленовых пленок  
(толщина 120 мкм, люминофор ФЕ-1, Тинувин 622- 0,2% масс.)

№	Содержание люминофора, % масс.	Относительная интенсивность люминесценции		Соотношение интенсивностей полос в спектре		
		отн. ед.	%*	максимумы полос, нм		
				590	616	686
1	0,00	нет	нет	-	-	-
2	0,05	35,5	34,5	1,74	12,25	1
3	0,10	49,7	41,9	1,87	12,15	1
4	0,30	70,0	66,1	2,09	12,17	1
5	0,50	100,0	100,0	1,72	12,29	1

\*Рассчитано по спектрам люминесценции

Как видно из таблицы соотношение интенсивностей полос спектров люминесценции близки для всего исследованного интервала концентраций люминофора в пленках. Относительная интенсивность люминесценции определяется концентрацией люминофора, ее значения, полученные разными способами близки и могут быть использованы как показатели люминесцентных свойств пленок.

Спектры возбуждения люминесценции люминофора ФЕ-1 в пленках ПЭВД, полученные с использованием комплекса спектрального вычислительного КСВУ-12 (источник возбуждающего излучения лампа ДДС-30 со светофильтром УФС-1, светофильтр вторичного излучения ОС-12), представлены на рис.2.

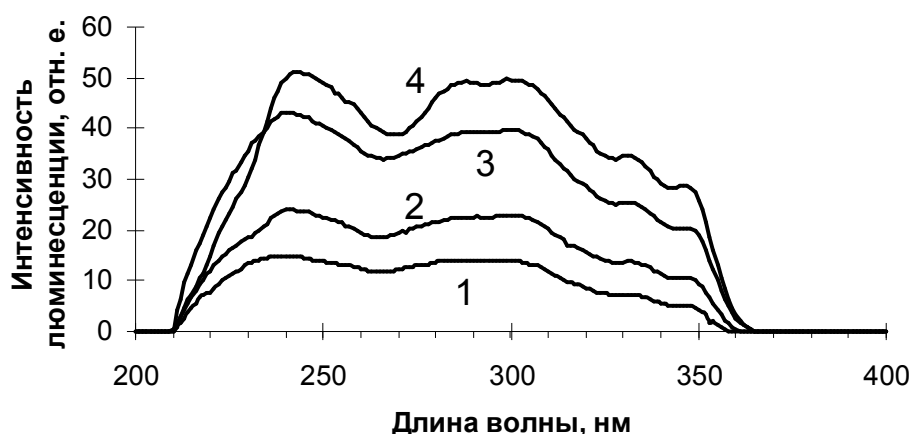


Рис.2. Спектр возбуждения люминесценции пленки ПЭВД с добавкой комплекса нитрата европия с 1,10-фенантролином: 1 - 0,05%; 2 - 0,1%; 3 - 0,3%; 4 - 0,5% масс.

Спектры возбуждения люминесценции исследованных люминофоров в пленках ПЭВД близки аналогичным, полученным для исходных люминофоров.

Однако, результаты исследования особенностей люминесцентных свойств светокорректирующих пленок, полученные с искусственными источниками УФ - излучения по стандартным методикам не позволяют однозначно сделать заключение о вкладе люминесцентного излучения пленок в реальный спектр электромагнитного излучения Солнца в условиях их эксплуатации в качестве покрытия сооружений закрытого грунта при выращивании растений.

В связи с этим нами предпринята попытка определения люминесцентных свойств светокорректирующих пленок в условиях их практического применения. Такие свойства определены путем получения спектров пропускания пленками Солнечного света в области 400 - 800 нм на спектрометре "Кварц-3102" в ясные солнечные дни при азимутальном расположении фотоголовки спектрометра и установки исследуемых образцов пленок непосредственно перед объективом. (Рис.3)

Как видно из рис.3 вклад красной составляющей вторичного люминесцентного излучения для всего исследованного интервала концентраций люминофоров в пленках составляет менее 0,1% от интенсивности фотосинтетически активной радиации Солнца.

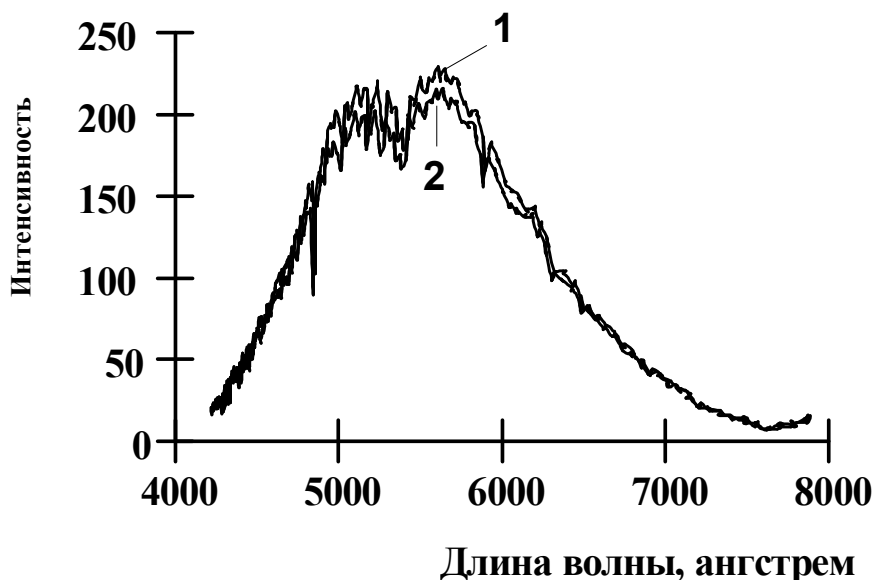


Рис.3. Неисправленные по чувствительности фотоприемника спектры дневного света- 1; прошедшего через пленку с добавкой 0,05% ФЕ-1- 2.

*Литература:*

1. Kusnetsov S. I., Leplianin G. V. «Polisvetan», a high performance material for cladding greenhouses // *Plasticulture*.- 1989. - V. 3. № 83. P. 13-20.
2. Карасев В.Е. Полисветаны - новые полимерные светокорректирующие материалы для сельского хозяйства // *Вестник Дальневосточного отделения РАН* - 1995. - № 2. - С. 66-73.
3. Melby L. R., Rose N. J., Abramson E., Caris J. C. Synthesis and Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. // *Journal of the american chemical society*. 1964. V. 86. №23. P. 5117-5125.
4. Авербух В. М., Марцоха В. И., Мерзляков А. Т., Бунин А. М., Голодко В. И., Ишунин В. К. Люминофоры и химические вещества. Информационно-технический бюллетень. Ч.1. Ставрополь, НИИТЭХИМ- 1990.
5. Райда В. С., Минич А. С., Терентьев В. А., Майер Э. А., Коваль Е. О. Технология производства светокорректирующих полиэтиленовых пленок для сельского хозяйства. // *Хим. промышленность*. 1999. №10. С. 56-58.
6. Балодис Ю. Н. Неорганические люминофоры прикладного значения. Л., ГИПХ-1972., С. 4- 52.
7. Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов Н. А., Пекерман Ф. Н., Петошина Л. Н. Неорганические люминофоры. Л., Химия- 1975.
8. Минич А.С., Баталов А.П., Райда В.С. Способ измерения интенсивности люминесценции фотокорректирующих полиэтиленовых пленок сельскохозяйственного назначения// *Пласт. массы* - 1992. - № 6 - С. 59-60.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА  
ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Е.А. Илларионова, Л.В. Абрамова

*Иркутский государственный медуниверситет,  
г.Иркутск, ул.Красного Восстания, 1  
Иркутский институт инженеров железнодорожного транспорта,  
г.Иркутск, ул.Чернышевского, 15*

Оптические методы находят широкое применение в анализе химических соединений, обладающих способностью поглощать излучение в ультрафиолетовой (УФ) или видимой областях спектра. Среди этих методов наиболее распространенным является спектрофотометрический метод (СФ), отличающийся доступностью, простотой методик анализа, экспрессностью. Нами предложен новый вариант этого метода, теоретическое обоснование которого приведено ранее в работе [1].

В качестве объектов настоящего исследования нами выбраны производные изоникотиновой кислоты: изониазид (гидразид изоникотиновой кислоты), метаизид (2, 2'-метилен-бис-гидразид изоникотиновой кислоты), фтивазид (3-метокси-4-оксибензилиден-гидразид изоникотиновой кислоты), применяемые в медицинской практике в качестве противотуберкулезных лекарственных средств.

Изониазид, метаизид, фтивазид обладают способностью поглощать энергию в УФ-свете, поэтому была изучена возможность использования УФ-спектрофотометрии для количественного определения этих веществ. Спектры поглощения данных соединений исследованы в области от 220 до 400 нм в воде, в растворах 0,1 моль/л кислоты хлористоводородной и натрия гидроксида.

Было установлено, что спектры поглощения изониазида и метазида в кислоте и в воде характеризуются одной полосой поглощения с максимумом поглощения при 266 нм и минимумом поглощения при 234 нм. Спектры поглощения метазида и изониазида в растворе гидроксида натрия различаются: метаизид характеризуется одной полосой поглощения с максимумом поглощения при 272 нм (т.е. происходит bathochromный сдвиг максимума поглощения в данном растворителе), а в спектре поглощения изониазида наблюдается три максимума поглощения при 238, 279 и 297 нм соответственно. Спектр поглощения фтивазида в воде характеризуется двумя полосами поглощения с максимумами поглощения при 280, 340 нм, в растворах кислоты и натрия гидроксида – тремя полосами поглощения с максимумами поглощения при 230, 274, 309 нм и 217, 246, 360 нм соответственно. Таким образом, спектры поглощения этих

соединений изменяются в зависимости от значения рН среды. Это объясняется тем, что данные соединения могут находиться в ионизированной и молекулярной формах, которые имеют различное электронное строение. В связи с этим, важным моментом при анализе исследуемых соединений является правильный выбор рН среды.

Изониазид, метазида и фтивазида обладают амфотерными свойствами, однако у изониазида сильнее выражены основные свойства за счет азота пиридинового цикла, а у фтивазида – кислотные свойства за счет остатка ванилина и наличия в его структуре фенольного гидроксида. Поэтому для анализа изониазида и метазида удобнее выбрать в качестве растворителя 0,1 моль/л раствор кислоты хлористоводородной, а для анализа фтивазида – 0,1 моль/л раствор натрия гидроксида. Аналитическая длина волны для изониазида и метазида соответствует 266 нм и входит в интервал, оптимальный для стандартного образца калия бихромата (248,5 – 266 нм), а для фтивазида аналитическая длина волны соответствует 360 нм и входит в интервал 336 – 375 нм, т.е. для фтивазида в качестве стандартного образца можно выбрать калия хромат.

В выбранных оптимальных условиях были разработаны методики количественного определения изониазида, метазида и фтивазида с использованием стандартных образцов свойств калия бихромата и хромата соответственно. Результаты анализа, полученные по разработанным методикам, представлены в таблице. Предложенная методика характеризуется достаточной точностью, относительная ошибка анализа составила 0,34-0,37%. Данные методики были применены для анализа изониазида, метазида и фтивазида в лекарственных формах. Результаты анализа, представленные в таблице, показывают, что относительная ошибка для лекарственных форм находится в пределах 0,69-1,06%. Сравнение результатов, полученных по разработанной методике с результатами, полученными по существующим методикам, показывают, что они хорошо сопоставимы. К тому же предложенная методика отличается лучшей воспроизводимостью, доступностью реактивов, дешевизной, экспрессностью, уменьшением времени анализа в 2-3 раза, уменьшением стоимости одного анализа в 3,9 раза.

Таблица  
Результаты спектрофотометрического анализа

Наименование объекта анализа	Метрологические характеристики, n=6, P=95%				
	$\bar{x}$	S	$S_{\bar{x}}$	$E_{\alpha}$	A%
изониазид	99,69%	0,326	0,133	0,342	0,34
Таблетки изониазида по	$304 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$1,250 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	1,06

0,3г					
Раствор инъекций изониазида 10%	$99,3 \cdot 10^{-3}$	$0,666 \cdot 10^{-3}$	$0,273 \cdot 10^{-3}$	$0,70 \cdot 10^{-3}$	0,71
Метазид	99,31	0,353	0,144	0,371	0,37
Таблетки метазида по 0,5г	$506 \cdot 10^{-3}$	$3,625 \cdot 10^{-3}$	$1,482 \cdot 10^{-3}$	$3,810 \cdot 10^{-3}$	0,75
Фтивазид	99,62	0,327	0,133	0,343	0,34
Таблетки фтивазид по 0,5г	$495 \cdot 10^{-30}$	$3,256 \cdot 10^{-3}$	$1,332 \cdot 10^{-3}$	$3,42 \cdot 10^{-3}$	0,69

*Литература:*

1. Ловцева Е.А. Спектрофотометрический анализ лекарственных средств, производных ароматического и гетероциклического рядов// Труды школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления». Иркутск: Изд-во Ирк.университета. 1997. с.48-53.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АБЕРРАЦИЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОПТИКИ МЕТОДОМ АП-КОНВЕРСИИ

А.И. Илларионов, Н.А. Черных

*Иркутский институт инженеров железнодорожного транспорта  
664074, Иркутск, ул. Чернышевского, 15*

Все реальные оптические системы обладают первичными aberrациями, избавиться от которых можно только для узкого спектрального интервала оптического излучения, используя комбинации из рассеивающих и собирающих линз, что приводит к значительному удорожанию оптической аппаратуры. К первичным геометрическим aberrациям относятся сферическая aberrация, кома, астигматизм, дисторсия, хроматическая aberrация. Определение aberrаций оптических систем является актуальной проблемой, так как их наличие искажает переносимую световыми волнами информацию об исследуемых объектах. Присутствие первичных aberrаций в оптических системах усложняет структуру волнового фронта излучения, вид которого значительно отличается от простейшего (плоского либо сферического). Исследовать aberrации фокусирующих оптических систем (систем накачки) и определять их величины является одной из важных задач технической (прикладной) оптики. Особенно это насущно для инфракрасной (ИК) области спектра, где не существует точных и удобных методик исследования aberrаций. Отметим, что ближний и средний ИК диапазоны спектра являются наиболее информативными, так как эти области соответствуют максимумам интенсивности теплового излучения при температурах нагревания трущихся механических деталей и температурах, до которых нагреваются тела под воздействием солнечного излучения.

В связи с вышесказанным в данной работе исследуются aberrации ИК оптики (aberrации волнового фронта излучения). В работе предлагается использовать для исследования первичных aberrаций метод преобразования излучения вверх по частоте (АП-конверсия). С помощью данного метода можно перевести частоту излучения из ИК области в видимую с сохранением информации об ИК объекте. Структура волнового фронта основного (ИК) излучения в этом случае преобразуется закономерным образом, т.е. определенный тип первичной aberrации должен в результате АП-конверсии привести к определенному пространственному распределению интенсивности преобразованного излучения.



В работе исследуются три основных типа первичных aberrаций волнового фронта ИК излучения (ИК оптики): сферическая, кома и астигматизм.

Если пучок лучей основного (ИК) излучения направить вдоль оптической оси фокусирующей оптической системы (рис.1), то такая система будет обладать только сферической aberrацией.

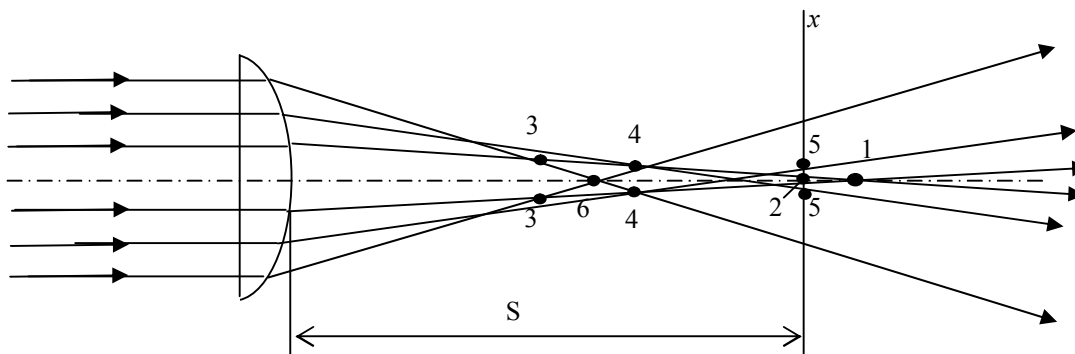


Рис.1. Сферическая aberrация фокусирующей системы. 1, 2, 6 – фокальные точки на оси системы (2 – фокус на передней грани нелинейного кристалла); 3, 4, 5 – кольцевые фокусы (5 – кольцевой фокус на передней грани кристалла). Ось  $x$  соответствует передней грани нелинейного кристалла. Л – фокусирующая линза (последняя из комбинации линз).

Сферическая aberrация описывается выражением:

$$x = \left\{ \frac{R}{\sqrt{n^2 + 1 - 2n \cos \alpha_0}} \left[ \sqrt{n^2 - \cos^2 \alpha_0} (2n - \cos \alpha_0) + \cos \alpha_0 \right] \right\} \operatorname{tg} \alpha_0 - \left[ \sqrt{R^2 - \frac{D^2}{4}} - (S + l) \right] \operatorname{tg} \alpha_0, \quad (1)$$

где  $R$  и  $l$  – радиус кривизны и толщина линзы на оптической оси системы соответственно;  $\alpha_0$  – угол наклона луча к оптической оси системы,  $\alpha_0 > 0$  при отсчете по часовой стрелке,  $\alpha_0 < 0$  – при отсчете против часовой стрелки;  $n$  – показатель преломления материала линзы;  $S$  – расстояние от линзы до нелинейного кристалла;  $D$  – диаметр фокусирующей линзы

Анализируя графическую зависимость  $x=f(\alpha)$ , представленную на рис.2, можно выделить два места наибольшей концентрации лучей на передней грани кристалла: фокус (точка 2 на рис.1, которой соответствуют точки В рис.2) и кольцевой фокус (точка 5 на рис.1, которой соответствуют точки А рис.2).

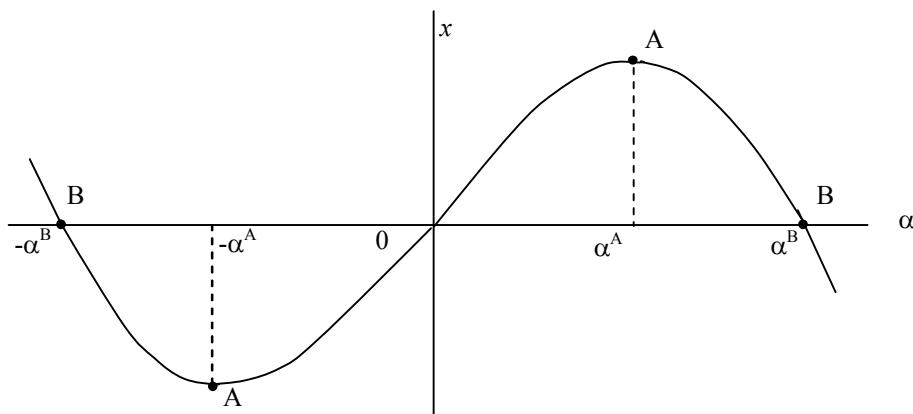


Рис.2. Зависимость  $x$  от угла  $\alpha$  в нелинейном кристалле при наличии сферической аберрации в системе накачки

В результате преобразования ИК излучения, имеющего сферическую аберрацию, в пространственно-угловой структуре за нелинейным кристаллом будут наблюдаться три линии второго порядка преобразованного излучения (рис.3).

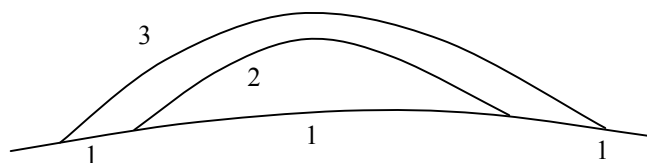


Рис.3. Угловое распределение ( $\Delta \vec{k} = 0$ ) преобразованного излучения ( $2\omega$ ) за нелинейным кристаллом при наличии сферической аберрации в системе накачки

Данные линии соответствуют коллинеарным преобразованиям (кривая 1) и векторным преобразованиям в кольцевом фокусе (кривая 2) и в фокусе (кривая 3) системы накачки.

Преобразованное излучение представляет собой видимое излучение, которое в дальнейшем можно анализировать визуальнo либо регистрировать приемниками излучения с достаточно хорошими техническими характеристиками.

Если пучок лучей направить под углом к оптической оси системы накачки, то такая система будет обладать первичной аберрацией, называемой комой.

Графическая зависимость  $x=f(\alpha)$  для комы представлена на рис.4.

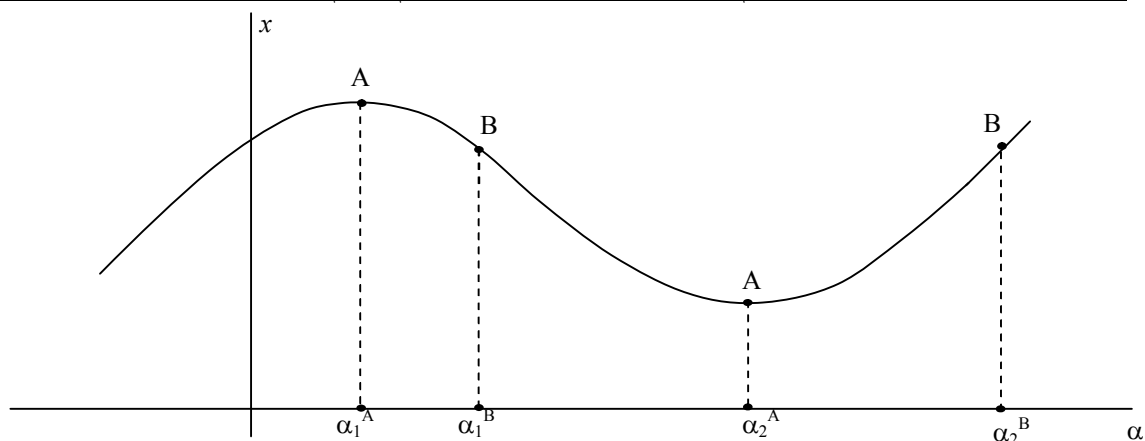


Рис.4. Зависимость  $x$  от  $\alpha$  в нелинейном кристалле при наличии комы в системе накачки

Можно также, как и в случае сферической аберрации, выделить два места наибольшей интенсивности основного излучения: точки А на передней грани нелинейного кристалла (кольцевой фокус оптической системы) и точки В (фокус оптической системы).

Пространственно-угловая структура преобразованного излучения при наличии комы в системе накачки представлена на рис.5.

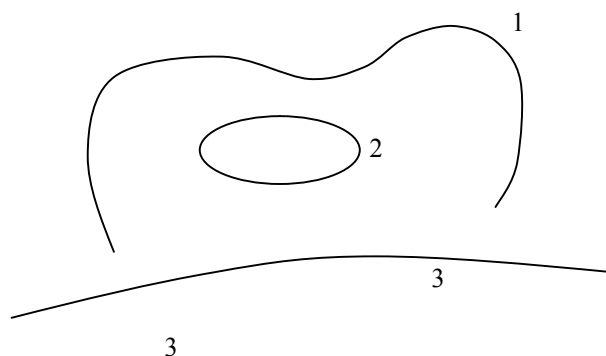


Рис.5. Угловое распределение ( $\Delta \vec{k} = 0$ ) преобразованного излучения ( $2\omega$ ) за нелинейным кристаллом при наличии комы в системе накачки

Кривые преобразованного излучения соответствуют векторным преобразованиям световых волн в кольцевом фокусе (кривая 1), в фокусе (кривая 2) системы накачки и коллинеарным преобразованиям (кривая 3).

Если пучок лучей основного излучения направить параллельно оптической оси фокусирующей цилиндрической линзы, то оптическая система накачки будет обладать первичной аберрацией, называемой астигматизмом. Результатом нелинейных преобразований световых волн, обладающих астигматизмом, является горизонтальная либо вертикальная прямые линии. При определенной толщине нелинейного кристалла можно получить пространственно-угловую структуру преобразованного излучения в виде «креста».

Описанные выше структуры преобразованного излучения получены при выполнении двух законов сохранения:

закона сохранения энергии

$$\omega_1 + \omega_2 = \omega_3 \quad (2)$$

и закона сохранения импульса (условие фазового синхронизма)

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3, \quad \text{либо} \quad \Delta\vec{k} = \vec{k}_3 - \vec{k}_1 - \vec{k}_2 = 0, \quad (3)$$

где  $\omega_1$  – частота ИК излучения,  $\omega_2$  – частота ИК накачки (автоматически выбирается из широкого спектра ИК излучения в зависимости от геометрии нелинейного кристалла),  $\omega_3$  – частота преобразованного (видимого) излучения;

$\vec{k}_i = \frac{2\pi}{\lambda_i} \vec{n}_i$  – волновые векторы световых волн, соответствующие частотам  $\omega_i = \frac{2\pi c}{\lambda_i}$  (с – скорость света в

вакууме);  $\vec{n}_i$  – векторы рефракции, имеющие значения показателей преломления нелинейного кристалла на соответствующей частоте  $\omega_i$ .

Если условие (3) не выполняется, то такие взаимодействия световых волн называются несинхронными. Пространственно-угловые структуры преобразованного излучения при наличии aberrаций в фокусирующих системах накачки в этом случае отличаются от рассмотренных выше. Так, при наличии сферической aberrации в системе накачки пространственно-угловая структура преобразованного излучения представляет собой на выходной грани нелинейного кристалла концентрические окружности, две из которых для каждой грани кристалла являются наиболее яркими. Они соответствуют векторным преобразованиям световых волн ИК излучения в фокусе и кольцевом фокусе оптической системы накачки. Если фокусирующая система обладает сферической aberrацией и астигматизмом, то в пространственно-угловой структуре преобразованного излучения наблюдаются концентрические эллипсы, два из которых для каждой грани кристалла являются наиболее интенсивными.

Эксперименты по исследованию пространственно-угловых структур преобразованного излучения были выполнены на установке, блок-схема которой представлена на рис.6.

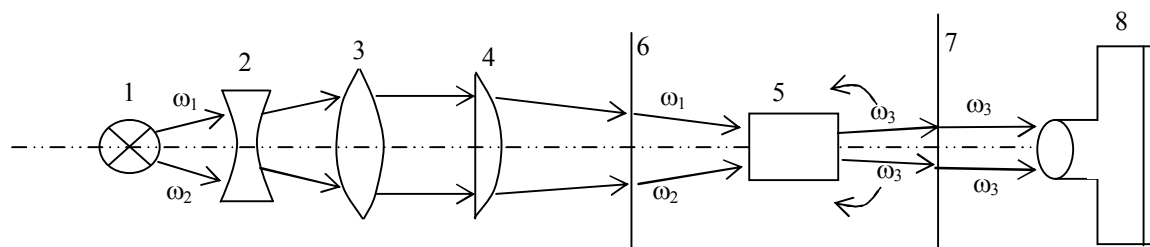


Рис.6. Экспериментальная установка. 1 – источник ИК излучения; 2, 3, 4 – комбинации линз (оптическая система накачки) для выделения определенного типа первичной aberrации; 5 – нелинейный кристалл; 6, 7 – «скрещенные» светофильтры, пропускающие только ИК излучение (светофильтр 6) либо преобразованное излучение (светофильтр 7); 8 – регистрирующая преобразованное излучение аппаратура

Результаты проведенных теоретических и экспериментальных исследований имеют хорошее соответствие. Они показали, что каждому типу первичных aberrаций реальных оптических систем накачки соответствует определенная пространственно-угловая структура преобразованного излучения. Такая определенность структуры преобразованного излучения позволяет исследовать aberrации инфракрасной оптики, для которой в настоящее время не существует достаточно точных и удобных методик.

## АПРИОРНЫЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ИОДАТОВ И НИОБАТОВ

Б.И. Кидяров

*Институт физики полупроводников СО РАН, 630090 Новосибирск  
E-mail: kidyarov@isp.nsc.ru*

### Введение

Проблема поиска и создания новых кристаллических материалов для квантовой электроники, оптоэлектроники и других направлений прикладной физики является комплексной и в ее решении используются различные методы и подходы: (i) экспериментальное исследование свойств новых материалов, синтезированных в процессе целенаправленного изучения фазовых равновесий многокомпонентных систем жидкость-твердое или прогнозируемой кристаллизации из газовой или жидкой фазы [1-3]; (ii) априорное построение новых кристаллических соединений на основе кристаллохимических принципов [4-5]; (iii) предсказание свойств новых и известных материалов на основе содержательных теоретических моделей и анализа состава и свойств уже выявленных материалов, в том числе с использованием ЭВМ [6-11]. В настоящее время перспективные методы дизайна должны априори предсказывать необходимый многокомпонентный материал с заранее заданными свойствами на основе предыдущих знаний о свойствах более простых кристаллических соединений [11].

В данной работе изложены результаты системного анализа свойств и микроструктуры кристаллов простых и бинарных ниобатов в соответствии с предложенной нами ранее моделью «ацентричных» свойств бинарных оксидных кристаллов, а также результаты экспериментального поиска и дизайна новых нелинейно-оптических кристаллов иодатов по аналогии с выявленной моделью свойств ниобатов.

### **Феноменологическая модель «ацентричных» свойств кристаллов ниобатов**

Многие кристаллы ниобатов имеют ацентричную структуру и высокие нелинейно-оптические, электрооптические и пьезоэлектрические свойства [3, 7-22]. Длина ключевой J-O связи в кристаллах иодатов близка к длине Nb-O связи [11]. Кроме того, иодаты и ниобаты имеют подобные химические соединения с одинаковой валентностью составных

компонентов. Это позволяет прогнозировать аналогичные перспективные кристаллы в классе иодатов на основе созданной модели свойств ниобатов.

Данные о максимальных компонентах тензора нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка ( $\chi^{(2)}$ ), электрооптического коэффициента ( $\mathbf{r}$ ), пьезоэлектрического модуля ( $\mathbf{d}$ ), коэффициентах электромеханической связи ( $\mathbf{K}$ ), структуре и длинах химической связи ( $L(\text{M-O})$ ,  $L(\text{E-O})$ ) простых и бинарных ацентричных кристаллов ниобатов и иодатов, представлены в таблице. Эти данные взяты из многих источников, а также из программы 1-ой Азиатской конференции по росту и технологии выращивания кристаллов (Сендай-2000) [1-3, 7-34].

На рис.1 представлены проекции координат всех известных нелинейно-оптических кристаллов бинарных оксидов на плоскость длин химических связей, заключенных в розетку из двух вытянутых эллипсов с фокальными осями, пересекающимися в нижнем фокусе с линией простых оксидов, являющихся линией симметрии этой розетки [11]. В общем случае длины химических связей в ацентричных кристаллах неэквивалентны и связаны в координационном полиэдре в соответствии с теоремой дисторсии [35-36]. Длины октаэдрической оксидно-ниобатной  $L(\text{Nb-O})$  связи в кристаллах изменяются в интервале  $\sim 188-218$  пм, а смещения центрального катиона в октаэдрическом полиэдре – в интервале 10-30 пм [2, 36]. С другой стороны, длины октаэдрической оксидно-иодатной  $L(\text{J-O})$  связи в кристаллах изменяются в интервале  $\sim 178-188$  пм [27]. Соответственно, на рис.1 позиции простых кристаллов ниобатов приблизительно расположены внутри четырех прямоугольников I и II, наложенных на розетку из двух эллипсов «ацентричности». При этом прямоугольники, длинная сторона которых находится в интервале 184-292 пм, выделяют в основном класс ниобатов, расположенных выше (или правее) линии простых оксидов. В них находятся как «ацентричные», так и центросимметричные кристаллы простых ниобатов типа  $\text{E}_n\text{Nb}_m\text{O}_p$  и  $\text{Me}_n\text{Nb}_m\text{O}_p$ , имеющие одну оксидную связь с длиной  $L(\text{E-O})$ , находящейся в интервале 188-196 пм; в то время как длина другой  $\text{Me-O}$  связи находится в интервале 196 - 292 пм. С другой стороны, в более коротких прямоугольниках расположены только ниобаты типа  $\text{E}_n\text{Nb}_m\text{O}_p$ , имеющие две связи  $L(\text{E-O})$  короче 196 пм (136-188 пм). Для бинарных ниобатов, образованных на основе этих двух типов оксидов далее будут построены отдельные эллипсы «ацентричности» (в эллипсе I типа находятся ниобаты в основном с формулой  $\text{Me}_n^1\text{Me}_m^2\text{Nb}_t\text{O}_p$ , и частично –  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Nb}_t\text{O}_p$ , в эллипсе II типа - в основном ниобаты с формулой  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{Nb}_t\text{O}_p$ .

В прямоугольниках III с длиной  $L(\text{Me-O})$ , находящейся в интервале 178-325 пм, которые примыкают к прямоугольникам I, расположены «ацентричные» кристаллы иодатов типа  $\text{Me}_m\text{J}_t\text{O}_p$ , и частично -  $\text{E}_m\text{J}_t\text{O}_p$ . В более коротких прямоугольниках IV расположены иодаты типа  $\text{Me}_n\text{E}_m\text{J}_t\text{O}_p$  и  $\text{E}_n\text{J}_m\text{O}_p$ , имеющие две связи короче 196 пм (130-188 пм).

Таблица. Пьезоэлектрические (**d**, **КЭМС**), электрооптические (**r**) и нелинейно-оптические свойства ( $\chi^{(2)}$ ) кристаллов иодатов и ниобатов.

№	Химическая формула	Сим-метрия	L(B-O), пм		К %	<b>r</b> пм/В	<b>d</b> -10 <sup>-12</sup> Кл/Н	$\chi^{(2)}$ пм/В
			A-O	B-O				
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
1.	LiNbWO <sub>6</sub>		206	186				~60
2.	LiNbO <sub>3</sub>	C <sub>3v</sub>	206	206	68	32.2	78	30.3
3.	KNbO <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	278	278		450	107	20.1
4.	Ba <sub>2</sub> NaNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>2v</sub>	275	240	60	92	52	20
5.	Pb <sub>2</sub> KNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>2v</sub>	259	278	73			20
6.	Ba <sub>2</sub> KNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>2v</sub>	275	278	36			17.5
7.	Ba <sub>2</sub> K <sub>0.9</sub> Na <sub>0.1</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>2v</sub>	275	278		50		17.5
8.	Ba <sub>6</sub> Ti <sub>2</sub> Nb <sub>8</sub> O <sub>30</sub>	C <sub>4v</sub>	275	196		47	18	15.1
9.	Ca <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	240	240		25.5	40	15
10.	Sr <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>4v</sub>	255	275		218		12.8
11.	K <sub>3</sub> Li <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>4v</sub>	278	206		78		12.7
12.	KNbSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		278	160				~12
13.	PbNb <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	C <sub>2v</sub>	259	259			52	10.1
14.	TiNbWO <sub>6</sub>	C <sub>4v</sub>	292	186				~6.2
15.	RbNbWO <sub>6</sub>		290	186				~4
16.	TiNbW <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		292	186				~4
17.	K <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>23</sub>		278	160				~3
18.	RbNbW <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		290	186				~2
19.	KNbW <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>2v</sub>	278	186				~1.3
20.	CaLaTiNbO <sub>7</sub>	C <sub>2v</sub>	240	196				~1.1
21.	$\beta$ -BiNbO <sub>4</sub>		242	242				~0.9
22.	K <sub>6</sub> Nb <sub>6</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>26</sub>		278	160				~0.9
23.	Tl <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	2	292	292				~0.9
24.	Sr <sub>0.75</sub> Ba <sub>0.25</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>4v</sub>	255	275	48	1410	95	
25.	KTa <sub>x</sub> Nb <sub>1-x</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	278	190	41	450		
26.	Pb <sub>3</sub> ZnNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>2v</sub>	259	214		300		
27.	Pb <sub>3</sub> MgNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>4v</sub>	259	212		167		
28.	KSr <sub>2</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	C <sub>4v</sub>	255	278		130		
29.	Pb <sub>3</sub> MgNb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	C <sub>2v</sub>	259	212		69		
30.	KNbB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		278	136				
31.	RbNbB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		290	136				
32.	CsNbB <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		307	136				
33.	LiNbGeO <sub>5</sub>		206	174				
34.	La <sub>3</sub> Ga <sub>5.5</sub> Nb <sub>0.5</sub> O <sub>14</sub>		242	195				
35.	K <sub>2</sub> BiNb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>		278	252				



№	1	2	3	4	5	6	7	8
36.	PbBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		259	242				
37.	BaBi <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>		275	242				
38.	RbJO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	290	290				~30
39.	KJO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	278	278		~3	39	25
40.	Mg(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub>	212	212				~15
41.	In(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	220	220				~15
42.	Al(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	193	193				~15
43.	Ga(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	195	195				~15
44.	Zn(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub>	214	214				~15
45.	LiJO <sub>3</sub> · Ga(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	206	195				~15
46.	LiJO <sub>3</sub> · 2 Ga(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	206	195				~15
47.	LiJO <sub>3</sub> · In(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	206	220				~15
48.	α-LiJO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	206	206	60	9.8(6.4)	46.3	13.7
49.	Li <sub>0.7</sub> H <sub>0.3</sub> JO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	124.5	206	57		67	13
50.	PbBa(JO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		275	255				~10
51.	NaBa <sub>2</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>		240	275				~10
52.	LiBa <sub>2</sub> (JO <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>		206	275				~10
53.	PbSr(JO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		259	255				~8
54.	α-HJO <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	124.5	180		8.8	32.5	7.3
55.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> Rb <sub>x</sub> JO <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	290	289				~6
56.	Al(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 8H <sub>2</sub> O	C <sub>1</sub>	193	124.5	30			~6
57.	NH <sub>4</sub> IO <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	289	289		4.9		~5
58.	CsJO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	307	307				~5
59.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> Cs <sub>x</sub> JO <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	307	289				~5
60.	(NH <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> JO <sub>3</sub>	C <sub>2v</sub>	278	289				~5
61.	TlJO <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	292	292				~4
62.	Al(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 2HJO <sub>3</sub> 6 · H <sub>2</sub> O	C <sub>1</sub>	193	124.5				~3
63.	3La(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · HJO <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	C <sub>2v</sub>	124.5	180			19	
64.	α-Cu(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	124.5	180				~0.05
65.	Co(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P3	209	209				~0.05
66.	Fe(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	205	205				~0.05
67.	Nd(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub>	124.5	240				~0.05
68.	Cr(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	205	205				~0.05
69.	β-Sc(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub>	215	215				~0.05
70.	β-Ni(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P3	209	209				~0.05
71.	Mn(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P3	220	220				~0.05
72.	α-Ni(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	P2	209	209				~0.05
73.	La(JO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>		243	243				~0.05
74.	AgJO <sub>3</sub>		255	255				~0.05

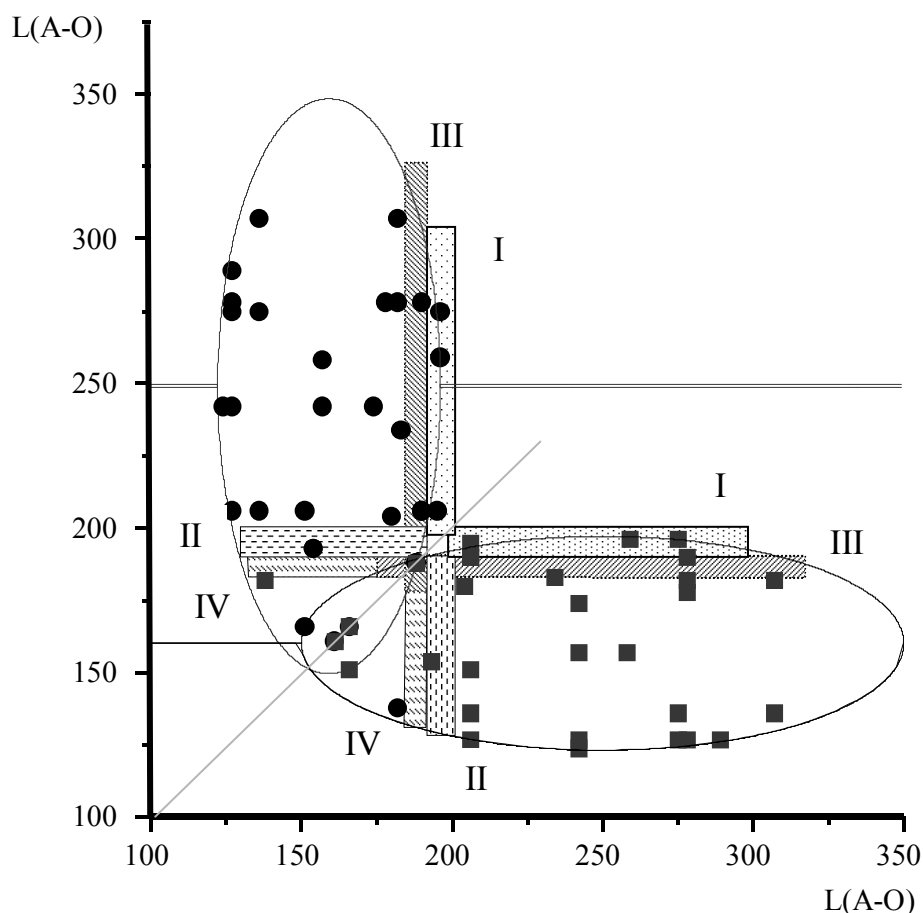


Рис.1. Координаты наиболее эффективных нелинейно-оптических бинарных оксидных кристаллов  $A_nB_mO_p$  на плоскости длин химических связей  $L(A-O)$ -  $L(B-O)$ , пм.

Последующий анализ данных по ранжированным величинам  $\chi^{(2)}$  позволяет установить более детальную корреляцию между нелинейно-оптическими свойствами и микроструктурой кристаллов. Из таблицы следует, что величина  $\chi^{(2)}$  эффективных «ацентричных» кристаллов ниобатов находится в интервале  $(10-60) \cdot 10^{-12}$  м/В, а электрооптический коэффициент  $r - (50-1400) \cdot 10^{-12}$  м/В. В тоже время  $\chi^{(2)}$  эффективных «ацентричных» кристаллов иодатов меньше и находится в интервале  $(5-30) \cdot 10^{-12}$  м/В, в то время как величина  $r < 10 \cdot 10^{-12}$  м/В.

На рис.2 представлена зависимость величины  $\chi^{(2)}$  (кривая - 1) от длины более короткой оксидной связи  $L(B-O)$  в кристаллах простых и бинарных ниобатов, преимущественно имеющих формулу типа  $Me_n^1Me_m^2Nb_tO_p$  и  $Me_nE_mNb_tO_p$ . Видно, что эта зависимость является немонотонной. Хотя для анализа аналогичных зависимостей в классе

ниобатов типа  $E_n^1 E_n^2 Nb_m O_p$  в настоящее время данных не достаточно, однако и в этом случае  $\chi^{(2)}$  изменяется немонотонно с увеличением  $L(B-O)$ .

Координаты известных простых и бинарных ацентричных кристаллов ниобатов в основном с формулами  $Me_n Nb_p O_t$ ,  $Me_n^1 Me_m^2 Nb_p O_t$ ,  $Me_n E_m Nb_p O_t$ , на плоскости длин химических связей  $L(M-O)$ -  $L(E-O)$

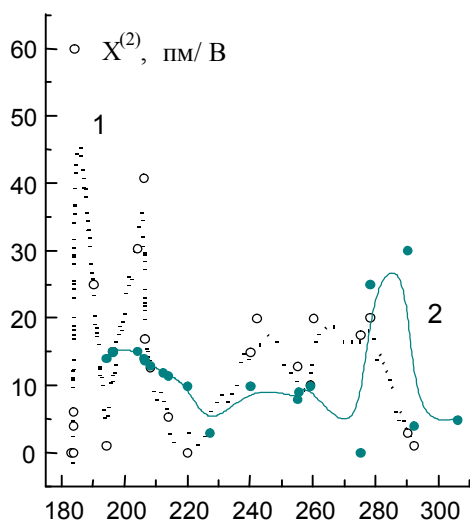


Рис. 2. Зависимость нелинейно-оптической восприимчивости  $\chi^{(2)}$  (пмВ) кристаллов простых и бинарных ниобатов (кривая 1), иодатов (кривая 2) от длины химической связи  $L(Me-O)$ ,  $L(E-O)$ .

1 –  $Me_n^1 Me_m^2 Nb_p O_t$ ,  $Me_n E_m Nb_p O_t$ ,  $E_n E_m Nb_p O_t$ .

2 –  $Me_n^1 Me_m^2 J_p O_t$ ,  $Me_n E_m J_p O_t$ ,  $E_n E_m J_p O_t$ .

представлены на рис.3. Видно, что «ацентричные» ниобаты находятся внутри трех эллипсов «ацентричности» I-III. Это обусловлено способом построения сечений розетки из двух эллипсоидов «ацентричности», симметричных относительно линии равных расстояний. (Рис.1) [11]. Все ацентричные кристаллы ниобатов типа  $Me_n^1 Me_m^2 Nb_p O_t$ , имеющие высокую нелинейно-оптическую восприимчивость, размещаются внутри I эллипса выше линии S-S, являющейся осью симметрии для II и III эллипса. Точки, расположенные в эллипсе I ниже линии S-S и вне II и III эллипса имеют

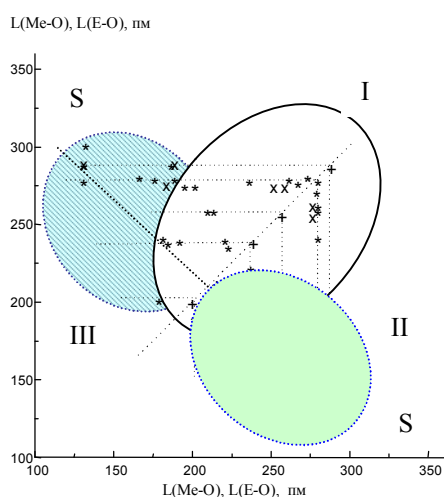


Рис. 3. Эллипсы «ацентричности» и координаты наиболее эффективных нелинейно-оптических кристаллов простых и бинарных ниобатов на плоскости длин химических связей  $L(Me-O)$ ,  $L(E-O)$ .

I – эллипс- ниобаты типа:  $Me_n^1 Me_m^2 Nb_p O_t$ ,  $E_n^1 E_n^2 Nb_p O_t$ ,  $Me_n Nb_m O_p$ ,  $E_m Nb_p O_t$ .

II, III – эллипсы-ниобаты типа:  $Me_n^1 Me_m^2 Nb_p O_t$ ,  $Me_n E_m Nb_p O_t$ .

формулу типа  $E_n E_m Nb_p O_t$ . Точки, расположенные во II-м и III-м эллипсах «ацентричности» и одновременно вне I эллипса на рис.3, относятся к

ниобатам типа -  $Me_nE_mNb_tO_p$ , находящимся в малом сечении эллипсоида «ацентричности» (малые прямоугольники на рис.1). Таким образом, в трехмерном пространстве длин химических связей все наиболее эффективные нелинейно-оптические кристаллы ниобатов размещаются вблизи и на поверхности двух вытянутых эллипсоидов [11]. Вне эллипсоида «ацентричности» располагаются более слабые «ацентричные» и centrosymmetric кристаллы ниобатов. Более эффективные нелинейно-оптические кристаллы ниобатов концентрируются вблизи линии эллипсов I-III, и на четырех-шести прямых линиях при  $L(E-O)$  и  $L(Me-O) \cong 184-190; 206-210, 240-255, 280$  пм (рис.3), которые соответствуют координатам экстремумов на рис.2. На линии этих эллипсов и указанных прямых линиях могут также располагаться новые эффективные нелинейно-оптические кристаллы, например ниобатов - алюминатов, ниобатов - галлатов и других бинарных ниобатов. Точное построение эллипсов «ацентричности» II и III в настоящее время затруднено недостатком данных. С другой стороны, именно в этих эллипсах можно ожидать выявления новых ацентричных кристаллических многокомпонентных соединений в классе ниобатов -фосфатов, ниобатов-сульфатов и других.

### **Экспериментальный дизайн нелинейно-оптических кристаллов иодатов.**

Ранее нами были проведены многочисленные исследования по поиску новых кристаллов иодатов, подобных ниобатам, а также других «ацентричных» фаз в процессе изучения физико-химических равновесий в двойных водно-солевых системах на основе иодата лития [1, 37-43]. Кроме того были изучены диаграммы плавкости бинарных иодатных, иодат -нитратных и других систем щелочных и щелочно-земельных металлов [44]. При этом априори выбирались бинарные и тройные системы, в которых можно было ожидать кристаллизацию фаз, аналогичных известным «ацентричным» бинарным ниобатам. Найдены и синтезированы мелкокристаллические образцы новых «ацентричных» бинарных соединений иодатов, таких как твердые растворы иодатов калия, рубидия, цезия на основе иодата аммония, двойные иодаты лития-бария  $LiBa_2(JO_3)_5$ , натрия-бария  $NaBa_2(JO_3)_5$ , свинца-бария  $PbBa(JO_3)_4$ , свинца-стронция,  $PbSr(JO_3)_4$ , галлия-лития, магния-галлия и другие. Все новые кристаллические фазы проверялись лазерным порошковым методом Куртца- Перри на генерацию второй гармоники излучения неодимового лазера (1.064 мкм) и приблизительно оценивалась их нелинейно-оптическая восприимчивость относительно эталонного образца порошка гексагональной модификации иодата лития [1]. Проведены предварительные исследования по кристаллизации этих новых соединений

иодатов из растворов - расплавов нитратных солей щелочных металлов методом Чохральского [44].

### Феноменологическая модель «ацентричных» свойств кристаллов иодатов.

Данные об известных и полученных нами оценках максимальных компонентах тензора «ацентричных» свойств, структуре и длинах химической связи простых и бинарных ацентричных кристаллов иодатов также представлены в таблице. На рис.2 построена зависимость величины  $\chi^{(2)}$  (кривая - 2) от длины более короткой оксидной связи  $L(B-O)$  в кристаллах простых и бинарных иодатов, преимущественно имеющих формулу типа  $Me_n^1Me_m^2J_tO_p$  и  $Me_nE_mJ_tO_p$ . Видно, что эта зависимость также является немонотонной (экстремальными), но не вполне симбатной с кривой 1 для ниобатов. Координаты экстремумов и их высота для обеих кривых близки, но не всегда коррелируют между собой.

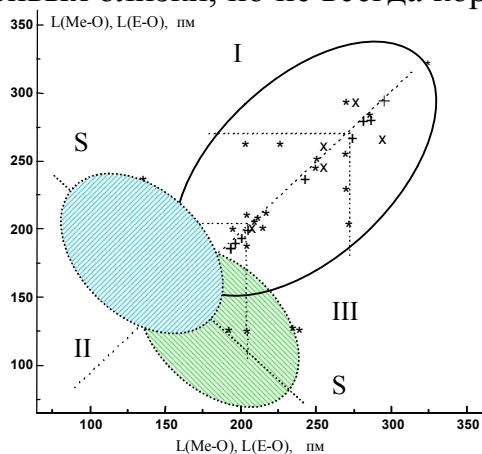


Рис. 4. Эллипс "ацентричности" и координаты наиболее эффективных нелинейно-оптических кристаллов иодатов на плоскости длин химических связей  $L(Me-O)$ ,  $L(E-O)$ .

I - эллипс – иодаты типа:  
 $Me_n^1Me_m^2J_pMO_t$ ,  $Me_nE_mJ_pMO_t$ ,  $Me_nJ_pO_t$ ,  
 $E_n^1E_m^2J_pMO$ .  
 II, III - эллипсы – иодаты типа:  
 $Me_nE_mJ_pMO_t$ ,  $E_n^1E_m^2J_pMO_t$ .

Координаты известных простых и бинарных ацентричных кристаллов иодатов в основном с формулами  $Me_nJ_pO_t$ ,  $Me_n^1Me_m^2J_tO_p$ ,  $Me_nE_mJ_pO_t$ , на плоскости длин химических связей  $L(M-O)$ -  $L(E-O)$  представлены на рис.4. Видно, что «ацентричные» кристаллы находятся внутри трех эллипсов «ацентричности» I-III. Все ацентричные кристаллы иодатов типа  $Me_n^1Me_m^2J_pO_t$ , имеющие высокую величину  $\chi^{(2)}$ , размещаются внутри I эллипса «ацентричности» и вне II-III эллипсов. Точки, расположенные вне эллипса «ацентричности» I, относятся к иодатам типа  $Me_nE_mJ_tO_p$ , находящимся в малом сечении эллипсоида «ацентричности» (малые прямоугольники на рис.2) и соответственно во II-м и III-м эллипсах на рис.3. Таким образом, в трехмерном пространстве длин химических связей все наиболее эффективные нелинейно-оптические кристаллы иодатов размещаются вблизи и на поверхности двух вытянутых эллипсоидов [11]. Такие кристаллы иодатов концентрируются вблизи линии эллипсов I - III, и на четырех-шести прямых линиях при  $L(E-O)$  и  $L(Me-O) \cong 184-190$ ;  $206-210$ ,  $240-255$ ,  $280$  пм (рис.4), которые соответствуют координатам экстремумов на рис.2. На линии этих эллипсов и указанных прямых

линиях могут располагаться новые эффективные нелинейно-оптические кристаллы, например иодатов - фосфатов, иодатов - сульфатов и других бинарных иодатов. Точное построение эллипсов «ацентричности» I-III в настоящее время затруднено недостатком данных. С другой стороны, именно в этих эллипсах можно ожидать выявления новых ацентричных кристаллов многокомпонентных соединений иодатов.

### Заключение

Таким образом, специфика (в том числе координационное число ионов) и длина химических связей определяют кристаллохимические принципы образования оксидных кристаллов и закономерную модель взаимозависимости их физических и микроструктурных свойств. Системный анализ эмпирических данных по свойствам бинарных иодатов и ниобатов, проведенный в данной работе, полезен для развития физики конденсированных сред и решения многих проблем прикладной физики. Полученные при этом результаты уточняют принципы образования и модель физических свойств ацентричных и centrosимметричных кристаллов, выявленные нами в предыдущих работах [11].

Развитая в данной работе методология анализа «ацентричных» свойств и выявления областей поиска новых ацентричных кристаллов тройных оксидов может в дальнейшем использоваться для аналогичной систематизации данных в классах бинарных вольфраматов, молибдатов, силикатов, германатов и других соединений. Точность и надежность прогноза тем больше, чем более полные данные накоплены и использованы в таком анализе. Таким образом, предложенная феноменологическая модель позволяет приблизительно предсказывать ожидаемые физические свойства и оптимизировать поиск и дизайн новых эффективных оксидных и других многокомпонентных кристаллов для лазерной физики, квантовой электроники и оптоэлектроники.

Данная работа поддержана Сибирским Отделением РАН (интеграционный проект №49).

### *Литература:*

1. Б.И. Кидяров, И.В. Николаев. // Перестраиваемые по частоте лазеры. Материалы IV Всесоюзной конференции. Под ред В.П. Чеботаева. – Новосибирск, Институт теплофизики СО АН СССР (1984) с.186-192.
2. В.А. Долгих. Синтез и строение оксидных и оксогалогенидных производных Те(IV) с нецентросимметричной структурой (с пьезо-, пиро-, сегнетоэлектрическими свойствами). Автореферат дисс... докт хим. наук. М., МГУ (1994) 57 с.

3. С.Ю. Стефанович. // Труды II международной конференции «Реальная структура и свойства ацентричных кристаллов», Ред. А.И. Медовой и Е.В. Полянский, ВНИИСИМС, Александров (1995) с.48-65.
4. Б.В. Безносиков, К.С. Александров. // Там же, с.66-78.
5. S.C. Abrahams, // *Acta Cryst.*, **B46** (1990) p.311.
6. Chen C., Ye N., Wu B., Zeng W., Chen Q., Zhang Yu.//*Proceedings of International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials*, ed. T. Sasaki, Singapore, Data Storage Institute (1997), p.103.
7. М.Т. Lines, М.Л. Glass, *Properties and application of ferroelectrics and related materials*. Clarendon press, Oxford, (1977).
8. Кузьминов Ю.С., *Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением*. М.: Наука (1982), 400 с.
9. И.С. Рез, Ю.М. Поплавко, *Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике*, М., Радио и связь (1989) 283 с.
10. Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др. *Физика сегнетоэлектрических явлений*. Л.: Наука (1985)- 396 с.
11. Б.И. Кидяров, Е.В. Пестряков. // *Изв. РАН, сер. физическая* **63** (1999) №6, с.1080-1089.
12. M. Wiegel, G. Blasse, M. Ouwerkerk. // *J. Physics: condensed matter*. **7** (1995) №3, 675-582.
13. Ю.С. Кузьминов. *Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития*. М.: Наука (1987) -264 с.
14. *Справочник по лазерам*. Ред. Прохоров А.М., т.2, М., Советское радио, (1978), с..237-271, с. 292-319.
15. P.Becker, L. Bohaty, R. Froelich. // *Acta cryst.*, **C 51** (1995), № 9, pp.1721-1723.
16. M.Wiegel, G.Blasse. //*Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **31** (1994), № 11, pp.985-993.
17. Л.А. Иванова, В.И. Пополитов, С.Ю. Стефанович, А.Н. Лобачев, Ю.Н. Веневцев. // *Кристаллография*, **19** (1974), № 3, с.573-579.
18. Kagaki Tomodaki. // *Japan J. Appl. Phys. P.1*, **37** (1998), № 9B, p.5227-5279.
19. Jian Tijian Go, .. // *J. Appl. Phys.*, **84** (1998), №9, p.5140-5146.
20. H.R. Xia, H. Yoi.. *Phys. Stat. Sol.*. **210** (1998) , №1, p.47-59.
21. M. Zgonik, R. Schlessler, I. Biaggio, E. Voigt, J. Tscherry, P. Gunter. // *J. Appl. Phys.* **74** (1993), №2, p.1287-1297.
22. Myeongkyn Lee, Robert S. Feigelson. // *J. Mater. Res.* **13** (1998), №5, p.1345-1350.
23. Abrahams S.C., Bernstein J.L. // *Solid state communications*, **27** (1978), p.973-976.
24. В.И. Кидяров, I.V. Nikolaev, E.V. Pestryakov, V.M. Tarasov, *Proc.SPIE*, v.2801 (1996), pp.215-220.
25. X. Yin, M. Lu, S. Zhang, F. Lu, *Chin.Phys.Lett.* **9**, (1992) № 2, pp.77-78,.

26. C.R. Crane, Y.G. Bergman, A.M. Glass, *J.Am.Cer.Soc.*, **52**, (1969) pp.655-659.
27. Авдиенко К.И., Богданов С.В., Архипов С.М. и др.. Иодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение, Новосибирск, Наука, 1980.
28. Salje E., Bismayer U. // *Optics Commun.* **20**, (1977), №2, pp.303-304.
29. Madhava M.S., Haussuhl S. // *Zeitschrift fur kristallographie*, **142**, (1975), s.322-327.
30. Haussuhl S. // *Zeitschrift fur Kristallografie*, **141**, (1975) , p.25-30.
31. R. Liminga, S.C. Abrahams. // *J. Appl. Crystallogr.* **9** (1976) p.42-47.
32. S.C. Abrahams, J.L, Bernstein, K. Nassau. // *J. Solid State Chemistry*, **16** (1976) №2, p.176; **22** (1977) №2, p.243-244.
33. C. Svenson, S.C. Abrahams, J.L. // *J. Solid State Chemistry*, **36** (1981) p. 195-204.
34. И. Нараи Сабо. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд-во АН Венгрии, (1969) 504 с.
35. В.С. Урусов, И.П. Орлов. // *Спектроскопия, рентгенография и кристаллохимия минералов*, Казанский государственный университет, Казань (1997) 3-10.
36. R.D. Shannon. // *Acta Cryst. A* **32** (1976) 751-767..
37. Р.М. Шкловская, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров и др. // *ЖНХ*, **25** (1980) №4, с.1112-1115.
38. Р.М. Шкловская, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров и др.// *ЖНХ*, **26** (1981) №3, с.791-794.
39. Р.М. Шкловская, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров и др.// *ЖНХ*, **26** (1981) №3, с.791-794.
40. Р.М. Шкловская, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров и др. *ЖНХ* // **30** (1985) №8, с.2181-2182.
41. Р.М. Шкловская, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров и др. *ЖНХ* // **30** (1985) №1, с.219-221.
42. Р.М. Шкловская, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров и др. *ЖНХ* // **31** (1986) №1, с.272-274.
43. Р.М. Шкловская, С.М. Архипов, Б.И. Кидяров и др. // **33** (1988) №1, с.219-221.
44. Б.И. Кидяров. IX Национальная конференция по росту кристаллов. Тезисы докладов. М., ИК РАН, (2000) с.446.



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ ТРОЙНЫХ  
МОЛИБДАТОВ

Н.М. Кожевникова, С.В. Тоневицкая, Е.П. Ермакова

*Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ,  
ул. Сахьяновой, 6 ; bip@bsc.buryatia.ru*

Среди молибдатов, известных ранее и синтезированных в последнее время, структуры которых являются производными от шеелита, имеется большое число соединений перспективных в качестве люминесцентных и лазерных материалов [1-5]. Возможность варьирования катионного состава в рамках одного структурного типа позволило осуществить целенаправленный синтез фаз  $MeAR(MoO_4)_3$ ,  $Me-K,Rb$ ;  $A-Sr,Ba$ ;  $R-Gd, Lu, Y$  (пр. гр.  $R2_1/n$ ), в структурах которых атомы РЗЭ находятся в нескольких кристаллографических позициях и статистически расположены с атомами щелочноземельного элемента в одноименных позициях.

Настоящая работа посвящена исследованию гетерогенных равновесий в системах  $Me_2MoO_4-AMoO_4-R_2(MoO_4)_3$ , построению изотермических сечений тройных систем и Т-х диаграмм выявленных квазибинарных разрезов.

При изучении взаимодействия в системах  $Me_2MoO_4-AMoO_4-R_2(MoO_4)_3$  были учтены фазовые соотношения в ограничивающих двойных системах  $Me_2MoO_4-AMoO_4$ ,  $AMoO_4-R_2(MoO_4)_3$  и  $Me_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3$ . Методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов определен фазовый состав точек пересечения всех разрезов в системах  $Me_2MoO_4-AMoO_4-R_2(MoO_4)_3$ . На основании полученных данных установлено, что квазибинарными являются следующие разрезы:  $Me_2A(MoO_4)_2-Me_5R(MoO_4)_4$ ,  $Me_2A(MoO_4)_2-MeR(MoO_4)_2$ ,  $Me_2A(MoO_4)_2-MeAR(MoO_4)_3$ ,  $MeAR(MoO_4)_3-AR_2(MoO_4)_4$ ,  $AMoO_4-MeAR(MoO_4)_3$ ,  $MeAR(MoO_4)_3-MeR(MoO_4)_2$ ,  $AR_2(MoO_4)_4-MeR(MoO_4)_2$ .

Отжиг реакционных смесей образцов в разрезах, взятых через 2-5 мол %, проводили в несколько стадий, начиная с 400°C, последовательно повышая температуру через каждые 50 градусов. Дальнейшее повышение температуры отжига выше 900°C оказалось нецелесообразным, поскольку ряд фаз  $Me_5R(MoO_4)_4$ ,  $MeR(MoO_4)_2$  и  $R_2(MoO_4)_3$  начинают распадаться по перитектическим реакциям. Образование тройных молибдатов  $MeAR(MoO_4)_3$  зафиксировано в разрезах  $Me_2A(MoO_4)_2-AR_2(MoO_4)_4$  и  $AMoO_4-MeR(MoO_4)_2$  в интервале температур 650-700°C, а однофазные

образцы тройных молибдатов получены при 800-850°C после отжига в течение 100-120 часов.

Тройные молибдаты  $\text{MeAR}(\text{MoO}_4)_3$ ,  $\text{Me-K,Rb}$ ;  $\text{A-Ba,Sr}$ ;  $\text{R-Gd,Lu,Y}$  кристаллизуются в шеелитоподобном структурном типе с моноклинным искажением ( $\alpha\text{-KSm}(\text{MoO}_4)_2$ ), пр. гр.  $\text{P2}_1/\text{n}$  [5].

В работе рассматриваются свойства люминесцентных материалов на основе тройных молибдатов  $\text{MeAR}(\text{MoO}_4)_3$  с активаторами  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ .

Известно, что спектрально-люминесцентные свойства материала определяются структурой оптических центров, зависящих, в первую очередь от кристаллической структуры матрицы. Важную роль играют такие свойства как твердость, теплопроводность, коэффициент преломления, диэлектрическая постоянная.

В структурах  $\text{MeAR}(\text{MoO}_4)_3$  атомы редкоземельных элементов статистически размещаются в двух кристаллографических позициях с октаэдрической координацией по кислороду. Статика в распределении катионов приводит к уширению линий в колебательных спектрах, а также в спектрах люминесценции, не влияя на характер спектра в целом. Использование в качестве кристаллических матриц ОКГ соединений сложного состава, в частности тройных молибдатов  $\text{MeAR}(\text{MoO}_4)_3$ , в которых ионы активатора входят в состав различных структурных центров приводит к тому, что спектры поглощения этих соединений состоят из широких интенсивных линий, значительно увеличивающих коэффициент использования энергии излучения источников возбуждения. Вариация состава и свойств кристаллической матрицы позволяет управлять положением частот в спектрах люминесценции и получать лазерное излучение в достаточно большом диапазоне частот.

Спектрально-люминесцентные исследования  $\text{MeAR}(\text{MoO}_4)_3$ , активированных  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , проведены методами лазерной спектроскопии на автоматизированной установке, описанной в [5]. Были получены спектры люминесценции неодима и европия, в том числе электронно-колебательные (ЭК) спектры возбуждения люминесценции европия. Характерной особенностью спектров люминесценции  $\text{MeAR}(\text{MoO}_4)_3\text{-Nd}^{3+}$ , отличающих их от спектров других кристаллов, принадлежащих к структуре шеелита, является достаточно большая ширина спектральной линии, которая сохраняется в значительной степени при охлаждении до 77 К. Так, эффективная полуширина контура усиления на переходе  ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$  в  $\text{KSrGd}(\text{MoO}_4)_3\text{-Nd}^{3+}$  составила  $\sim 67 \text{ см}^{-1}$ , а в  $\text{RbBaGd}(\text{MoO}_4)_3\text{-Nd}^{3+}$   $\sim 72 \text{ см}^{-1}$ . Сильное неоднородное уширение спектральных линий связано со статистическим характером заполнения атомами  $\text{Sr,Ba}$  и РЗЭ двух кристаллографических позиций, что обуславливает отсутствие полной регулярности в относительном расположении атомов РЗЭ (и, соответственно, замещающих ионов  $\text{Nd}^{3+}$ ) и  $\text{Sr}$  ( $\text{Ba}$ ).

При этом возникающие активные центры оказываются не вполне структурно-эквивалентными, что и приводит к уширению линий. Концентрация активатора не оказывает существенного влияния на ширину спектральных линий, что обусловлено изоморфным замещением редкоземельных ионов ионами  $Nd^{3+}$ . В то же время повышение концентрации активатора (>5 ат.%  $Nd^{3+}$ ) приводит к заметному концентрационному тушению люминесценции. Проведенные измерения люминесцентного времени жизни для  $KSrGd(MoO_4)_3-Nd^{3+}$  с концентрацией  $Nd^{3+}$  5, 7, 10 ат.% составили 110, 70 и 40 мкс соответственно.

На основе анализа спектров поглощения и люминесценции при температурах 300 и 77 К построена штарковская структура энергетических уровней ионов  $Nd^{3+}$  в  $KAGd(MoO_4)_3$ , A-Sr, Ba (табл. 1).

Таблица 1

Энергии подуровней штарковской структуры ионов  $Nd^{3+}$  в  $KSrGd(MoO_4)_3$ , см<sup>-1</sup>

Уровни	I центр	II центр	Уровни	I центр	II центр
${}^2G_{7/2}$	17364	17213	${}^4I_{11/2}$	2154	2141
	17311	17195		2108	2087
	17247	17068		2062	2038
	17164	17012		2027	1998
${}^4G_{5/2}$	17047	16954	${}^4I_{9/2}$	1985	1952
	16958	16859		1944	1917
${}^4F_{3/2}$	11448	11427		447	398
	11352	11318		242	287
				177	209
				95	103
		0		0	

Общий характер спектров с  $Eu^{3+}$  сохраняется по ряду редкоземельного элемента, в табл.2 приведены энергии подуровней штарковской структуры  $Eu^{3+}$  в  $KSrGd(MoO_4)_3$ .

Таблица 2

Энергии подуровней штарковской структуры ионов  $Eu^{3+}$  в  $KSrGd(MoO_4)_3$ , см<sup>-1</sup>

Уровни						
${}^5D_1$	${}^5D_0$	${}^7F_4$	${}^7F_3$	${}^7F_2$	${}^7F_1$	${}^7F_0$
19011	17231	3048	1984	1243	485	0
18915	17169	3009	1903	1195	390	
18824		2991	1872	1025	295	
		2942	1857	1003		
		2879				
		2815				

На переходе  ${}^5D_0$ - ${}^7F_0$  зафиксировано две полосы, что указывает на два типа симметрии координационных полиэдров  $\text{Eu}^{3+}$  в  $\text{MeAR}(\text{MoO}_4)_3$ , что находится в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа.

На основании полученных спектрально-люминесцентных характеристик  $\text{MeAR}(\text{MoO}_4)_3$ , активированных неодимом и европием, исследованные материалы могут быть использованы в лазерах с перестройкой частоты.

*Литература:*

1. Каминский А.А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. – 255 с.
2. Каминский А.А., Клевцов П.В., Багдасаров Х.С. Новые кристаллические ОКГ непрерывного действия // Письма в ЖЭТФ, 1972. Т. 16. Вып. 10. С. 548.
3. Джуринский Б.Ф., Зорина Л.Н., Лысанова Г.В. и др. Люминесцентные свойства двойных молибдатов и вольфраматов редкоземельных и щелочных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1980. Т. 16. № 1. – С. 110.
4. Морозов А.М., Толстой М.Н., Феофилов П.П. Люминесценция неодима в кристаллах типа шеелита // Оптика и спектроск. 1967. Т. 22. Вып. 2. – С. 258.
5. Веткина С.Н., Золин В.Ф., Мурзаханова И.И., Кожевникова Н.М. Спектры и строение тройных молибдатов калия, бария (магния) и редкоземельных элементов, активированных неодимом или европием // Изв. РАН. Неорган. матер. 1992. Т. 28. № 4. – С. 829.

## ВОЗБУЖДЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ ВЫСШЕЙ И СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ СИММЕТРИИ ВСТРЕЧНЫМИ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

Д.А. Козлов<sup>1</sup>, Е.Ф. Мартынович<sup>2</sup>

*1-НИИ прикладной физики Иркутского госуниверситета  
2-Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН*

### Введение

Фемтосекундные лазерные импульсы, благодаря их малой протяженности, могут обеспечить высокую пространственную селективность светового воздействия на различные среды. Задача данной работы состояла в изучении пространственного распределения интенсивности люминесценции кристаллов высшей и средней категории симметрии при её возбуждении встречными фемтосекундными импульсами. Возбуждению люминесценции кристаллов средней категории посвящена работа [2], поэтому в данной работе подробно рассматривается люминесценция кристаллов высшей категории симметрии. Рассматриваются две схемы введения встречных импульсов в кристалл. В первой схеме оба импульса вводятся как идентичные (т.е. оба обыкновенные, либо оба необыкновенные для кристаллов средней категории и импульсы, электрические векторы которых лежат в одной плоскости для кристаллов высшей категории симметрии). Во второй схеме один импульс вводится как обыкновенный, другой как необыкновенный и импульсы, электрические векторы которых лежат в ортогональных плоскостях, для кристаллов средней и высшей категории симметрии соответственно.

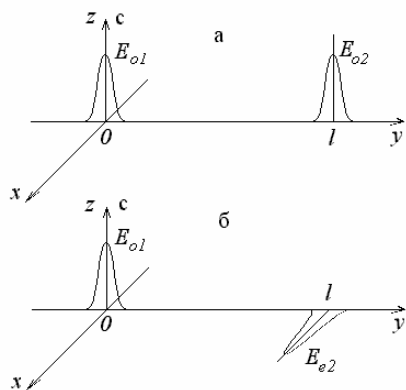


Рис. 1. Две схемы введения импульсов в кристалл.

Для кристаллов высшей категории симметрии рассматриваются различные способы ориентировки волнового вектора  $\mathbf{k}$  возбуждающего излучения относительно кристаллической решетки (вдоль ребра, диагонали грани, диагонали куба). Во всех случаях системы координат выбрана так, что волновой вектор  $\mathbf{k}$  вдоль оси  $y$  и перпендикулярен оси  $z$ . Рассматривается кристалл в форме плоскопараллельной пластинки толщиной  $l$ . Его входная поверхность совмещена с плоскостью  $xz$  и находится в точке  $y=0$ .

Как известно, центры люминесценции в кристаллах могут иметь различную природу и ориентацию. Рассмотрим здесь центры, у которых

квантовые переходы, определяющие поглощение возбуждающего излучения, а также люминесценцию, описываются линейными электродипольными осцилляторами. Направления диполей для поглощения и люминесценции выбираем одинаковыми, что реализуется в большинстве случаев. В качестве примера кристалла высшей категории возьмём кубический кристалл и для этого случая рассмотрим возможные ориентации таких осцилляторов. Эти картины показаны на рис. 2г, где цифрами 1-6 обозначены направления дипольных моментов, допускаемые законом симметрии для таких кристаллов.

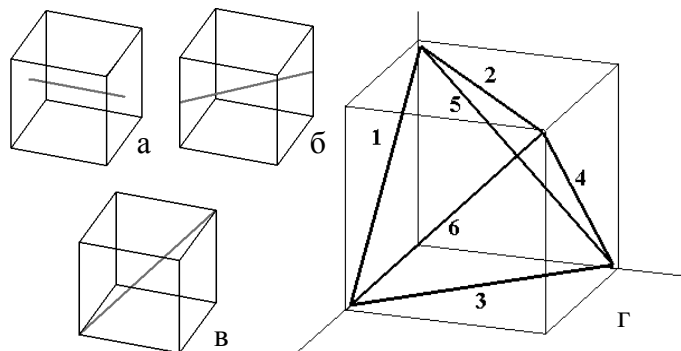


Рис. 2. Рассматриваемые направления волнового вектора относительно кристаллической решетки (а, б, в) и ориентации дипольных моментов (г), индуцированных в центрах люминесценции возбуждающим излучением, для кубического кристалла.

Т.о. будут рассмотрены 6 вариантов условий взаимодействия встречных фемтосекундных импульсов с кристаллическими системами (1-6),

показанных в таблице 1, и определяющих взаимную ориентацию волн (ортогонально, в одной плоскости) и ориентацию волнового вектора  $k$  относительно кристалла.

Таблица 1. Рассмотренные варианты взаимодействия встречных импульсов с кристаллами высшей категории.

	<i>Вдоль ребра</i>	<i>Вдоль диагонали грани</i>	<i>Вдоль диагонали куба</i>
$E_1 \perp E_2$	Вариант 1	Вариант 3	Вариант 5
$E_1 \parallel E_2$	Вариант 2	Вариант 4	Вариант 6

### Парциальные ориентационные восприимчивости центров люминесценции в кристалле

При взаимодействии излучения с центрами электродипольной природы кристалл в световом поле приобретает электрическую поляризацию. Величина и свойства этой поляризации определяются тензорами электрической восприимчивости среды. Для решения поставленной здесь задачи следует использовать не полный тензор восприимчивости всего кристалла, а парциальные тензоры, связанные с отдельными ориентационными группами центров в этом кристалле. Эти тензоры можно представить в виде произведения двух сомножителей  $\chi_{\alpha\beta}^{(i)} = \chi_o a_{\alpha\beta}^{(i)}$ , где  $\chi_o$  – размерный множитель тензора восприимчивости,  $a_{\alpha\beta}^{(i)}$  –

безразмерная матричная часть этого тензора, здесь  $\alpha$  и  $\beta$  – индексы координатных компонент:  $\alpha, \beta = x, y, z$ , индекс  $j$  нумерует отдельные ориентационные группы центров.

Для вариантов 1 и 2 парциальные тензоры имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 a_{\alpha\beta}^{(1)} &= \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(2)} &= \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(3)} &= \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
 a_{\alpha\beta}^{(4)} &= \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(5)} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/2 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(6)} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{1}$$

Для вариантов 3 и 4 парциальные тензоры имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 a_{\alpha\beta}^{(1)} &= \begin{pmatrix} 1/4 & -1/4 & -\sqrt{2}/4 \\ -1/4 & 1/4 & \sqrt{2}/4 \\ -\sqrt{2}/4 & \sqrt{2}/4 & 1/2 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(2)} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
 a_{\alpha\beta}^{(3)} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(4)} &= \begin{pmatrix} 1/4 & -1/4 & \sqrt{2}/4 \\ -1/4 & 1/4 & -\sqrt{2}/4 \\ \sqrt{2}/4 & -\sqrt{2}/4 & 1/2 \end{pmatrix}, \\
 a_{\alpha\beta}^{(5)} &= \begin{pmatrix} 1/4 & 1/4 & -\sqrt{2}/4 \\ 1/4 & 1/4 & -\sqrt{2}/4 \\ -\sqrt{2}/4 & -\sqrt{2}/4 & 1/2 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(6)} &= \begin{pmatrix} 1/4 & 1/4 & \sqrt{2}/4 \\ 1/4 & 1/4 & \sqrt{2}/4 \\ \sqrt{2}/4 & \sqrt{2}/4 & 1/2 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Для вариантов 5 и 6 парциальные тензоры имеют следующий вид:

$$\begin{aligned}
 a_{\alpha\beta}^{(1)} &= \begin{pmatrix} 1/4 & -\sqrt{6}/6 & -\sqrt{3}/12 \\ -\sqrt{6}/6 & 2/3 & \sqrt{2}/6 \\ -\sqrt{3}/12 & \sqrt{2}/4 & 1/12 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(2)} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \\
 a_{\alpha\beta}^{(3)} &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2/3 & \sqrt{2}/3 \\ 0 & \sqrt{2}/3 & 1/3 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(4)} &= \begin{pmatrix} 1/4 & 0 & \sqrt{3}/4 \\ 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{3}/4 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}, \\
 a_{\alpha\beta}^{(5)} &= \begin{pmatrix} 1/4 & 0 & -\sqrt{3}/4 \\ 0 & 0 & 0 \\ -\sqrt{3}/4 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}, & a_{\alpha\beta}^{(6)} &= \begin{pmatrix} 1/4 & \sqrt{6}/6 & \sqrt{3}/12 \\ \sqrt{6}/6 & 2/3 & \sqrt{2}/6 \\ \sqrt{3}/12 & \sqrt{2}/4 & 1/12 \end{pmatrix}.
 \end{aligned} \tag{3}$$

Для расчета пространственной зависимости интенсивности люминесценции  $J(y)$  необходимо прежде всего определить пространственно-временную зависимость для поглощаемой центрами люминесценции мощности возбуждающего излучения  $Q(y,t)$ , а затем -

определить пространственное распределение энергии  $W(y)$ , поглощенной центрами за все время прохождения импульсов через кристалл. Мощность, поглощаемая в единице объема кристалла квантовыми системами, усредненная за период высокочастотных световых колебаний, определяется известным выражением [1]:

$$Q(y, t) = \frac{\omega \varepsilon_0}{2} \sum_{\alpha, \beta} \operatorname{Re} (i \chi_{\alpha\beta} E_{\alpha}^* E_{\beta}) \quad (4)$$

где  $E_{\alpha}$ ,  $E_{\beta}$  – координатные компоненты комплексных амплитуд полного электрического вектора возбуждающего излучения,  $\chi_{\alpha\beta}$  – компоненты полного тензора комплексной линейной электрической восприимчивости центров люминесценции в рассматриваемых переходах,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\omega$  – частота световых колебаний в области спектра квантовых переходов, определяющих поглощение света кристаллом.

Рассмотрим вначале свойства люминесценции при ее возбуждении встречными импульсами, электрические векторы которых компланарны, что соответствует вариантам 1, 3 и 5 условий возбуждения, показанным в табл. 1.

**Возбуждение люминесценции встречными импульсами,  
электрические векторы которых лежат в одной плоскости  
(варианты 1, 3, 5)**

Для описанных выше условий координатные компоненты комплексных амплитуд электрического вектора задаются в следующем виде:

$$\begin{aligned} E_x &= 0, \\ E_y &= 0, \\ E_z &= E_1 G_1(y, t) \exp(-iky) + E_2 G_2(y, t) \exp[ik(y-l)], \end{aligned} \quad (5)$$

где  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $k$ ,  $G_1$  и  $G_2$  – действительные амплитуды, комплексные волновые векторы и огибающие для встречных (индексы 1 и 2) импульсов, соответственно,  $t$  – время.

После подстановки (5) в (4) и соответствующих преобразований, пространственно-временное распределение поглощенной мощности получим в следующем виде:

$$Q(y, t) = -\frac{\omega \varepsilon_0 \chi_{zz}}{2} E^2 \left[ G_1^2(y, t) \exp(2k'' y) + G_2^2(y, t) \exp(2k'' (y-l)) + \right. \\ \left. + 2G_1(y, t)G_2(y, t) \cos(k'(2y-l)) \exp(k'' l) \right], \quad (6)$$

где  $k = k' + ik''$ , а величина  $-2k''$  определяет значение коэффициента поглощения света для обыкновенного луча.

Содержащиеся в кристалле центры делятся на несколько ориентационных групп, допускаемых законами симметрии кристалла



(рис. 2г). Выражение (6) обычно применяют к восприимчивости всей совокупности поглощающих центров  $\chi$ , но, как уже отмечалось, для решения нашей задачи его необходимо применить к парциальным восприимчивостям  $\chi^{(j)}$  отдельных ( $j$ -тых) ориентационных групп.

Для определения зависимости интенсивности люминесценции от расстояния  $y$  необходимо найти пространственную зависимость поглощенной энергии  $W(y)$ . Зависимость  $W(y)$  определится интегрированием выражения (6) за всё время пробегания импульсов через кристалл:

$$W^{(j)}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} Q^{(j)}(y, t) dt. \quad (7) \quad \text{для}$$

вариантов 1, 3 и 5 эта зависимость при гауссовой форме огибающей импульсов будет иметь следующий вид:

$$W^{(j)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_0 \tau}{2} \sqrt{\pi} E^2 \chi_{zz}^{(j)} (\exp(2k'' y) + \exp(-2k''(y-l))) + 2 \cos(k'(2y-l)) \exp\left(-\frac{n^2(l-2y)^2}{c^2 \tau^2}\right) \exp(k'' l), \quad (8)$$

где  $\tau$  – длительность импульса возбуждающего излучения, определенная как расстояние между точками перегиба на крыльях гауссовой огибающей амплитуды поля.

Зная выражение для пространственной зависимости энергии, поглощенной различными ориентационными группами центров, можно найти пространственную зависимость интенсивности люминесценции, испущенной всеми группами центров в направлении наблюдения  $\mathbf{R}$  :

$$J(y) = \frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \sum_{j=1}^p W^{(j)}(y) q^{(j)}, \quad (9)$$

где  $q^{(j)} = 1 - [\cos\beta_R \cos\beta_\mu + \sin\beta_R \sin\beta_\mu \cos(\eta_R - \eta_\mu)]^2$  - весовой множитель для линейных электродипольных центров,  $\eta_\mu$  и  $\eta_R$  – углы между осью  $x$  и проекциями векторов  $\boldsymbol{\mu}$  и  $\mathbf{R}$  на плоскость  $xy$ ,  $\beta_R$  – угол между вектором  $\mathbf{R}$  и осью  $z$ .

Весовые множители центров для вариантов 1 и 2 при условии, что  $\beta_R = \pi/4$ ;  $\eta_R = 0$ , будут равны:

$$q^{(1)} = 1, \quad q^{(2)} = 3/4, \quad q^{(3)} = 3/4, \quad q^{(4)} = 0, \quad q^{(5)} = 3/4, \quad q^{(6)} = 3/4,$$

для вариантов 3 и 4:

$$q^{(1)} = 5/8 + \sqrt{2}/4, \quad q^{(2)} = 1/2, \quad q^{(3)} = 3/4, \quad q^{(4)} = 5/8 - \sqrt{2}/4, \quad q^{(5)} = 5/8 + \sqrt{2}/4, \quad q^{(6)} = 5/8 - \sqrt{2}/4,$$

для вариантов 5 и 6:

$$q^{(1)} = 5/6 + \sqrt{3}/24, \quad q^{(2)} = 1/2, \quad q^{(3)} = 5/6, \quad q^{(4)} = 1/2 - \sqrt{3}/4, \quad q^{(5)} = 1/2 + \sqrt{3}/4, \quad q^{(6)} = 5/6 - \sqrt{3}/24,$$

После подстановки (8) в (9) и соответствующих преобразований, пространственную зависимость интенсивности люминесценции получим в следующем виде:

- для варианта 1:

$$J(y) = -\frac{5}{4} \Lambda \Phi,$$

$$\text{где } \Lambda = \frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \frac{\omega \epsilon_0}{2} \frac{\tau}{2} \sqrt{\pi} E^2 \frac{\chi_0}{6},$$

$$\Phi = \exp(2k'' y) + \exp(-2k'' (y-l)) + 2 \cos(k' (2y-l)) \exp\left(-\frac{n^2 (l-2y)^2}{c^2 \tau^2}\right);$$

- для варианта 3:

$$J(y) = -\frac{5}{4} \Lambda \Phi;$$

- для варианта 5:

$$J(y) = -\frac{7}{6} \Lambda \Phi.$$

Графики зависимостей интенсивности люминесценции для вариантов 1, 3 и 5 представлены на рисунках 3, 4 и 5, соответственно:

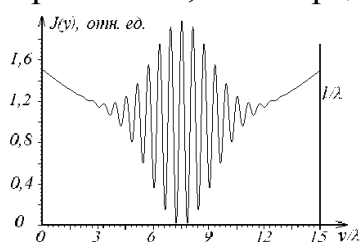


Рис. 3. Пространственная зависимость интенсивности люминесценции для случая ее возбуждения двумя встречными импульсами, волновые векторы которых направлены вдоль ребра, а электрические векторы компланарны, в кубическом кристалле (вариант 1)

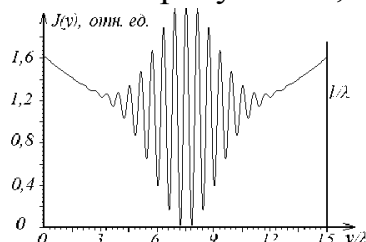


Рис. 4. Пространственная зависимость интенсивности люминесценции для случая ее возбуждения двумя встречными импульсами, волновые векторы которых направлены вдоль диагонали грани, а электрические векторы компланарны, в кубическом кристалле (вариант 3)

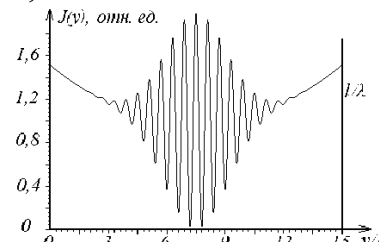


Рис. 5. Пространственная зависимость интенсивности люминесценции для случая ее возбуждения двумя встречными импульсами, волновые векторы которых направлены вдоль диагонали куба, а электрические векторы компланарны, в кубическом кристалле (вариант 5)

**Возбуждение люминесценции встречными фемтосекундными импульсами, электрические векторы которых ортогональны.  
(варианты 2, 4 и 6)**

Для описанных выше условий координатные компоненты комплексных амплитуд электрического вектора задаются в следующем виде:

$$\begin{aligned} E_x &= E_2 G_2(y, t) \exp[ik(y-l)] \quad , \\ E_y &= 0 \quad , \\ E_z &= E_1 G_1(y, t) \exp(-iky) \quad , \end{aligned} \tag{10}$$

После подстановки (10) в (4) и соответствующих преобразований, пространственно-временное распределение поглощенной мощности получим в следующем виде:

$$\begin{aligned} Q(y, t) &= -\frac{\omega \varepsilon_0}{2} E^2 \left( \chi_{xx}'' G_2^2(y, t) \exp(-2k''(y-l)) + \chi_{zz}'' G_1^2(y, t) \exp(2k''y) + \right. \\ &\quad \left. + 2\chi_{xz}'' G_2(y, t) G_1(y, t) \cos(k'(2y-l)) \exp(k''l) \right) \end{aligned} \tag{11}$$

Для вариантов 2, 4 и 6 зависимость поглощенной энергии от расстояния будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} W^{(j)}(y) &= -\frac{\omega \varepsilon_0}{2} \frac{\tau}{2} \sqrt{\pi} E^2 \left( \chi_{xx}^{(j)} \exp(-2k''(y-l)) + \chi_{zz}^{(j)} \exp(2k''y) + \right. \\ &\quad \left. + 2\chi_{xz}^{(j)} \cos(k'(2y-l)) \exp\left(-\frac{n^2(2y-l)^2}{c^2 \tau^2}\right) \exp(k''l) \right) \end{aligned} \tag{12}$$

Тогда пространственная зависимость интенсивности люминесценции от расстояния получится в виде:

- для варианта 2:

$$J(y) = -\Lambda \left( \frac{5}{4} \Phi_{xx} + \frac{5}{4} \Phi_{zz} - \Phi_{xz} \right),$$

где  $\Phi_{xx} = \exp(-2k''(y-l))$ ,

$$\Phi_{xz} = 2 \cos(k'(2y-l)) \exp\left(-\frac{n^2(2y-l)^2}{c^2 \tau^2}\right) \exp(k''l),$$

$$\Phi_{zz} = \exp(2k''y);$$

- для варианта 4:

$$J(y) = -\Lambda \left( \frac{9}{8} \Phi_{xx} + \frac{5}{4} \Phi_{zz} - \Phi_{xz} \right);$$

- для варианта 6:

$$J(y) = -\Lambda \left( \frac{7}{6} \Phi_{xx} + \frac{7}{6} \Phi_{zz} - \frac{19}{48} \Phi_{xz} \right).$$

Графики пространственной зависимости интенсивности люминесценции для вариантов 2, 4 и 6 представлены на рисунках 6, 7 и 8, соответственно.

### Обсуждение результатов

При взаимодействии компланарных встречных импульсов в рассмотренных вариантах 1, 3 и 5 наблюдается пространственная модуляция интенсивности возбуждаемой люминесценции с пространственным периодом равным половине длины волны  $\lambda$  излучения

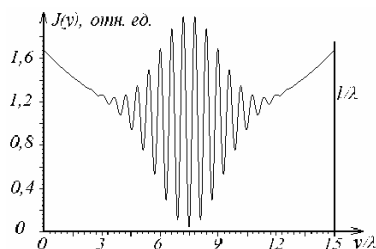


Рис. 6. Пространственная зависимость интенсивности люминесценции для случая ее возбуждения двумя встречными импульсами, волновые векторы которых направлены вдоль ребра, а электрические векторы ортогональны, в кубическом кристалле (вариант 2)

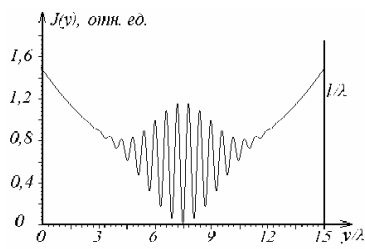


Рис. 7. Пространственная зависимость интенсивности люминесценции для случая ее возбуждения двумя встречными импульсами, волновые векторы которых направлены вдоль диагонали грани, а электрические векторы ортогональны, в кубическом кристалле (вариант 4)

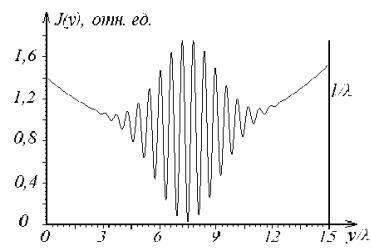


Рис. 8. Пространственная зависимость интенсивности люминесценции для случая ее возбуждения двумя встречными импульсами, волновые векторы которых направлены вдоль диагонали куба, а электрические векторы ортогональны, в кубическом кристалле (вариант 6)

(рис. 3, 4, 5). Эта картина принципиально не отличается для рассмотренных здесь ориентаций волнового вектора. Очевидной причиной модуляции интенсивности люминесценции в этих случаях является образование в кристалле стоячей волны в области пересечения встречных волновых пакетов, вследствие их интерференции. Интерференция имеет место, так как колебания электрических векторов лежат в одной плоскости и все условия для ее возникновения и образования стоячих волн выполняются.

Для вариантов 2, 4 и 6 колебания электрических векторов во встречных волновых пакетах взаимно ортогональны, поэтому интерференция отсутствует. Вместе с тем, при взаимодействии взаимно ортогональных импульсов с кристаллом высшей категории возникает модуляция интенсивности люминесценции с характеристиками близкими к характеристикам модуляции, обусловленной стоячими волнами. Т.е., при отсутствии интерференции и без возникновения стоячих волн, мы наблюдаем модуляцию интенсивности люминесценции, возбуждаемой встречными импульсами, но только в особой среде, для которой отличны от нуля недиагональные компоненты парциальных тензоров электрической восприимчивости центров люминесценции в системе координат, построенной на главных осях тензора диэлектрической проницаемости кристалла.

Плавные изменения интенсивности люминесценции, наблюдающиеся наряду с мелкомасштабными осцилляциями на рис. 3-8, обусловлены затуханием возбуждающего излучения при его распространении в кристалле и, следовательно, имеют масштаб величины порядка  $1/|2k''|$ , который может изменяться в широких пределах.

### Заключение

Использованная при расчетах в данной работе простая модель взаимодействия встречных фемтосекундных импульсов с кристаллами высшей категории симметрии, как и в случае кристаллов средней категории [2], выявляет три различных механизма пространственной селективности при возбуждении люминесценции. Во-первых, это – селективность, связанная с обычным бугеровским затуханием возбуждающего излучения, которое изменяется в широких пределах изменением коэффициента поглощения света и привязано к входным поверхностям кристалла. Затем следует пространственная селективность, обусловленная формированием стоячей волны при интерференции в области перекрытия двух встречных импульсов. Она имеет два характерных масштаба. Первый, мелкий, масштаб имеет порядок половины длины волны возбуждающего излучения, он определяется периодом образовавшейся стоячей волны. Вторым масштаб – это размер области перекрытия встречных импульсов, он определяется шириной огибающей глубины модуляции интенсивности люминесценции, порядок величины этого масштаба -  $ст$ . Третий, новый, механизм пространственно-селективного возбуждения люминесценции реализуется в условиях отсутствия интерференции встречных импульсов, возбуждающих люминесценцию, и без образования стоячих волн. Как и второй он характеризуется двумя масштабами: порядка половины длины волны,  $\lambda/2$ , и порядка  $ст$ . Этот механизм реализуется за счет поглощения света на недиагональных компонентах парциальных тензоров линейной восприимчивости, связанной с ориентационными группами центров люминесценции, записанных в системе координат, построенной на главных осях тензора диэлектрической проницаемости кристалла. Такой механизм может быть реализован только для соответствующих квантовых систем, обладающих подобными парциальными тензорами восприимчивости.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 01-02-17690а) и программы "Университеты России" (грант № 015.01.01.09).*

#### *Литература:*

1. Ярив А. Введение в оптическую электронику. Пер. с англ. М., Высшая школа, 1983, 398 с.
2. 1<sup>st</sup> International congress on radiation physics, high current electronics, and modification of materials. Proceedings. Vol. 1, pp.216-220.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНАВЕДЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ LiF МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

С.С. Колесников, В.М. Калихман, Л.И. Щепина

*Иркутский госуниверситет. 664003 г. Иркутск, бульвар Гагарина 20*

*Исследования радиационных дефектов в ЦГК осуществляют различными методами, однако очень редко для этих целей используют метод рентгеноструктурного анализа. Ранее нами была предпринята попытка привлечь этот метод в совокупности с методами оптической спектроскопии для исследования природы  $R_N$ - центров (550 нм) в кристаллах фтористого лития. В настоящей работе проведена интерпретация полос поглощения с максимумами 385 и 506 нм, которые наводятся в спектрах гамма-облученных кристаллов фтористого лития после оптического воздействия (обесцвечивание интегральным светом ксеноновых ламп в квантроне лазера Квант-17), методами оптической спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Последним методом оценивались размеры элементарной ячейки, внутренние напряжения, которые возникают в кристаллической решетке при различных воздействиях, а также рассчитывались электронные плотности узлов решетки. Анализ экспериментальных данных показал образование избыточной концентрации анионных вакансий в образцах с фотонаведенными дефектами, отвечающими за полосу поглощения 506 нм.*

После оптического воздействия (обесцвечивание интегральным светом ксеноновых ламп) в спектрах поглощения  $\gamma$ - облученных кристаллов LiF-Me<sub>2</sub>O,OH наводится полоса с максимумом  $\lambda=506$  нм и полушириной  $1130 \text{ см}^{-1}$  при  $T=78 \text{ К}$ . Задача настоящей работы состоит в изучении условий образования данных дефектов, механизмов их создания с целью установления возможной их природы. Ранее в этой области спектра в  $\gamma$ -облученных и отожженных кристаллах наблюдали  $F_5$ -центры [1]. Чем нас не устраивает данная модель? Во-первых, в процессе оптического воздействия наряду с ионизацией центров окраски (ЦО), имеет место взаимодействие с Н-центрами (междоузельными атомами галоида). При этом понижается степень агрегации ЦО, кристалл обесцвечивается. Было бы удивительным предположить, что исключением являются  $F_5$ -центры. Во-вторых, как будет показано ниже, эти дефекты заряжены (они эффективно взаимодействуют с электронами F-центров).

Линейный характер накопления исследуемых дефектов от дозы  $\gamma$ -облучения до  $10^8$  Р свидетельствует о собственной природе дефектов кристаллической решетки (т.к. примесные дефекты насыщаются уже на первой стадии облучения, при дозе  $10^7$  Р). Эффективность накопления дефектов от количества импульсов воздействия интегральным светом ксеноновых ламп, выходит на насыщение уже при 200 импульсов. Это может быть вызвано тем, что кристалл в процессе обработки нагревается и имеет место повышение температуры больше  $200^\circ\text{C}$ . То есть происходит как образование, так и разрушение наведенных дефектов. Действительно, изохронный отжиг  $\gamma$ -облученных кристаллов в интервале температур  $20$ - $250^\circ\text{C}$  позволил установить эффективную температуру ( $T=200^\circ\text{C}$ ) создания  $506$ -нм- центров, а также обнаружить преобразование  $F_3^+$  центров в  $506$  нм -центры. Необходимо подчеркнуть, что высокая концентрация дефектов наводится только в кристаллах с преимущественным содержанием  $F_3^+$ -центров. Сравнивая образование исследуемых центров в  $\gamma$ -облученных и оптически обесцвеченных образцах, было обнаружено, что при равных условиях (доза  $\gamma$ -облучения, температура воздействия) эффективность создания дефектов выше (в 1,67 раз) в образцах подвергнутых воздействию интегрального света ксеноновых ламп. Это может быть обусловлено тем, что в момент оптического воздействия электрон  $F_3^+$ - центра находится в возбужденном состоянии [2] и участвует в оптических преобразованиях центров окраски.

Оптическое обесцвечивание F-светом (4-ая гармоника ИАГ-Nd лазера,  $\lambda=266$  нм) при низкой температуре (78 К) приводит к разрушению полосы поглощения с  $\lambda=506$  нм, наряду с F- полосой ( $\lambda=250$  нм), к росту M полосы поглощения и концентрации дефектов, обуславливающих поглощение с  $\lambda=385$  нм (рис.1). При возбуждении в M полосу было зарегистрировано красное свечение с  $\lambda_m=650$  нм, характерное для  $F_2$ -центров. При возбуждении в полосу 385 нм люминесценция не наблюдалась. Из анализа кривых следует, что имеет место преобразование центров  $506$  нм  $\rightarrow$  центры  $385$  нм. Прирост  $F_2$ -центров может быть обусловлен, как захватом электронов

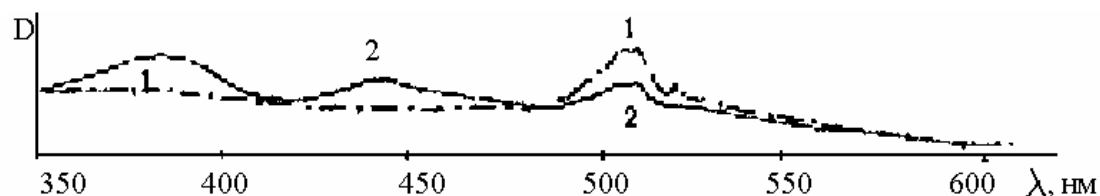


Рис.1. Спектры поглощения кристалла  $\text{LiF-Me}_2\text{O,OH}$  ( $D=5 \times 10^7$  Р) с наведенными  $506$ -нм центрами: 1-до; 2- после оптического обесцвечивания 4-ой гармоникой ИАГ-Nd лазера при  $T=78$  К ( $n=10^4$  импульсов, толщина кристалла  $300$  мкм).

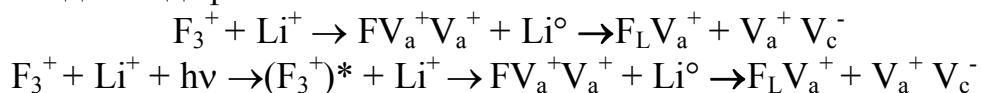
$F_2^+$ -центрами, так и взаимодействием анионных вакансий с  $F'$ . Однако не наблюдается изменения оптической плотности в области поглощения  $F_2^+$ -центров (600-640 нм). Последняя реакция ( $F'+V_a^+ \rightarrow F_2$ ) также исключается, так как, во-первых, оптическое обесцвечивание осуществлялось при низкой температуре, во-вторых, не происходит уменьшения полосы поглощения с  $\lambda=385$  нм, которая была проинтерпретирована как  $F'$  [3]. Вероятно, появление  $F_2$ -центров связано с распадом  $F_4$ -центров (НФЛ которых 523,4 и 512,5 нм зарегистрированы в спектре поглощения [4]). Однако концентрация этих дефектов незначительна и не может повлиять на преобразование центров 506 нм  $\rightarrow$  385 нм. Следовательно, мы можем утверждать, что электроны F-центров взаимодействуют с положительно заряженными дефектами, обуславливающими поглощение 506 нм.

Зная природу дефектов (385нм), мы сможем проинтерпретировать и исследуемую полосу поглощения. Что же известно, относительно поглощения в области 385 нм в кристаллах фтористого лития? Во-первых, в этой области, как уже упоминалось выше, могут поглощать  $F'$ -центры [3]. Данные дефекты нестабильны, так как имеют избыточный отрицательный заряд, и будут взаимодействовать с положительно заряженными дефектами. Наблюдаемые нами центры - стабильные (полоса поглощения не изменяется при хранении образцов). Полоса поглощения с  $\lambda=385$  нм может быть обусловлена  $F_3^+$ -подобными центрами [5]. При возбуждении этих дефектов наблюдается свечение с  $\lambda=490$  нм. При возбуждении светом в наблюдаемую нами полосу поглощения свечение не было зарегистрировано ни в синей, ни в красной области спектра. Следовательно, наблюдаемые нами дефекты ближе по своим свойствам к квазиметаллическим центрам ( $W_k^2$ ), которые были подробно изучены в облученных нейтронами ( $10^{16}$ - $10^{18}$  н/см<sup>2</sup>) кристаллах фтористого лития [6]. Из этих центров в ходе дальнейшего отжига формируются атомарные дефекты с полосой поглощения 275 нм ( $F_L$ -центры, где  $F_L$ -  $Li^\circ$  в F-центре [7]).

Суммируем приведенные выше экспериментальные результаты и проведем их анализ.

Исследуемые 506нм — центры являются собственными дефектами кристаллической решетки.

Полоса поглощения 506 нм наводится в результате термических или оптических преобразований  $F_3^+$ - центров. Ранее мы наблюдали преобразование R-центров в  $F_L F_2^+$  [8]. Аналогично, мы можем предположить, что под действием света и температуры возможно смещение электронной плотности  $F_3^+$ -центра на ближайший катион лития, с образованием атома лития, который размещается в одном из F-центров исходного дефекта:





Образование избыточной концентрации вакансий в образцах с фотонаведенными дефектами можно обнаружить методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН 2.0 с излучением  $\text{Cu } K_{\alpha 1, \alpha 2}$  на поликристаллических образцах. Этот метод имеет ряд преимуществ: - меньшие затраты времени при получении полного дифракционного спектра, что не маловажно для чувствительных к ионизирующему излучению кристаллов; - возможность сравнения экспериментальных данных, полученных в разное время по абсолютным величинам (для монокристалла необходимо учитывать такие факторы, как размеры образца, качество его поверхности, ориентацию образца, что трудно сохранить неизменными от измерения к измерению) [9]. Профили полученных дифракционных линий аппроксимировались функцией pseudo-voigt [9,10], что позволяло разделить  $K_{\alpha 1, \alpha 2}$  дублет и для расчетов использовать только  $K_{\alpha 1}$ - линии. По экспериментальным данным рассчитывались распределения электронной плотности  $\rho(x,00)$  и вычислялись уширения рефлексов  $\beta(hkl)$ .

Ширина дифракционной линии в общем случае обусловлена инструментальным уширением, и совместным влиянием размеров кристаллитов образца и микронапряжений в этих кристаллитах [10-12]. На данном этапе работы мы делаем следующее допущение: вклады инструментального уширения и размеров кристаллитов в ширину линии одинаковы для всех образцов. Это связано с тем, что съемка проводилась в одинаковых условиях, а образцы приготавливались по одной методике и просеивались через одинаковые сита. Тогда мы можем утверждать, что изменение уширений дифракционных линий обусловлено только внутренними напряжениями.

Величины максимумов электронной плотности  $\rho(x,00)$ , соответствующих катионным и анионным узлам решетки зависят от состава кристалла, его характеристической температуры и статистических смещений атомов из положений равновесия [12]. Увеличение внутренних напряжений уменьшает величину электронной плотности, так как чем больше средний квадрат полного смещения атома из положения равновесия, тем больше будут ослабляться линии интерференции, а значит при Фурье-синтезе мы получим меньшие значения  $\rho(x,00)$ . Уменьшение электронной плотности наблюдается и при увеличении концентрации вакансий. С другой стороны, появление избыточной концентрации вакансий может снять внутренние напряжения в кристалле, что приведет к увеличению  $\rho(x,00)$ . Рост электронной плотности наблюдается также при увеличении характеристической температуры Дебая, что необходимо

учитывать при рассмотрении процессов радиационного образования дефектов.

На рис.2. представлены диаграммы изменения относительного

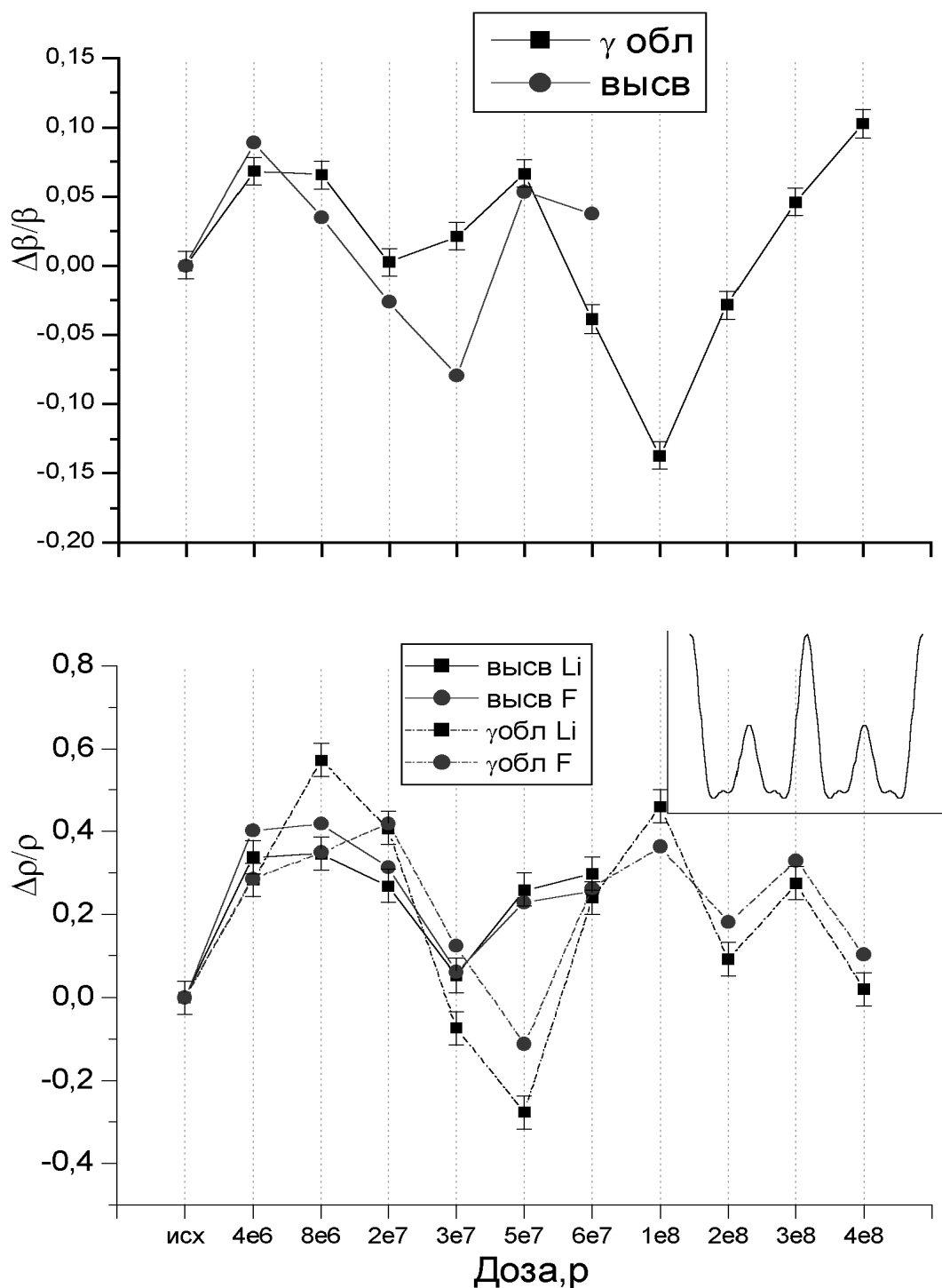


Рис.2. Диаграммы изменения относительного уширения ( $\beta$ ) рефлексов (422) и изменений электронной плотности  $\rho(x,00)$  в гамма облученных и оптически обесцвеченных образцах от дозы  $\gamma$ -облучения ( $D$ ).

уширения ( $\beta$ ) рефлексов и изменений электронной плотности  $\rho(x,00)$  в гамма облученных и оптически обесцвеченных образцах от дозы  $\gamma$ -облучения ( $D$ ). Для выяснения структурных изменений, происходящих при оптическом обесцвечивании, необходимо провести сравнение характеристик  $\gamma$ -облученных и обесцвеченных образцов. До дозы  $4 \times 10^6$  P наблюдается одновременное увеличение уширений и электронной плотности для обоих образцов. На первой стадии облучения (до дозы  $4 \times 10^6$  P) работает примесь: имеет место радиолит гидроксильных ионов с образованием междоузельных атомов и ионов водорода. Появление в решетке кристалла междоузельных дефектов сопровождается увеличением характеристической температуры ( $\theta$ ) и внутренних напряжений. Необходимо отметить, что влияние  $\theta$  на величину электронной плотности проявляется сильнее воздействия внутренних напряжений. При увеличении дозы  $\gamma$ -облучения ( $D > 4 \times 10^6$  P) наблюдается уменьшение  $\rho(x,00)$  и  $\beta$  (до дозы  $2 \times 10^7$  P), что является отражением процесса радиационной генерации вакансий. Дальнейшее увеличение дозы облучения приводит к таким микроструктурным изменениям решетки кристалла, которые проявляются в антибатном поведении электронной плотности и уширения (если имеет место уменьшение  $\beta$ , то в данном интервале доз наблюдается рост величины  $\rho(x,00)$ , и наоборот). То есть в этом случае изменение внутренних напряжений в решетке кристалла оказывает большее влияние на изменение величины электронной плотности.

При оптическом обесцвечивании восстанавливаются регулярные узлы решетки, что должно было бы привести к увеличению электронной плотности. Однако в оптически обесцвеченных образцах до дозы  $3 \times 10^7$  P наблюдается постепенное уменьшение  $\rho(x,00)$  и  $\beta$ . Уменьшение относительного уширения рефлексов рентгеновского спектра (рис.2), после интегрального воздействия излучения ксеноновых ламп свидетельствует о снятии локальных напряжений в кристаллической решетке, за счет появления вакансий при наведении центров 506 нм. Уменьшение наблюдается при дозах  $D > 4 \times 10^6$  P, когда создается достаточная концентрация фотонаведенных дефектов. При  $D > 3 \times 10^7$  P наблюдается увеличение  $\beta$  и  $\rho$ , что, по видимому, связано с проявлением новых дефектов, природа которых пока не установлена и требует проведения дополнительных исследований.

Исследуемые дефекты (506 нм) имеют положительный заряд, так как взаимодействуют с электронами F-центров и легко разрушаются в процессе отжига при  $T > 200^\circ\text{C}$ . В результате оптического обесцвечивания F-светом рождаются квазиметаллические центры с полосой поглощения 385 нм ( $F_L F$ -центры):  $F_L V_a^+ + e \rightarrow F_L F$ . Таким образом, в результате проведенных исследований установлена природа дефектов и предложены

механизмы их образования, проведена интерпретация полос поглощения 385 нм ( $F_L F$ -центры) и 506 нм ( $F_L V_a^+$ ).

*Литература:*

1. Шуралева Е. И, Ивахненко П. С., Костенко С. С. и др.// Тез. докл. 5 Всесоюз. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига-Саласпилс. 1983- С.275.
2. Басиев Т. Т., Ермаков И. В, Пухов К. К. // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1373.
3. Дорохов С. В. Возбуждение центров окраски кристаллов LiF и MgF<sub>2</sub> в интенсивных радиационных и оптических полях.-Автореф. дис...к.ф.-м.н. Иркутск. 1999. 20с.
4. Hughes A. E., Runciman W. A. // Proc. Phys. Soc. 1965. V.86. N 6. P.615.
5. Базылев А. Г., Калинов В. С., Михнов С. А. // ЖПС. 1992. Т.57. №5-6. С.504.
6. Ворожейкина Л. Ф. Радиационно-термические нарушения в кристаллах KCl и LiF. -Автореф. дис. ...к.ф.-м.н. Иркутск. 1971. 22с.
7. Лобанов Б. Д., Костюков В. М., Максимова Н. Т. и др.// ФТТ. 1995. Т. 37. № 9. С.2545.
8. Щепина Л. И., Колесников С. С., Калихман В. М., Теряева И. В. //Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. № 2. С.260.
9. Langford J.I., Louër D. // Rep. Prog. Phys. 1996. V.59. P.131-234.
10. Wertheim G.K., Bulter M.A., West K.W., Buchaman D.N.E. // Rev. Sci. Instrum. 1974. V.11. P.1369-71.
11. Уманский Я.С. Рентгенография металлов. М., Metallurgia, 1967, 236 с.
12. Кривоглаз М.А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М., Наука, 1967, 336 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ  
ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.М. Лисицын, А.Н. Яковлев

*Томский политехнический университет,  
634034, Томск, пр.Ленина, 30,  
lisitsyn@list.epd.tpu.edu.ru*

С помощью компьютерного моделирования исследовалась кинетика пространственного разделения компонентов пар путем миграции подвижного компонента в поле неподвижного.

Расчеты кинетики процесса разделения дефектов выполнены для различных параметров потенциала взаимодействия компонентов пар дефектов и различных стартовых условий размещения этих компонентов с использованием метода Монте-Карло и физической модели, предложенной в [1]. Рассматривались два типа дефектов: нейтральные френкелевские  $F$ - $H$  пары дефектов, способные аннигилировать друг с другом и комплексные дефекты не способные рекомбинировать. Проведён анализ полученных кинетических зависимостей с целью выявления факторов, определяющих процесс разделения компонентов от взаимного начального распределения.

В случае аннигилирующих дефектов рассчитывалось движение подвижного компонента пары –  $H$  – центра, в поле неподвижного –  $F$  – центра. В расчетах задавалось исходное положение  $H$ -центра в одном из ближайших к  $F$ -центру узлов анионной подрешетки. Затем с помощью метода Монте-Карло [2] рассчитывались вероятности перехода  $H$ -центра из заданного в любое возможное для его размещения состояние в результате серии последовательных термоактивированных скачков. Влияние неподвижного дефекта на движение подвижного представлялось суперпозицией периодического потенциала кристаллической решётки и потенциала взаимодействия вида:  $E(r) = -a \cdot \exp(-b \cdot r)$  [3]. Попадание  $H$ -центра в нулевое состояние в модели означало его аннигиляцию с  $F$ -центром и исчезновение. В том случае, когда  $H$ -центр оказывался за пределами 12-ой сферы его возможных размещений вокруг  $F$ -центра, считалось, что  $H$ -центр преобразуется в устойчивый при условиях испытаний центр и не может аннигилировать в дальнейшем. Рассчитывалась вероятность того, что  $H$ -центр сохранится к заданному времени его миграции. Сохранившимся считался любой  $H$ -центр, вне зависимости от места его размещения. Разделенными считались все  $H$ -центры, покинувшие 12 сфер к заданному моменту времени.

В случае не аннигилирующих пар дефектов методика расчета принималась подобной описанной в [1]. В качестве взаимодействующих

дефектов рассматривались пары структурных дефектов, подвижный компонент которых мигрировал по объему кристалла путем перескоков по узлам анионной подрешетки. Неподвижный дефект помещался в начало координат, рассматривалось движение второго компонента. Подвижному компоненту запрещалось движение в центр системы координат, где находится второй компонент, с которым невозможна аннигиляция (например, ион замещения). Запрет для скачка подвижного дефекта в сторону неподвижного из соседнего узла задавался введением большого барьера, который подвижный дефект преодолеть не мог. Этот непреодолимый барьер, запрещающий перескок подвижного дефекта из первой координационной сферы в начало координат, накладывался на потенциал взаимодействия [4]. Разделенными считались комплексные дефекты, подвижный компонент которых покинул первые 3 сферы к заданному моменту времени. Существование подвижного компонента пары в пределах первых трех ближайших сфер принималось как существование неразделенного комплекса.

Компьютерное моделирование позволило рассчитать кинетические зависимости релаксации взаимодействующих аннигилирующих и не аннигилирующих пар дефектов с параметрами притягивающего потенциала взаимодействия:  $a=0,2$ ;  $b=2,0$ ;  $E_a=0,04\text{эВ}$ ,  $T=100\text{К}$ . Кинетики рассчитаны для случаев: а) подвижный дефект стартует из первой сферы; б) подвижный дефект стартует из второй сферы; в) подвижный дефект стартует из третьей сферы. Зависимость от времени вероятности обнаружения подвижного компонента в соответствующей области сфер означает изменение количества подвижных компонентов пары в этой

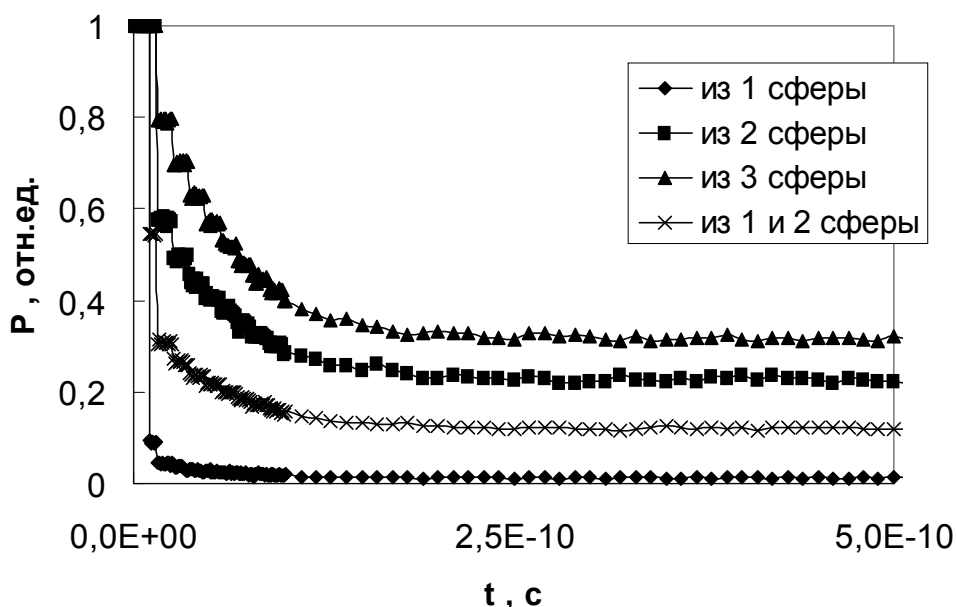


Рис.1 Кинетики разделения взаимодействующих  $F-H$  пар в зависимости от начального расположения подвижного компонента пары, указанного в легенде.

области со временем.

На рис.1 изображены зависимости кинетики релаксации  $F$ - $H$ -пар дефектов в кристалле с гранецентрированной решеткой, которые отличаются начальными условиями пространственного размещения подвижного дефекта  $H$  относительно неподвижного  $F$ .

Как следует из представленных результатов расчета, кинетика аннигиляции представляется в виде трех явно выделяющихся участков. На первом участке наблюдается резкий спад, обусловленный первым скачком (или первыми 2...3 скачками) подвижного компонента. Величина аннигиляции на первом участке очень сильно зависит от исходного распределения компонентов пар. В том случае, когда компоненты пары находились в соседних узлах в исходном состоянии, уже в первом скачке при заданных параметрах потенциала взаимодействия, 90% пар аннигилирует. В случае, когда подвижный компонент пары устанавливался распределенным равновероятно по первым двум ближайшим сферам относительно  $F$ -центра, в результате первых двух скачков успевало аннигилировать 70% пар. При старте из 2 или из 3 сфер в первые 2...3 скачка аннигилирует 40% и 20% пар, соответственно. Этот участок кинетики несет информацию о функции начального распределения компонентов пар дефектов. Однако для восстановления вида функции начального взаимного распределения компонентов пар необходимы четкие доказательства того, что измеряемый процесс аннигиляции происходит действительно за время, не превышающее необходимое для совершения 2...3 скачков.

Вторая стадия аннигиляции имеет почти экспоненциальный характер. Кинетические кривые аннигиляции пар на этой стадии несколько отличаются, но не очень заметно, при изменении стартового состояния. Это означает, что вид кинетики аннигиляции в этой области слабо информативен для решения обратной задачи, восстановления вида функции начального распределения компонентов взаимодействующих пар дефектов.

На третьей стадии кинетика имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс, это означает, что процесс аннигиляции на этой стадии уже завершился.

Для реальных процессов релаксации дефектности не бывает случаев, когда дефекты сгруппированы только в первой сфере или во второй, или в третьей. Обычно начальное состояние соответствует распределению компонентов сразу в нескольких координационных сферах. Поэтому следует ожидать, что в реальной ситуации кинетика аннигиляции должна быть комбинацией кривых представленных на рис.1. Очевидно, из вида второй и третьей стадии кинетики невозможно восстановить начальное распределение компонентов пар.

Для выявления факторов, определяющих релаксацию не аннигилирующих дефектов, нами были выполнены расчеты разделения компонентов взаимодействующих дефектов (не способных аннигилировать) при одинаковых значениях потенциала взаимодействия

$E_a=0,04$ ,  $a=0,2$ ,  $b=2,0$ . Весь выделенный объем кристалла из 12 координационных сфер был разбит на три области: с 1 по 3 сферу - первая область сфер, с 4 по 8 - вторая, с 9 по 12 - третья. Затем по этим группам рассчитывались кинетики разделения пар дефектов, изображенные на рис.2, в зависимости от начального положения компонентов пары. Подвижный компонент начинал термоактивированное движение из первой координационной сферы (рис.2а), из второй сферы (рис.2б) и из третьей сферы (рис.2в).

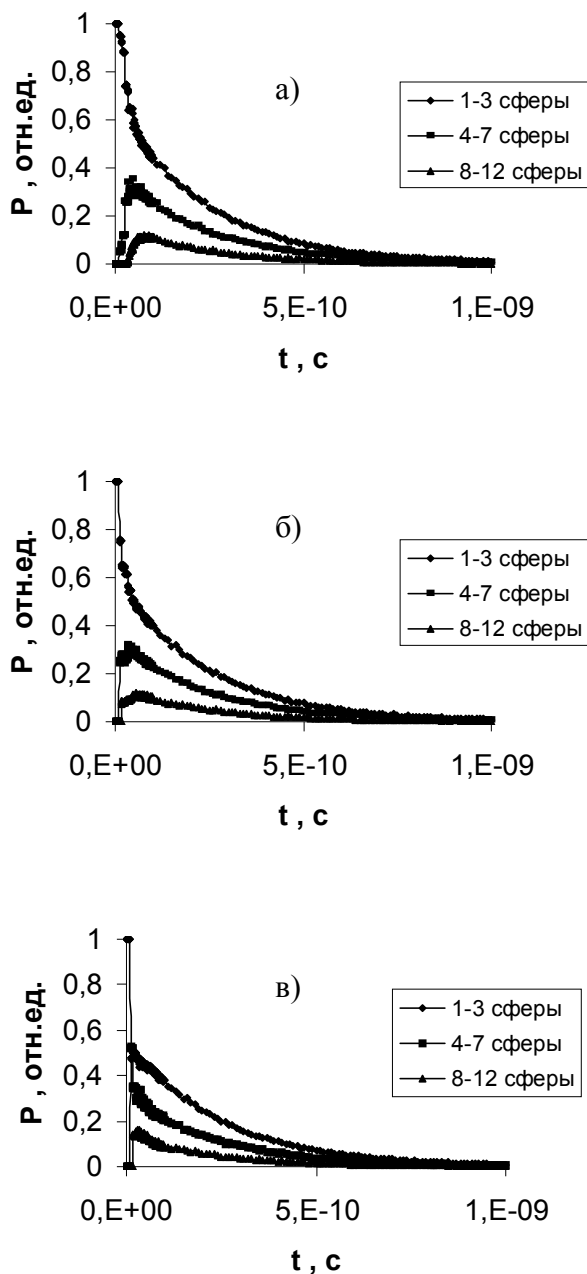


Рис.2 Кинетики релаксации пар взаимодействующих дефектов по группам координационных сфер в зависимости от начального взаимного расположения компонентов при одинаковых значениях потенциала взаимодействия  $E_a=0,04$ ,  $a=0,2$ ,  $b=2,0$ ; а) подвижный дефект стартует из первой сферы; б) подвижный дефект стартует из второй сферы; в) подвижный дефект стартует из третьей сферы.

Как видно из представленных на рис.2 кинетических кривых релаксации в зависимости от области и от стартового состояния имеются явные отличия, по которым можно идентифицировать начальное положение компонентов и скорости разделения. Количество подвижных компонентов пар, расположенных в ближайших трех сферах, в которых компоненты пары считаются неразделенными, уменьшается со временем. Чем дальше находится в стартовом состоянии подвижный компонент относительно



неподвижного, тем скорее происходит процесс разделения. В том случае, когда подвижный компонент в исходном состоянии находился в первой сфере, уже в результате единственного скачка он мог оказаться за пределами первых сфер, то есть оказаться в состояниях разделенных пар. Количество подвижных компонентов пары во второй и в третьей областях со временем растет, достигает максимума и уменьшается. Из представленных результатов на рис.2 видно, что чувствительным к положению стартового состояния является нарастание компонентов в соответствующих областях.

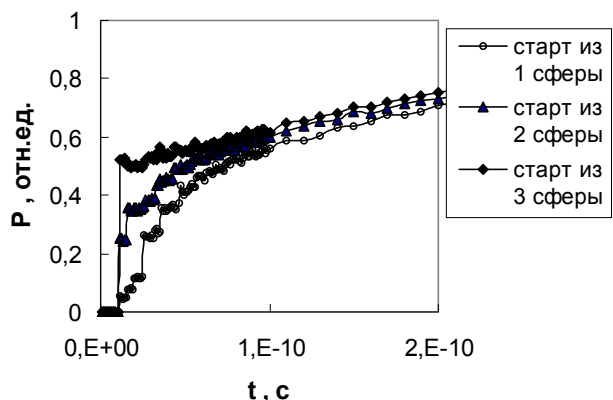


Рис.3 Кинетики разделения пар взаимодействующих дефектов в зависимости от начального взаимного расположения подвижного компонента пары указанного в легенде.

пределами трех первых сфер от времени для разных стартовых состояний. Расчет количества дефектов осуществляется следующим образом. Все дефекты, которые оказались в области от 1 до 3 сфер, вне зависимости от их стартового состояния, считались состоящими в комплексе с неподвижным. Рассчитывалась вероятность обнаружения подвижного компонента пар в области от 4 и далее, включая все сферы дальше 12-ой. Как следует из представленных на рис.3 результатов, кинетические кривые роста числа дефектов в сферах вне области стартовых состояний, то есть разделенных, зависят от стартового состояния. Кривая релаксации имеет выраженный первый, начальный участок и удовлетворительно описываемый экспоненциальной функцией второй участок. Очень сильно зависит от стартового состояния процесса разделения первый участок. Он является очень информативным для восстановления вида функции начального взаимного распределения компонентов пары. Однако для этого нужно быть уверенным в том, что кинетика релаксации действительно описывает только процесс, включающий 2...3 скачка. Последующий процесс релаксации мало чувствителен к исходному состоянию взаимного распределения компонентов в комплексе.

На практике начальное взаимное распределение компонентов пар является сложным. Существует несколько вариантов их взаимного

Со временем во всех областях сфер наблюдается спад концентрации находящихся там компонентов подвижных пар. Сопоставление кинетических кривых спада концентрации находящихся в соответствующих областях подвижных компонентов пар показывает, что кривые спада мало чувствительны к стартовому состоянию процесса.

На рис.3 представлена расчетная зависимость количества подвижных дефектов в области за

распределения, различно соотношение в их распределении по сферам. Поэтому очевидно, что релаксация на втором участке является малоинформативной, слабочувствительной к стартовому состоянию. Из ее вида невозможно восстановить начальное взаимное распределение разделяющихся пар.

В реальной ситуации разделения компонентов пар как аннигилирующих, так и неаннигилирующих может быть найдено стартовое состояние разделяющихся пар только из анализа кинетики в течении первых 1...3 скачков. Но этот процесс экспериментально выделить не возможно. Из кинетики релаксации, наблюдаемой экспериментально из всех пар можно выделить только пары, находящиеся в поле взаимодействия, но не их взаимное распределение.

#### *Литература:*

1. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Яковлев В.Ю. Эволюция первичной радиационной дефектности в ионных кристаллах. //Изв.вузов. Физика. - 1996. -№11. -с.5-29.
2. Соболев И.М. Численные методы Монте-Карло. Наука. М. - 1973.- 312 с.
3. Лисицын В.М. Образование и эволюция первичной дефектности в ионных кристаллах. //Изв. ТПУ. -2000. –т.303.-вып.2. -с.7-25.
4. Лисицын В.М., Яковлев А.Н. О миграции подвижного дефекта в поле неподвижного. // Труды первого всероссийского симпозиума "Твердотельные детекторы ионизирующих излучений" .- Екатеринбург.- 1998.-с. 93-99.

СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ ХРОМА В КРИСТАЛЛЕ  $\text{KTiOPO}_4$ Е.В. Пестряков<sup>1</sup>, В.А. Маслов<sup>2</sup>, В.В. Петров<sup>1</sup>, А.Г. Волков<sup>1</sup><sup>1</sup>*Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск*<sup>2</sup>*Институт общей физики РАН, Москва**E-mail: pefvic@laser.nsc.ru; тел.: (383-2)-344836***Введение**

В последнее время внимание специалистов в области лазерной физики привлекает идея объединения в одном элементе свойств активной среды и нелинейного преобразователя частоты. Определенные надежды на успешное решение этой задачи связаны с синтезом новых ацентричных нелинейных кристаллов. Недавно на кристаллах оксобората кальция гадолиния и кальция иттрия  $\text{LnCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$  ( $\text{Ln} = \text{Ga}$  или  $\text{Y}$ ), активированных f-ионами ( $\text{Nd}$ ,  $\text{Yb}$ ), была получена генерация вынужденного излучения с одновременным эффективным преобразованием частоты во вторую гармонику [1,2]. Продолжаются исследования известных нелинейных кристаллов  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  и других, допированных аналогичными ионами [3-6]. Список активированных кристаллов и ионов, с которыми ведутся работы по синтезу и росту, а также изучению лазерных и нелинейно-оптических свойств, непрерывно расширяется [7,8].

В данной работе исследуется возможность получения генерации вынужденного излучения на ионах с d конфигурацией электронной оболочки в ацентричном нелинейном кристалле. Следует отметить, что получение стимулированного излучения на ионах этого типа гораздо сложнее, так как у d-ионов верхняя оболочка не прикрыта, как у f-ионов, другими электронными оболочками, и ее свойства очень сильно зависят от вида окружения примесного центра в кристалле [9,10]. В качестве объекта исследований выбран широко известный нелинейный кристалл титанил фосфата калия (КТР) –  $\text{KTiOPO}_4$ , активированный ионами хрома.

Спектроскопические свойства ионов хрома изучались в достаточно большом числе кристаллических матриц [9-12]. Эти исследования показали, что если ион находится в сильном октаэдрическом кристаллическом поле ( $Dq/B > 2.3$ ) в трехвалентном состоянии, то его люминесценция состоит из R-линии (запрещенный по спину переход  ${}^2E - {}^4A_2$ ) и электронно-колебательной полосы излучения (переход  ${}^4T_2 - {}^4A_2$ ). Соотношение интенсивностей между ними зависит от температуры –  $T$  и величины энергетического зазора -  $\Delta E$  между состояниями  ${}^4T_2$  и  ${}^2E$ , причем нижним возбужденным состоянием в сильном поле является -  ${}^2E$ . В слабом

кристаллическом поле ( $Dq/B < 2.3$ ) люминесценция представляет собой широкую электронно-колебательную полосу, параметры которой определяются параметрами перехода между самым нижним возбужденным состоянием  ${}^4T_2$  и основным  ${}^4A_2$ . Именно этот переход является предметом многочисленных исследований, так как позволяет в твердотельных лазерах получать широкие полосы усиления. Исчезновение R-линии излучения, в соответствии с диаграммой Танабе-Сугано [13], происходит из-за понижения энергетического положения  ${}^4T_2$  уровня при  $Dq/B < 2.3$ .  ${}^4T_2$ -уровень оказывается ниже  ${}^2E$  и R-линия практически исчезает из спектра люминесценции. В этом случае диаграмма энергетических уровней иона в модели конфигурационных кривых становится предельно простой, рис.1, что позволяет легко выявить основные закономерности процесса люминесценции [14].

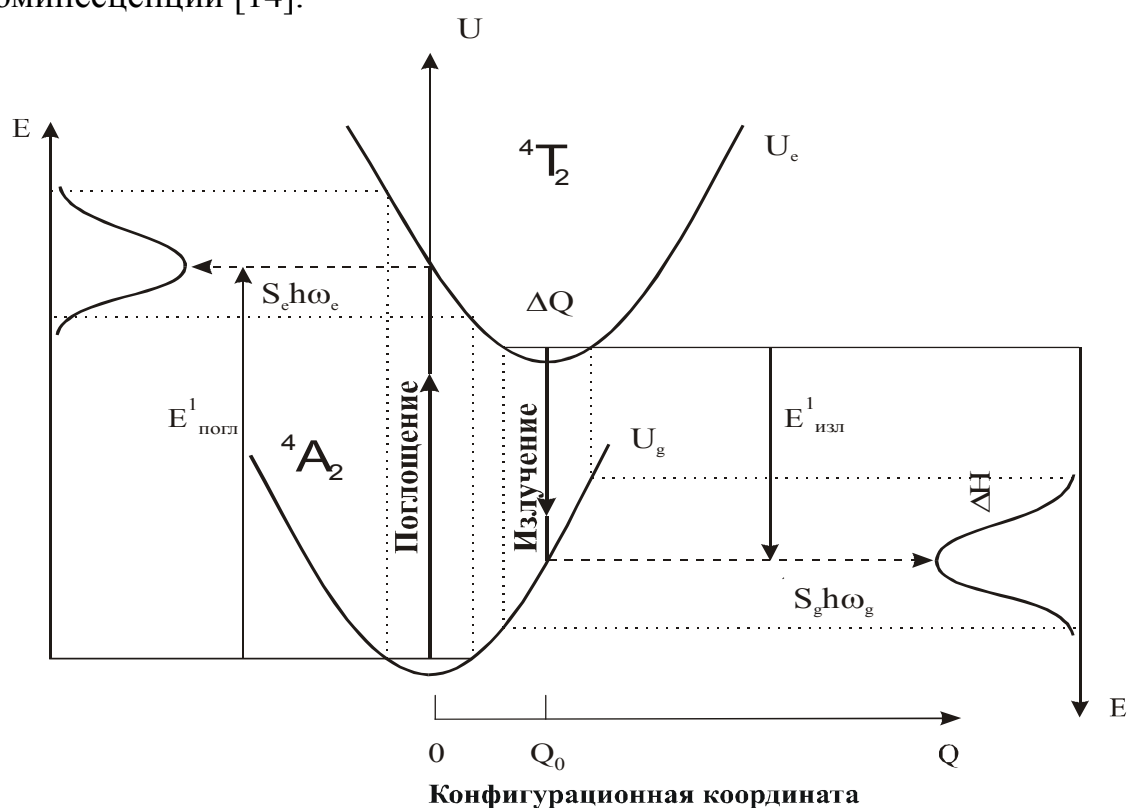


Рис.1. Диаграмма энергетических уровней иона  $Cr^{3+}$  в модели конфигурационных кривых для слабого кристаллического поля.

### Структура и рост кристаллов КТР:Cr

Согласно рентгеноструктурным данным КТР относится к кристаллам с пространственной группой  $R\bar{3}c$  и имеет достаточно большую элементарную ячейку, в которой содержится 64 атома – 8 формульных единиц. Его кристаллографическая структура определяется блоками из искаженных  $TiO_6$  октаэдров и  $PO_4$  тетраэдров [15,16]. Строение кристалла указывает на возможность замещения ионов четырехвалентного титана кристаллической решетки ионами трехвалентного хрома с осуществлением

зарядовой компенсации. В элементарной ячейке КТР ионы титана занимают четыре кристаллографически эквивалентных позиции с локальной симметрией  $C_1$ . ЭПР исследования кристаллов, активированных ионами хрома, проведенные рядом авторов [17,18] показали, что, действительно, ионы хрома находятся в трехвалентном состоянии, замещая ионы титана. При этом компенсация заряда осуществляется ионами калия, расположенными в каналах вдоль оси  $C$  кристалла.

Исследованные в данной работе кристаллы КТР были выращены модифицированным методом Чохральского из раствора в расплаве [19]. Активирование кристаллов осуществлялось при росте введением в расплав  $Cr_2O_3$  на уровне 2 вес.%. Выращенные кристаллы имели совершенную структуру. Примесные ионы хрома незначительно искажали кристаллическую решетку, что подтверждалось рентгеноструктурным анализом и данными спектров ЭПР. Кристаллы КТР, активированные ионами трехвалентного хрома, имели окраску цвета хаки.

### Спектроскопические исследования

Спектры оптического поглощения кристалла КТР:Cr для трех поляризаций падающего света, полученные при комнатной температуре на спектрофотометре Shimadzu UV310, представлены на рис.2. Они имеют вид типичный для октаэдрически координированных ионов трехвалентного хрома. Спектр поглощения в каждой из поляризаций состоит из двух широких полос, расположенных в видимой области спектра с максимумами на 670.5 нм и 475.5 нм в поляризации  $E||a$ , на 657 нм и 459 нм в поляризации  $E||b$  и на 658 нм и 468.5 нм в поляризации  $E||c$ . Эти полосы относятся к типичным для трехвалентного хрома электронно-колебательным переходам между состояниями  ${}^4A_2 - {}^4T_2$  и  ${}^4A_2 - {}^4T_1$ , соответственно. На длинноволновом склоне полосы  ${}^4A_2 - {}^4T_2$  наблюдаются два слабых перегиба на длинах волн 711 нм и 700 нм, которые связаны с проявлением запрещенного по спину перехода  ${}^4A_2 - {}^2E$  (R-линии). Данные спектра оптического поглощения позволяют оценить величину силы кристаллического поля  $Dq$  и параметры Рака  $B$  и  $C$  в соответствии с теорией кристаллического поля [9, 13]:  $Dq = 1507 \text{ см}^{-1}$ ,  $B = 652 \text{ см}^{-1}$ ,  $C = 2800 \text{ см}^{-1}$ . Приведенные параметры показывают, что ионы трехвалентного хрома находятся в слабом кристаллическом поле  $(Dq/B) = 2.3$ .

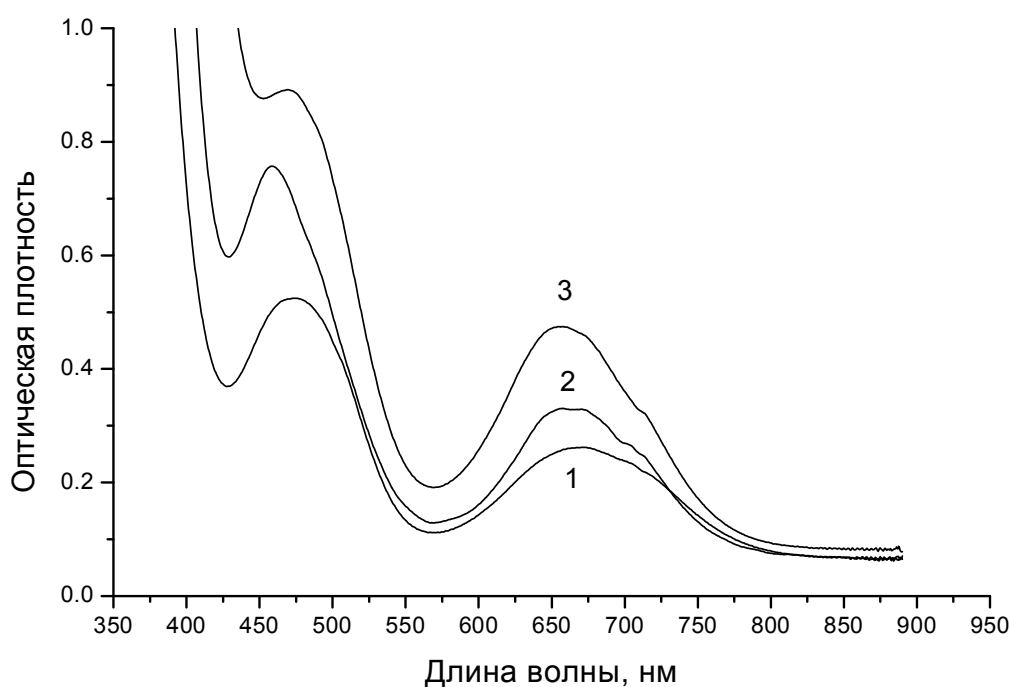


Рис.2. Спектры поглощения ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле КТР при комнатной температуре: 1- E || a, 2- E || b, 3- E || c.

При возбуждении ионов хрома второй гармоникой Nd:АИГ лазера (532 нм) наблюдалась люминесценция в области 700-1030 нм. Спектры поляризованной люминесценции при температуре кристалла 77К и 300К для различных комбинаций поляризаций возбуждающего света и люминесценции представлены на рис.3а рис.3б, соответственно. Следует отметить, что при изменении температуры не происходило смещения максимумов полос излучения, а изменялись интенсивности излучения. С понижением температуры кристалла от комнатной до температуры жидкого азота интенсивность люминесценции возрастала в 2.5 раза. При этом максимум полосы излучения находился на 833 нм.

Квантовый выход люминесценции ионов хрома определялся методом сравнения [11] по отношению к квантовому выходу ионов трехвалентного титана в кристалле корунда. Его величина при комнатной температуре оказалась равной 0.03.

Время жизни возбужденного состояния измерялось по кривой затухания люминесценции при возбуждении ионов хрома одиночными импульсами второй гармоники Nd:АИГ лазера (532 нм) длительностью 150 нс. При комнатной температуре оно равно 3.5 мкс, а при температуре жидкого азота – 90 мкс.

Полученные спектроскопические параметры позволяют рассчитать сечение излучения  $\sigma$  из состояния  $^4\text{T}_2$  иона  $\text{Cr}^{3+}$  в кристалле КТР согласно выражению [20]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\eta \lambda^5 I_{\Sigma}(\lambda)}{8 \pi c \tau_f} \left[ \frac{n_{\pi}^2}{3} \int \lambda I_{\pi}(\lambda) d\lambda + \frac{2 n_{\sigma}^2}{3} \int \lambda I_{\sigma}(\lambda) d\lambda \right]^{-1}, \quad (1)$$

где  $\eta$  - квантовый выход люминесценции,  $\tau_f$  - люминесцентное время жизни,  $n_{\pi}$  и  $n_{\sigma}$  - показатели преломления,  $I_{\pi}$  и  $I_{\sigma}$  - интенсивности люминесценции в поляризациях  $\pi$  и  $\sigma$ , соответственно.

Для максимума полосы люминесценции на длине волны 833 нм значение сечения излучения оказалось равным  $\sim 10^{-20}$  см<sup>2</sup>. Эта величина сравнима с аналогичной величиной для иона Cr<sup>3+</sup> в кристалле александрита ( $0.7 \cdot 10^{-20}$  см<sup>2</sup>) [21].

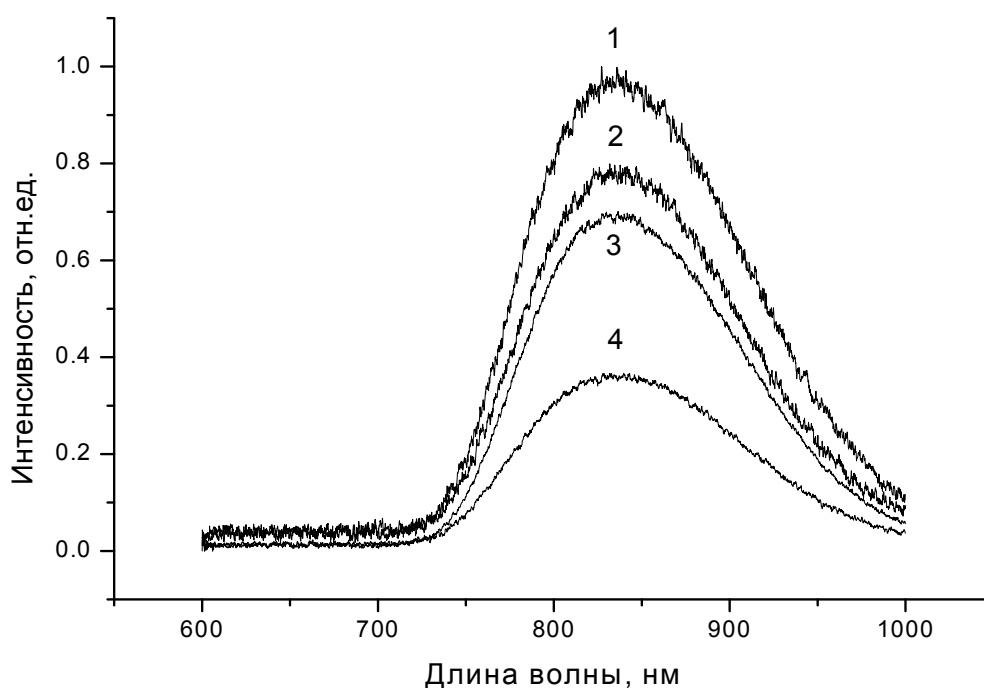


Рис.3а. Спектры люминесценции ионов Cr<sup>3+</sup> в кристалле КТР при T=77K :1- E<sub>p</sub> ⊥ c ⊥ E<sub>em</sub>, 2- E<sub>p</sub> ⊥ c || E<sub>em</sub>, 3- E<sub>p</sub> || c ⊥ E<sub>em</sub>, 4- E<sub>p</sub> || c || E<sub>em</sub>.

### Обсуждение результатов

Таким образом, ионы трехвалентного хрома в кристалле КТР занимают октаэдрические позиции со слабым кристаллическим полем поэтому процесс люминесценции может быть рассмотрен в простейшей модели – модели конфигурационных кривых с одним возбужденным состоянием [14]. В квадратичном приближении взаимодействия иона с решеткой кристалла потенциальные энергии U<sub>e</sub> верхнего <sup>4</sup>T<sub>2</sub> и U<sub>g</sub> нижнего <sup>4</sup>A<sub>2</sub> состояний иона могут быть представлены в виде-

$$U_e = 10 Dq + 1/2 m_e \omega_e^2 (Q-Q_0)^2, \quad (2)$$

$$U_g = 1/2 m_g \omega_g^2 Q^2, \quad (3)$$

где  $m_i$  и  $\omega_i$  – эффективные масса и эффективная частота, соответственно, гармонического осциллятора, описывающие поведение системы в возбужденном (e) и основном (g) состояниях,  $Q$  – конфигурационная координата, рис.1. Связь между  $m_i$  и  $\omega_i$  определяется как  $\omega_i^2 = k/m_i$ , где  $k$  характерный параметр  $k = d^2U/dQ^2$ .

Нетрудно видеть, что полная ширина полосы излучения –  $\Delta H$  в этом случае будет определяться из соотношения

$$\Delta H = \partial U_g / \partial Q |_{Q_0} \Delta Q_0, \quad (4)$$

где  $\Delta Q_0 = 2(2\hbar\omega_e/m_e\omega_e^2)^{1/2}$  – есть ширина основного уровня в возбужденном состоянии.

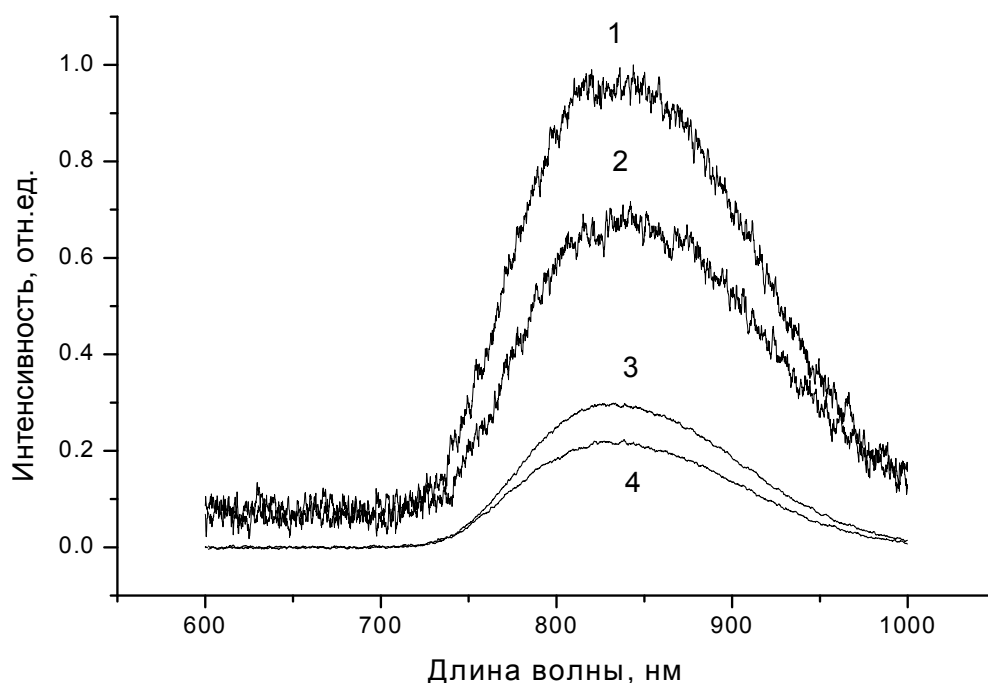


Рис.36. Спектры люминесценции ионов  $Cr^{3+}$  в кристалле КТР при  $T=300K$ : 1-  $E_p \perp c \perp E_{em}$ , 2-  $E_p \perp c \parallel E_{em}$ , 3-  $E_p \parallel c \perp E_{em}$ , 4-  $E_p \parallel c \parallel E_{em}$ .

Полная ширина излучения при переходе из верхнего невырожденного возбужденного состояния в нижнее невырожденное состояние будет иметь вид

$$\Delta H = 2(2\hbar\omega_e/m_e\omega_e^2)^{1/2} m_g\omega_g^2 Q_0. \quad (5)$$

Согласно (5) ширина полосы люминесценции примесного иона при переходах между невырожденными уровнями пропорциональна величине смещения  $Q_0$  минимума потенциальной кривой возбужденного состояния относительно минимума потенциальной кривой основного состояния иона.



В соответствии с теорией кристаллического поля [11,12] связь между  $Dq$  и  $Q_0$  для октаэдрически координированного иона определяется соотношением  $Dq = (35/16)(21\pi)^{-1/2}(Ze)\langle r^4 \rangle / Q_0^5$ , где  $Ze$ -эффективный заряд иона,  $\langle r \rangle$  - эффективный радиус иона. В этом случае полная ширина полосы излучения (5) может быть представлена в виде

$$\Delta H = 2(35/16)(21\pi)^{-1/2} (2\hbar\omega_e / m_e\omega_e^2)^{1/2} (Ze)^{1/5} \langle r^4 \rangle^{1/5} Dq^{-1/5} \quad (6)$$

Положение максимума полосы излучения  $E_{изл}$  при этом будет определяться выражением

$$E_{изл} = E_{oph} - (1/2) m_g \omega_g^2 Q_0^2 = \\ = E_{oph} - 1/2 [m_g \omega_g^2 \cdot ((35/16)(21\pi)^{-1/2} (Ze)^{1/5} \langle r^4 \rangle^{1/5} Dq^{-1/5})^2], \quad (7)$$

где  $E_{oph}$  – энергия О-фононного перехода.

Выражения (6,7) показывают, что при переходе к слабым кристаллическим полям происходит смещение максимума спектра люминесценции в инфракрасную область и увеличение ширины полосы излучения пропорционально  $Dq^{-1/5}$ , что и наблюдается в спектрах люминесценции иона трехвалентного хрома в кристалле КТР в сравнении с аналогичными спектрами  $Cr^{3+}$  в кристаллах с более сильным кристаллическим полем [9,10].

Необходимо отметить, что величина  $Q_0$  связана с эффективностью электронно-колебательного взаимодействия, определяемой параметром Хуанга-Риса –  $S$  [11,12], соотношением, которое при  $\hbar\omega_{ph} = \hbar\omega_g = \hbar\omega_e$  и  $m_g = m_e = m$  имеет вид

$$S \hbar\omega_{ph} = (1/2) m \omega_{ph}^2 Q_0^2. \quad (8)$$

В терминах параметра  $S$  выражение (7) сильно упрощается:

$$E_{изл} = E_{oph} - S \hbar\omega_{ph}. \quad (9)$$

Параметр  $S$  определяет число колебательных квантов решетки  $\hbar\omega_{ph}$ , принимающих участие в электронном переходе и является количественной мерой величины электронно-фононного взаимодействия.

В соответствии с экспериментальными данными эффективная частота фонона  $\hbar\omega_{ph}$ , принимающего участие в процессах поглощения и излучения, легко определяется из соотношений (7-9). Полученная величина  $\hbar\omega_{ph} = 350 \text{ см}^{-1}$  хорошо согласуется с частотой фонона наиболее активного в рамановском рассеянии света  $270 \text{ см}^{-1}$  [23]. При этом параметр Хуанга-Риса равен  $S = 4.6$ , что указывает на значительное электронно-колебательное взаимодействие примесного иона с решеткой кристалла. В

рамках используемой модели критерием наличия люминесценции является соотношение [24]

$$\Lambda = (S \hbar \omega_{ph}) / (E_{изл} + 2S \hbar \omega_{ph}) = S \hbar \omega_{ph} / E_{погл} \leq 1/4, \quad (10)$$

которое хорошо выполняется в нашем случае.

Таким образом, модель конфигурационных кривых хорошо объясняет основные особенности люминесценции примесного иона хрома в кристаллическом поле КТР. Следует отметить, что по своим люминесцентным параметрам КТР:Cr близок к LiNbO<sub>3</sub>:Cr, в котором наблюдается даже более сильное, чем в КТР, температурное тушение люминесценции [4]. Это препятствует получению генерации вынужденного излучения на электронно-колебательном переходе <sup>4</sup>T<sub>2</sub> - <sup>4</sup>A<sub>2</sub> ионов хрома в ниобате лития. Что касается перспектив получения генерации вынужденного излучения на этом переходе в кристалле КТР, то при комнатной температуре это практически недостижимо из-за сильного температурного тушения и становится возможным при температуре жидкого азота.

### Заключение

Исследованы спектроскопические характеристики ионов хрома в кристалле титанил фосфата калия – КТР. Показано, что поглощение и люминесценция ионов обусловлены октаэдрически координированными трехвалентными ионами хрома. Определены величины сечения излучения иона на электронно-колебательном переходе <sup>4</sup>T<sub>2</sub>-<sup>4</sup>A<sub>2</sub> и время жизни возбужденного состояния (<sup>4</sup>T<sub>2</sub>) при азотной и комнатной температуре. В модели конфигурационных кривых рассмотрены основные особенности люминесценции и перспективность получения генерации стимулированного излучения.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ №98-02-17787 и интеграционного проекта СО РАН - ИГ2000-49.

### *Литература:*

1. Shah L., Ye O., Eichenholz J., Hammons D., Richardson M., Chai B., Peale R. // Opt. Commun., 1999, V.167, p.149-153.
2. Mongel F., Aka G., Kahn-Harari A., Hubert H., Benitz J., Vivien D. // Optical Materials, 1997, V.8, p.161-173.
3. Macfarlane P., Holliday K., Nicholls J., Henderson B. // J.Phys.: Condens. Matter., 1995, V.7, p. 9643-9656.
4. Beregi E., Hartmann E., Malicsko L., Madarasz J. // Cryst. Res. Technol., 1999, V.34, p.641-645.

5. Schaffers K., DeLoach L., Payne St. // *IEEE J. Quantum Electron.*, 1996, QE-32, p.741-747.
6. Capmany J., Garaiusole J. // *Appl. Phys. Lett.*, 1997, V.70, p.2517-2519.
7. Montoya E., Campany J., Bausa L., Kelner T., Dicuing A., Huber G. // *Appl. Phys. Lett.*, 1999, V.74, p.3113-3115.
8. IX Национальная конференция по росту кристаллов. Тезисы докладов. Москва, 2000.
9. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах, М., Наука, 1976.
10. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов. под ред. А.А.Каминского, М.,Наука, 1986.
11. Kenyon P., Andrews L., McCollum B., Lempicki A. // *IEEE J. Quantum Electron.*, 1982, QE-18, p.1189-1197.
12. Zhang Z., Grattan K., Palmer A. // *Phys. Rev.*, 1995, V.48, p.7772-7776.
13. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. // *Multiplets of transition-metal ions in crystals*, N.Y., Academia, 1970, p.109.
14. Тумаев Е.Н. // *Оптика и спектроскопия*, 1986, Т.50, с.475-478.
15. Якубович О.В., Масса В., Демьянец Л.Н., Урусов В.С. // *Доклады АН*, 1999, Т.367, с.753-759.
16. Bolt R.J., Vennema P. // *J. Crystal Growth*, 1990, V.102, p.329-340.
17. Хасанова Н., Низамутдинов Н., Изыгзон Я., Булка Г., Винокуров В., Павлова Н., Рез И. // *Физика минералов*, КазГУ, 1988, с.102-110.
18. Ahn S., Chah S., Kim J. // *J.Phys.:Condens.Matter*, 1995, V.7, p.667.
19. Андреев Б.И., Дьяконов Г.И., Лян И.Г., Маслов В.А., Михайлов В.А., Николаев Д.А., Пак С.К., Шаунин О.П., Щербаков И.А. // *Квантовая электроника*, 1991, Т.18, с.1038-1041.
20. Eggleston J., DeShazer L., Kangas K. // *IEEE J. Quantum Electron.*, 1988, V.24, p.1008-1015.
21. Walling J., Peterson O., Jenssen H.P., Morris R.C., O'Dell E.W. // *IEEE J. Quantum Electron.*, 1980, QE-16, p.1302-1314.
22. Moreno M., Barriuso M.T., Aramburu J.A. // *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1995, V.7, p.1749-1753.
23. Kugel G., Brehat F., Wyncke B., Fontana M., Marnier G., Garabatos-Nedelec C. Mangin J. // *J. Phys. C*, 1988, V.C21, p.5565.
24. Bartram R.H., Stoneham A.M. // *Sol. St. Communs*, 1975, V.17, p.1593.

## ЦЕНТРЫ ВИДИМОГО СВЕЧЕНИЯ И ФОТОИОНИЗАЦИЯ В $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$

В.В. Пологрудов, Э.Э. Пензина, Е.В. Мальчукова

*Иркутский государственный университет, бульвар Гагарина, 20*

### Введение

Оптические и фотоэлектрические исследования ЦГК и щелочноземельных фторидов, активированных редкоземельными и ртутеподобными ионами, показывают, что при внутрицентровом возбуждении в люминесцентный процесс может быть вовлечен не только возбуждаемый примесный ион, но также пространственно удаленный от него дефект решетки, играющий роль центра захвата. Взаимодействие пространственно разделенных дефектов при внутрицентровом возбуждении отчетливо проявляется и в  $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ .

Ион  $\text{Ce}^{3+}$  как люминесцентный ион привлекает широкое внимание исследователей. Связано это с тем, что внутренняя оболочка 4f иона  $\text{Ce}^{3+}$  содержит всего один электрон и схема ее энергетических состояний оказывается чрезвычайно простой (в свободном состоянии два терма  $^2F_{7/2}$  и  $^2F_{5/2}$ ). В кристаллах, содержащих ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , в области 30 000–35 000  $\text{см}^{-1}$ , наблюдаются широкие интенсивные полосы поглощения, которые интерпретируются как разрешенные переходы между уровнями оболочки 4f и сильно смещенными в кристаллическом поле уровнями оболочки 5d. Обратные переходы из оболочки 5d на уровни  $^2F$  сопровождаются интенсивной УФ люминесценцией. В кристаллах флюорита УФ спектры  $\text{Ce}^{3+}$  подразделяются на несколько типов, проявляющихся в зависимости от окислительно-восстановительных условий выращивания кристаллов. Эти типы спектров связываются с различием в структуре ближайшего окружения редкоземельных ионов.

Известно, что трехвалентные ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , встраиваясь в кристаллическую решетку щелочноземельных фторидов, занимают положения  $\text{Ca}^{2+}$  и поэтому требуют компенсации избыточного положительного заряда. Для кристаллов, выращенных в отсутствие кислорода зарядовая компенсация обеспечивается междоузельным фтором  $\text{F}^-$  (с образованием тетрагональных  $C_{4v}\text{F}^-$  (100) и тригональных  $C_{3v}\text{F}^-$  (111)-центров) —  $\text{Ce}_1$ -центры; зарядовая компенсация может быть достигнута удаленным также фтором с церием в кубическом окружении. В кристаллах, активированных кислородом, реализуется зарядовая компенсация кислородом в позиции фтора; тригональные центры, образованные в этом случае, наблюдались в кристаллах  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  [1,2] и  $\text{BaF}_2:\text{Ce}$  [3]. Эти центры обозначены как  $\text{Ce}_2$ -центры. Полосы поглощения и

излучения  $\text{Ce}_2$  центров подобны полосам  $\text{Ce}_1$ -центров, но спектры  $\text{Ce}_2$  сдвинуты в направлении уменьшения энергии на 0,1 эВ. Спектры излучения  $\text{Ce}_1$ - и  $\text{Ce}_2$ -центров содержат две полосы вследствие расщепления 4f-состояния из-за спин-орбитального взаимодействия. Кроме того, в кислородосодержащих кристаллах обнаружено свечение в длинноволновой области спектра.

Поскольку излучательный переход  $5d \rightarrow 4f$  является разрешенным, время жизни электрона в релаксированном d-состоянии для всех типов центров, образующихся в щелочноземельных фторидах, не превышает 100 нс. Однако, как показывают наши исследования, инерционность внутрицентральной люминесценции определяется не только вероятностью радиационного перехода электрона из d-состояния. Было обнаружено, что за экспоненциальной составляющей затухания свечения следует длительное послесвечение, описываемое гиперболическим законом. Целью данной работы являлось изучение факторов, влияющих на длительность затухания свечения, исследование свечения цериевых центров как в кислородосодержащих, так и в бескислородных кристаллах, подвергнутых высокотемпературному отжигу на воздухе, объяснение природы послесвечения.

### Экспериментальная часть

Исследования проводились на кристаллах  $\text{CaF}_2$ , активированных церием, выращенных в инертной атмосфере методом Стокбаргера с добавлением  $\text{PbF}_2$  как кислородного удалителя. Изучались два типа кристаллов: без примеси кислорода, в которых излучение  $\text{Ce}_2$ -центров не наблюдалось, и прогретые на воздухе при температуре выше 870 К. Концентрация церия определялась с использованием данных поглощения. Измерения проводились как при комнатной температуре, так и при температуре кипения жидкого азота. Отжиг кристаллов проводился на открытом воздухе при 970–1090 К в течение нескольких часов или при 870 К в течение нескольких дней. После отжига кристаллы быстро охлаждались до 300 К. В работе использовался флуориметр фирмы Hitachi. Возбуждение люминесценции осуществлялось излучением азотного лазера ЛГИ-21 ( $P < 1 \text{ кВт/см}^2$ ,  $\lambda = 337 \text{ нм}$ ).

### Результаты экспериментов

На рис. 1 представлены спектры возбуждения (1,2) и излучения (3, 4) бескислородных  $\text{CaF}_2$  0,005 мол % Се кристаллов, измеренные при 78 К до (1,3) и после (2,4) отжига при 970 К в течение 4 часов. До тепловой обработки наблюдалось лишь свечение  $\text{Ce}_1$ -центров. В результате отжига в кристалле возникли  $\text{Ce}_2$ -центры. Появился типичный двухполосный спектр излучения (4) при возбуждении в полосе 332 нм. Кроме  $\text{Ce}_2$ -центров обнаруживается формирование центров видимого излучения, которые

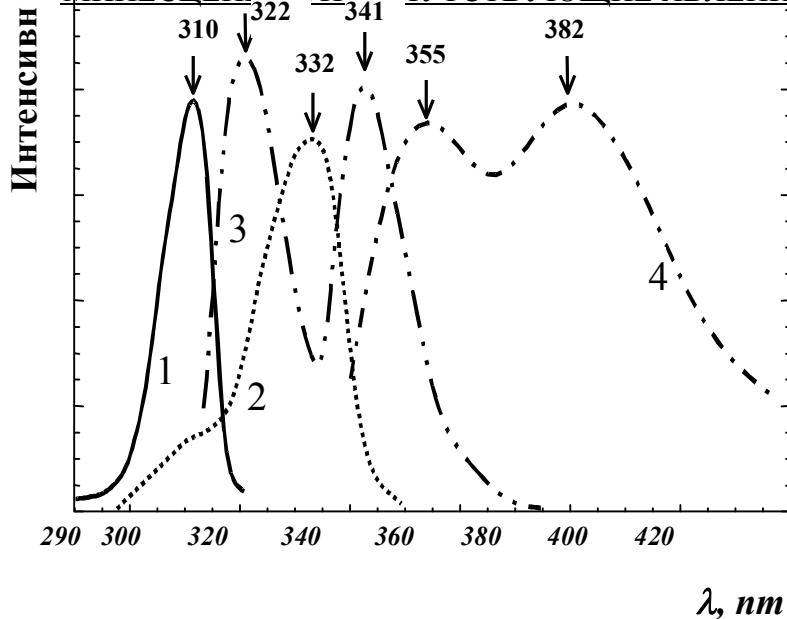


Рис. 1. Спектры возбуждения (1,2) и излучения (3,4)  $\text{CaF}_2:0,005$  мол% Се, измеренные при 78К до (1,3) и после отжига на воздухе при 970К в течение 4 часов (2,4):

- 1 —  $\lambda_{\text{изл}} = 345$  нм,
- 2 —  $\lambda_{\text{изл}} = 380$  нм,
- 3 —  $\lambda_{\text{воз}} = 310$  нм,
- 4 —  $\lambda_{\text{воз}} = 330$  нм

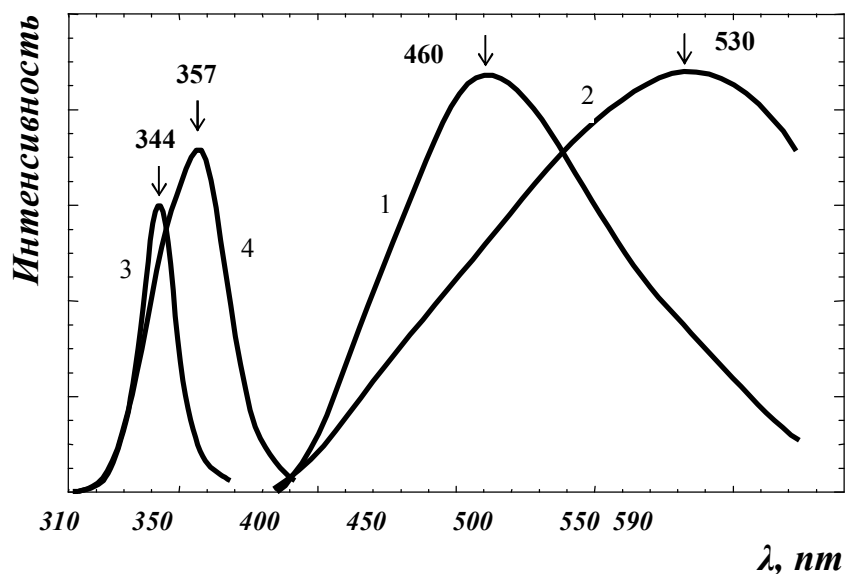


Рис. 2. Спектры излучения (1,2) и возбуждения (3,4)  $\text{CaF}_2:0,005$  мол% Се, измеренные при 78К после отжига на воздухе при 870К в течение 4 дней:

- 1 —  $\lambda_{\text{воз}} = 344$  нм,
- 2 —  $\lambda_{\text{воз}} = 357$  нм,
- 3 —  $\lambda_{\text{изл}} = 450$  нм,

регистрируются достоверно в образцах, подвергнутых длительному

тепловому воздействию. На рис. 2 показаны спектры излучения (1,2) и возбуждения (3, 4) изначально бескислородных кристаллов  $\text{CaF}_2$  0,1 мол % Се, измеренные при 78К после отжига при 870К в течение 4 дней. Имеются две бесструктурные полосы видимого излучения при 460 и 530 нм, возбуждаемые в полосах  $\lambda=344$  (3) и 357 нм (4), соответственно. Интенсивность зеленого излучения резко понижается, когда температура повышается с 78К.

Можно отметить, что в кристалле  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$ , активированном кислородом,  $\text{Ce}_2$ -люминесценция и полосы видимого излучения наблюдаются без каких-либо воздействий.

При возбуждении оптического электрона в d-оболочку исследуемые кристаллы приобретают способность фосфоресцировать. Фосфоресценция имеет место как в бескислородных кристаллах, так и в образцах, содержащих кислород. Длительность послесвечения измеряется десятками секунд. Фотопроводимость при этом не возбуждается. Спектры свечения совпадают со спектрами свечения цериевых центров. Кинетика затухания послесвечения описывается гиперболами с показателями степени, варьирующими в зависимости от условий приготовления образца, температуры наблюдения и спектральной области регистрации. На рис.3 (а) в двойных логарифмических координатах представлено затухание люминесценции бескислородного кристалла  $\text{CaF}_2$ -0,15%Се. Предварительное возбуждение осуществлялось в течение 1 с при частоте следования импульсов 100 Гц. Затухание аппроксимируется гиперболой вида  $I = t^{-\alpha}$  с показателем  $\alpha$  равным 0,8. Спектральный состав послесвечения изображен на рис. 3 (b). Видно, что в фосфоресценции принимают участие цериевые центры свечения, характерные для бескислородных кристаллов. При температуре кипения жидкого азота в бескислородном кристалле излучением азотного лазера не возбуждаются ни флуоресценция ни послесвечение. Связано это с тем, что при охлаждении кристалла полоса поглощения активатора сужается, что и выводит из резонанса используемое лазерное излучение.

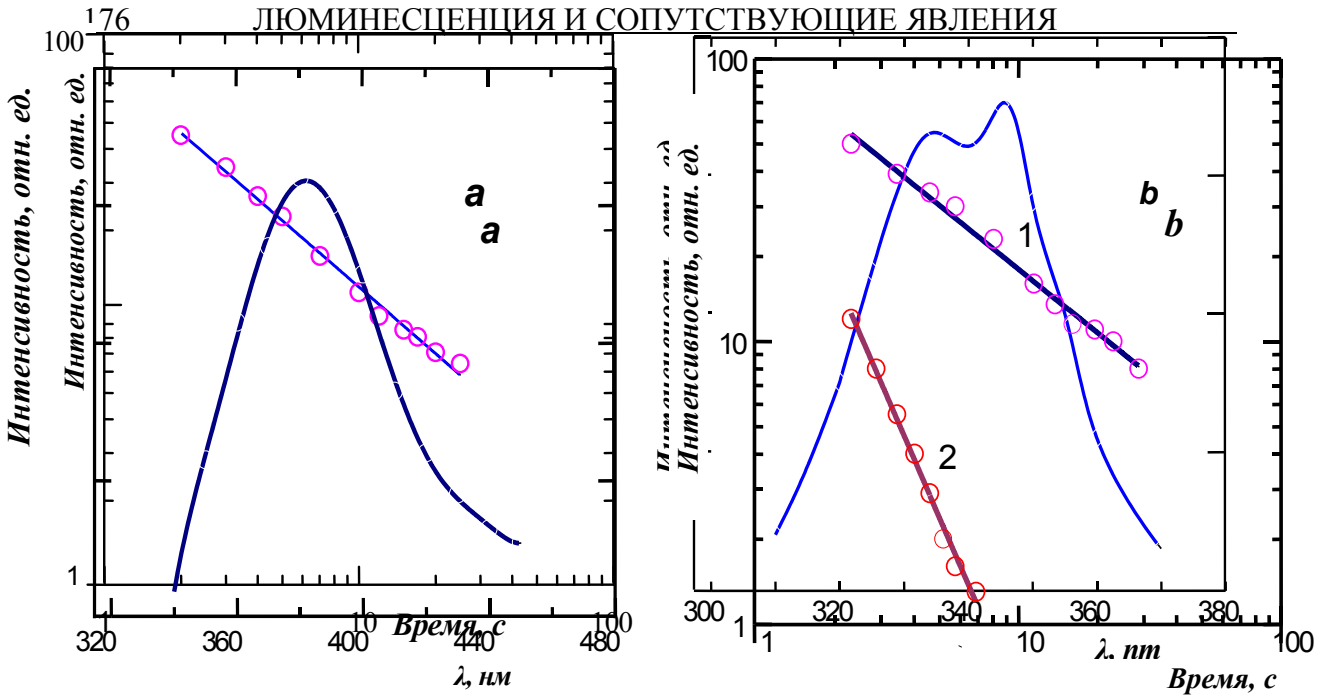


Рис. 4. Спектр послесвечения (а) и затухание люминесценции ( $\lambda_{\text{гес}} = 330 \text{ nm}$ ) (б), измеренные при 293 К кристалла  $\text{CaF}_2 : 0.15 \text{ mol\% Ce}$ , отожженного на воздухе при 870К (кривая 1) и 1100К (кривая 2)

В кристаллах, подвергнутых термической обработке на воздухе при температуре выше 870 К возникает целый ряд центров свечения, в состав которых входят ионы церия [4]. Возбуждение таких кристаллов излучением азотного лазера приводит к послесвечению с участием этих центров люминесценции. На рис. 4 (а) представлен спектральный состав послесвечения. Спектр записан спустя 2 с после 5 секундного возбуждения. Свечение бескислородных центров вуалируется люминесценцией вновь созданных прогреванием центров и, тем не менее, оно остается на прежнем уровне и отчетливо регистрируется. Спектр свечения, занимающий широкую спектральную область, состоит из нескольких полос. Скорость затухания зависит от температуры предварительной тепловой обработки.

На рис. 4 (б) приведено затухание свечения бескислородных центров ( $\lambda_{\text{гес}} = 330 \text{ nm}$ ) в кристалле, прогретом при 870 К (кривая 1), и образце, выдержанном при 1100 К (кривая 2). Увеличение температуры тепловой обработки ведет к росту показателя степени гиперболы  $\alpha$  от 0,8 до 2. Кроме того, темп затухания послесвечения в разных участках спектра неодинаков и имеет свои особенности (рис. 5, (а)). Так, самое коротковолновое свечение (330 нм, рис. 2 (б)) аппроксимируется одной гиперболой с  $\alpha = 2$ , в области 380-420 нм затухание может быть представлено двумя гиперболами со значениями показателя  $\alpha$  близкими 2



и 0,7. Меняется темп затухания при охлаждении сильно прогретого кристалла (рис. 5 (b)).

Еще одним примечательным моментом является стимуляция оптической вспышки. После предварительного возбуждения излучением азотного лазера освещение кристалла светом с  $\lambda \sim 600$  нм вызывает фотостимулированную люминесценцию.

### Обсуждение

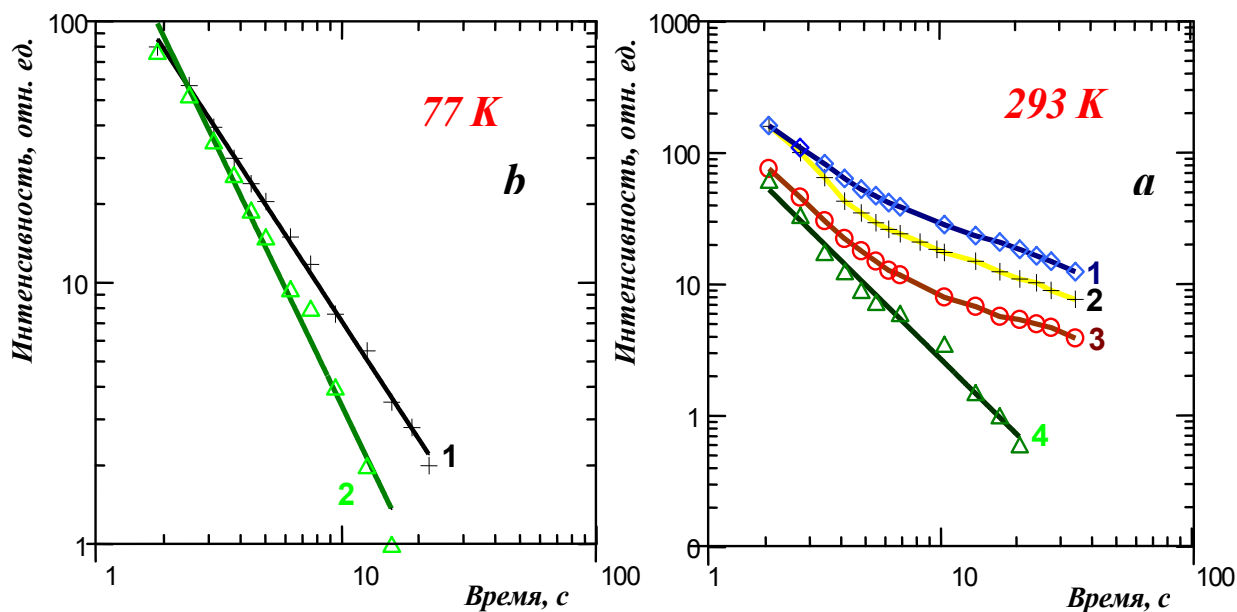


Рис. 5. Затухание люминесценции кристалла  $\text{CaF}_2 : 0.15 \text{ mol\% Se}$ , отожженного на воздухе при 1100K, измеренное при 293 K (a) и 77K (б):

а —  $\lambda_{\text{вс}} = 380$  нм (кривая 1), 345 нм (кривая 2), 420 нм (кривая 3), 540 нм (кривая 4);

б —  $\lambda_{\text{вс}} = 420$  нм (кривая 1), 510 нм (кривая 2)

Упомянутая длинноволновая люминесценция  $\text{CaF}_2$ , подвергнутых высокотемпературному отжигу на открытом воздухе, наблюдается только в случае активирования кристаллов ионами церия. Важно заметить, что излучение регистрируется в образцах как сильно активированных, когда наблюдается полоса кластеров при 245 нм, так и с очень маленькой концентрацией церия. Поэтому трудно поверить, что это излучение принадлежит цериевым кластерам. Кроме того полосы возбуждения длинноволнового излучения ( $\lambda_m$  лежит при 320–345 нм) во всех кристаллах на совпадают с полосами поглощения, приписываемыми этим кластерам [3,5].

Видимая люминесценция вызывается проникновением кислородной примеси в течение отжига. Согласно [6], ионы кислорода диффундируют в виде  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$  диполей. Таким образом, естественно предположить, что новые центры формируются посредством взаимодействия типичных

цериевых центров и диполей кислород–вакансия. Наиболее простая реакция, возможно, следующая:  $\text{Ce}^{3+}\text{F}_i^- + \text{O}^{2-}\text{V}_a^+ \rightarrow \text{Ce}^{3+}\text{O}^{2-}$  (или в другом обозначении:  $\text{Ce}_1^+$  диполь  $\rightarrow \text{Ce}^{2+}$ ). Появление  $\text{Ce}_2$ -центров в бескислородных  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  кристаллах после отжига на воздухе подтверждает реализацию этой реакции. Более сложные центры формируются, возможно, в результате взаимодействия диполей кислород–вакансия и  $\text{Ce}_2$ -центров по реакции:  $\text{Ce}^{3+}\text{O}^{2-} + \text{O}^{2-}\text{V}_a^+ \rightarrow \text{Ce}^{3+}2\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$ .

Таким образом, мы предполагаем, что длинноволновое излучение в наших кристаллах вызывается сложными кислородно-цериевыми центрами, включающими два иона кислорода. В этой связи интересны результаты исследований методом ЭПР в  $\text{CaF}_2:\text{Nd}^{3+}$  и  $\text{CaF}_2:\text{Dy}^{3+}$  кристаллах [7,8]. Было заключено, что в этих кристаллах могут быть возбуждены центры, включающие редкоземельный ион и два иона кислорода, расположенные вдоль [111] или [110] направлений. В спектрах  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  кристаллов были найдены несколько видимых полос излучения. Можно предположить, что эти полосы вызваны структурными вариациями сложных цериево-кислородных центров.

В описанных явлениях наглядно проявляется перенос электрона с возбуждаемого иона на пространственно удаленную ловушку при внутрицентровом возбуждении. При этом, в отличие от возбуждения излучением мощного ХеС1 эксимерного лазера, перенос электрона в нашем случае фототоком не сопровождается. В [9] отмечается, что интенсивная лазерная накачка образцов  $\text{CaF}_2-\text{Ce}^{3+}$  излучением при 308 нм ведет к образованию стабильных центров окраски и сильному сигналу фотопроводимости. Подчеркивается, что облучение излучением азотного лазера окрашивания не вызывает и рассматривается это как свидетельство того, что излучение азотного лазера не является резонансным с полосой поглощения церия. Наши эксперименты позволяют заключить, что лазерное излучение является при комнатной температуре резонансным с полосой поглощения церия, попадая в ее длинноволновый край. Об этом свидетельствует возбуждаемая флуоресценция, а также ее исчезновение при охлаждении кристалла, когда полоса поглощения сужается и, таким образом, выводится из резонанса используемое лазерное излучение. Фотоперенос электрона, изучаемый в [9], является нелинейным квадратично зависящим от интенсивности двухступенчатым процессом, в котором первый поглощаемый фотон переводит электрон из основного 4f состояния в 5d состояние  $\text{Ce}^{3+}$  иона, второй же фотон фотоионизует ион, выбрасывая электрон в зону проводимости. Такой нелинейный процесс имеет место при значительных мощностях возбуждения, которые превышают использованные в наших экспериментах не менее чем в  $10^4$  раз. Слабая интенсивность возбуждения излучением азотного лазера в [9], связанная с малым количеством поглощаемых квантов в области

длинноволнового края полосы поглощения, является недостаточной для протекания двухступенчатой ионизации.

Поскольку в процессе переноса электрона от возбуждаемого иона на центр захвата зонные состояния электроном не проходятся, следует сделать вывод, что при возбуждении примесного иона имеет место его взаимодействие с центром захвата.

При решении вопроса о природе центров захвата, взаимодействующих с возбуждаемыми центрами свечения, определяющими являются следующие моменты. Избыточный заряд  $\text{Ce}^{3+}$ , находящегося в позиции двухвалентного катиона в бескислородном кристалле компенсируется интерстициальным ионом  $\text{F}^-$  в ближайшем окружении. Некоторое количество ионов  $\text{Ce}^{3+}$  может быть локально некомпенсировано [10]. Такие ионы обладают акцепторными свойствами, т.е. способны захватывая электрон преобразовываться в  $\text{Ce}^{2+}$  [9, 11-12]. Как уже отмечалось, после возбуждения кристалла излучением азотного лазера, облучение его светом из области полосы поглощения  $\text{Ce}^{2+}$ -центров, вызывает оптическую вспышку. Таким образом, нет сомнения, что фотоперенос электрона от возбуждаемого иона происходит на ион  $\text{Ce}^{3+}$  невозбуждаемый с преобразованием его в  $\text{Ce}^{2+}$ . В свечении всех центров люминесценции регистрируются медленные неэкспоненциально затухающие компоненты, описываемые гиперболами с различными показателями степени. Кривые затухания послесвечения, а также их температурное поведение характерны для туннельного возвращения электрона. В [13] было найдено, что интенсивность люминесценции на туннельной стадии затухания определяемая как:

$$I = \int_0^{\infty} f(r) w_T \exp(-w_T t) dr$$

где  $f(r)$  - функция распределения локализованных электронов по расстоянию  $r$  относительно возбуждаемых ионов,  $w_T$  - вероятность туннельного перехода,  $t$  - время, аппроксимируется гиперболой с показателем степени  $\alpha$ , зависящим, в частности, от концентрации взаимодействующих дефектов. Учитывая это, изменение наклона гипербол в зависимости от спектрального состава излучения и режима предварительной тепловой обработки можно связать с различием в индивидуальных особенностях взаимодействия различных центров свечения. Кристаллы после отжига при высокой температуре резко охлаждались до комнатной температуры, т. е. подвергались закалке. Закаливание кристалла от 870 К на скорости затухания бескислородных центров не сказывается (рис.3 (а) и рис. 4 (b), кривая 1). Закалка от более высокой температуры (1100 К) приводит к росту  $\alpha$  с 0,8 до 2. Увеличение показателя степени  $\alpha$  в результате закаливании наблюдалось на  $\text{KBr-Eu}$  и  $\text{NaCl-Eu}$  и связывалось с разбиением агрегатов примеси в этих системах,

приводящим к повышению концентрации действующих центров [3]. В данном случае эффект закалки от высокой температуры, очевидно, заключается в создании локально некомпенсированных ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , т.е. в увеличении концентрации центров захвата электронов. В [14] для достижения этой цели кристаллы прогревались до 1470 К. Температура 870 К для этого, судя по отсутствию воздействия, по-видимому, не является достаточной.

Случай аппроксимации кривой затухания двумя гиперболами (рис. 5 (а)) может быть понят следующим образом. Полосы возбуждения длинноволнового свечения, аппроксимируемого двумя гиперболами, расположены в области полос свечения коротковолновых бескислородных центров и, таким образом, одна из гипербол может отражать характеристики реабсорбируемых коротковолновых центров. Действительно, наклон первоначальных гипербол на рисунке 5 (а) близок к 2, т.е. к тому, которым характеризуется гипербола коротковолновых центров (рис. 4(b), кривая 2).

В охлажденном кристалле электрон центра захвата находится на более низком колебательном уровне, с которого вероятность туннелирования ниже. Следовательно охлаждение кристалла должно приводить к уменьшению показателя степени гиперболы, что в действительности имеет место (рис. 5 (а), кр. 4 и рис. 5 (b), кр. 2). Увеличение показателя степени гиперболы при охлаждении кристалла, можно предположить, обусловлено тем, что при низкой температуре регистрируется свечение центров, которые при комнатной температуре потушены [4].

Отличительной чертой наблюдаемого нами переноса является его нестационарный характер - после делокализации электрона в результате фотовозбуждения взаимодействие дефектов не прекращается, переходя в более слабую фазу, на которой обмен электроном осуществляется медленно благодаря туннелированию электрона через потенциальный барьер.

### Заключение

Представленные экспериментальные результаты в основном касаются центров, которые появляются в  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  кристаллах в результате введения кислорода путем высокотемпературного отжига на воздухе. Обнаружено, что во всех бескислородных кристаллах, содержащих только  $\text{Ce}_1$ -центры, благодаря этому воздействию эффективно формируются  $\text{Ce}_2$ -центры. Основная проблема для изучения — как формируются  $\text{Ce}_2$ -центры. Мы предполагаем, что это происходит вследствие взаимодействия  $\text{Ce}_1$ -центра и диффундирующего  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$ -диполя.

Исследование видимой люминесценции в отожженном  $\text{CaF}_2:\text{Ce}$  кристалле показало, что центры, ответственные за это излучение, не имеют

кластерной природы. Заключается, что видимое излучение вызывается сложными кислородно-цериевыми центрами, включающими один ион церия, два иона кислорода и анионную вакансию. Такой вид центров может быть сформирован путем взаимодействия  $\text{Ce}_2$ -центра с  $\text{O}^{2-}\text{V}_a^+$ -диполем. Широкие полосы видимого излучения сложных центров не показывают никакой структуры. Это может быть объяснено неоднородным уширением полос, которое вызвано разнообразной структурой сложных центров.

Полученные в работе результаты по кинетике затухания свечения свидетельствуют об эффективном взаимодействии в исследованной системе при возбуждении пространственно разделенных дефектов вследствие перекрывания их электронных состояний. На стадии девозбуждения взаимодействие проявляется в туннелировании электрона с одного дефекта на другой. Еще более эффективное быстрое взаимодействие осуществляется в момент внутрицентрального возбуждения дефектов, приводящее к скоростному обмену дефектов электроном. Таким образом, описанные результаты можно рассматривать как указание на то, что в процессе возбуждения электроном проходятся состояния громадных размеров, сопоставимых с расстояниями между дефектами в несильно легированных кристаллах (порядка нескольких десятков ангстрем). Очевидно явления, связанные с взаимодействием состояний разнотипных дефектов, приводящим к обмену электроном между дефектами минуя зонные состояния носителей, являются экспериментальным свидетельством наличия электронных состояний огромных размеров.

#### *Литература:*

1. Kaplyanskii A.A., Medvedev V.N. and Feofilov P.P 1963 Opt. Spectrosk. 14, 664.
2. Manthey W.J. 1973 Phys. Rev. B 8, 4086.
3. Visser R., Dorenbos P., van Eijk C.W.E., Meijerink A., Blasse G. and den Hartog H.W. 1993. J. Phys.: Condens. Matter 5, 1659.
4. Pologrudov V. V., Penzina E. E., Malchukova E. V. 11<sup>th</sup> Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter. P. 221.
5. Loh E. 1967. Phys. Rev. 154, 270; 1969 Phys. Rev. 184, 348.
6. Radzhabov E.A. 1994. J.Phys.:Condens. Matter. 6, 9807.
7. Kask N.E., Kornienko L.S. and Rybaltovskii A.O. 1965. Fiz. Tverd. Tela 7, 3235.
8. Kornienko L.S. and Rybaltovskii A.O. 1975 "Spektroskopiya kristallov". 204.
9. Pogatshnik G.J. and Hamilton D.S. 1987 Phys. Rev. B 36, 8251.
10. Weber M.J. and Bierig R.W. 1964 Phys. Rev. 134, A1492.
11. Merz J.L. and Pershan P.S. 1967 Phys. Rev. 162, 217.
12. Alig R.C., Kiss Z.J., Brown J.P. and McClure D.S. 1969 Phys. Rev. 186, 276.

13. Pologrudov V.V. and Karnaukhov E.N. 1989 Fiz. Tverdogo Tela **31**, № 2, 179.
14. Pack D.W., Manthey W.J. and McClure D.S. 1989 Phys.Rev. B **40**, 9930; 1991 Phys. Rev. B **44**, 3494.

РОЛЬ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА  
В СИНТЕЗЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Б.Г. Сухов<sup>1</sup>, Н.К. Гусарова<sup>1</sup>, С.Ф. Малышева<sup>1</sup>, В.С.Куимов<sup>1</sup>, В.В.Тирский<sup>2</sup>,  
Л.И. Ружников<sup>3</sup>, Е.Ф. Мартынович<sup>2,3</sup>, Б.А. Трофимов<sup>1</sup>

1-Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

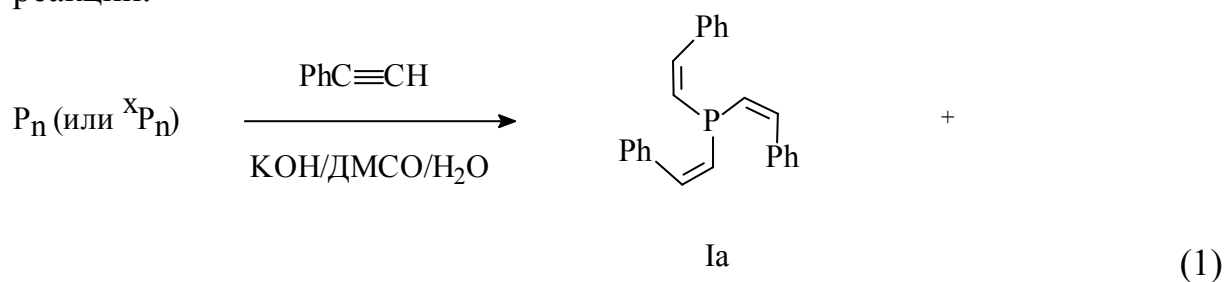
2-Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН

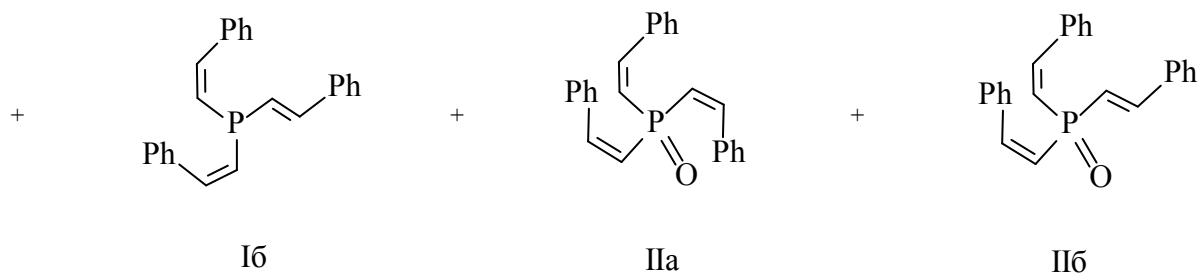
3-НИИ прикладной физики при Иркутском госуниверситете

Ранее на примере фосфорилирования фенилацетиленов [1, 2] и винилпиридинов [3] было показано, что активированный красный фосфор ( $^*P_n$ ), полученный радиационной ( $^{60}Co$ ) полимеризацией белого фосфора, является эффективным фосфорилирующим реагентом в синтезе фосфорорганических соединений, в частности, фосфинов и фосфиноксидов. Способность активированного красного фосфора легко формировать связи углерод-фосфор может быть связана с наличием в его полимерной структуре радиационно-химических дефектов [4]. В аналогичных условиях технический красный фосфор малоэффективен в реакциях с органическими соединениями [1-3].

В данной работе мы впервые показали, что для активации технического красного фосфора можно успешно использовать также рентгеновское облучение. Сравнительная реакционная способность технического красного фосфора ( $P_n$ ) и его активированной модификации ( $^*P_n$ ), полученной в результате рентгеновского облучения (источник УРС-55), изучалась на примере реакции фосфорилирования фенилацетиленов.

Оказалось, что обе модификации красного фосфора ( $P_n, ^*P_n$ ) реагируют с фенилацетиленом в системе КОН – диметилсульфоксид (ДМСО) с образованием *Z,Z,Z*- и *E,Z,Z*-изомеров тристирилфосфина (Ia,б) и тристирилфосфиноксида (IIa,б), выход и соотношение которых зависят как от природы исходного красного фосфора, так и от температуры реакции.

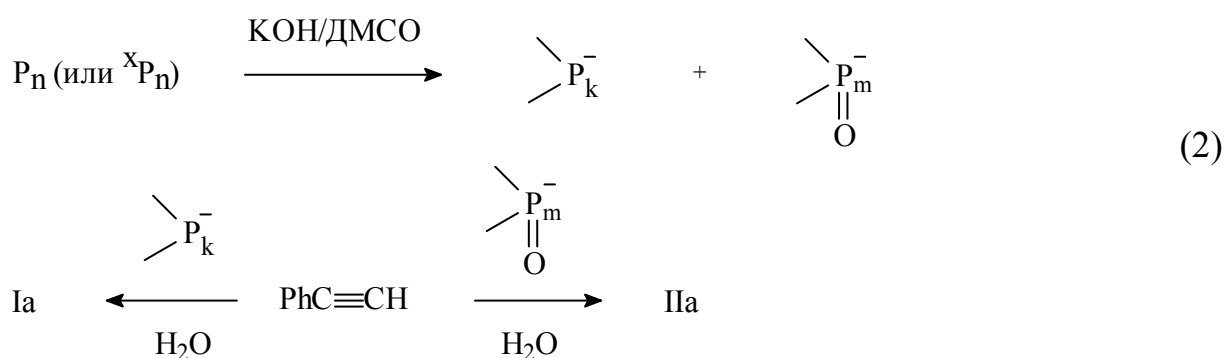




Кроме указанных соединений (I-II), в условиях реакции (1) образуются также полимеры состава  $(C_8H_{10}O_3P)_k$ , строение которых изучается.

Как следует из таблицы, суммарный выход продуктов (I, II) фосфорилирования фенилацетилена как при комнатной температуре, так и при нагревании ( $54-56^\circ C$ ) в 2-2.2 раза выше в случае активированного красного фосфора (таблица). Последний реагирует с фенилацетиленом стерео- и хемоселективно, образуя, в основном, *Z,Z,Z*-изомер тристирилфосфина (Ia) (таблица, оп. 2 и 4). В то же время фосфорилирование фенилацетилена техническим красным фосфором при комнатной температуре протекает с низкой конверсией  $P_n$  и приводит к преимущественному образованию *Z,Z,Z*-изомера тристирилфосфиноксида (IIa) (таблица, оп. 1). При повышении температуры процесса конверсия технического фосфора и суммарный выход продуктов увеличиваются. При этом изменяется также хемоселективность реакции, приводящей, в основном, к *Z,Z,Z*-изомеру тристирилфосфина (Ia) (таблица, оп. 3).

Преимущественное (или исключительное) образование *Z,Z,Z*-изомеров (Ia, IIa) тристирилфосфина или -фосфиноксида в реакции (1) согласуется с правилом транс-нуклеофильного присоединения к тройной связи фенилацетилена фосфид- или фосфинит-анионов, генерируемых из элементарного фосфора в присутствии сильного основания [5].



Поскольку фосфорилирование фенилацетилена триадой  $^xP_n - \text{KOH} - \text{DMCO}$  протекает хемоселективно и приводит только к тристирилфосфину (таблица, оп. 4), альтернативная схема образования изомеров тристирилфосфиноксида (IIa,б) окислением в условиях реакции (1) соответствующих изомеров тристирилфосфина (Ia,б) системой  $\text{KOH} - \text{DMCO}$ , очевидно, не реализуется.



Таблица

Фосфорилирование фенилацетилена элементарным фосфором<sup>а</sup>

№ опыта	Элементарный фосфор, ммоль	Фенилацетилен, ммоль	КОН, ммоль	ДМСО, мл	Н <sub>2</sub> O, мл	Температура, °С	Суммарный выход <sup>б</sup> I и II, %	Соотношение изомеров (I) и (II), %				Конверсия, %	
								Ia	Iб	Iа	IIб	Фосфор	Фенилацетилен
1	P <sub>n</sub> , 40	41	75	40	1,75	22	5	17	в	75	8	18	53
2	<sup>x</sup> P <sub>n</sub> , 40	41	75	40	1,75	22	10	71	2	21	6	Г	57
3	P <sub>n</sub> , 40	41	75	40	1,75	54-56	13	71	в	23	6	48	83
4	<sup>x</sup> P <sub>n</sub> , 50	55	101	50	2,30	54-56	29	93	7	в	в	Г	83

Примечание. Все эксперименты проводились в инертной атмосфере (аргон); время реакции 3 ч. б) Выход рассчитан на прореагировавший фенилацетилен; кроме соединений I и II в реакции образуется фосфорсодержащий полимерный продукт (0,19-0,80 г). в) Продукты не образуются. г) Конверсия фосфора не определена, поскольку последний содержит химически связанный с ним органический фрагмент.

Значительно более высокий суммарный выход продуктов реакции (1) при использовании в качестве фосфорилирующего агента активированного фосфора  $^x\text{P}_n$  можно объяснить тем, что в этом случае фосфорцентрированные анионы образуются из элементарного фосфора не только под действием сверхоснования (схема 2), но также и на стадии рентгеновского облучения.

Следует отметить, что конверсия фенилацетилена при взаимодействии с обеими модификациями красного фосфора ( $\text{P}_n$  и  $^x\text{P}_n$ ) приблизительно одинакова и несоизмеримо велика по сравнению с выходом продуктов фосфорилирования (I, II) (таблица). Это, вероятно, обусловлено побочным процессом образования в реакции (1) вышеуказанного полимерного продукта, а также известными превращениями в высокоосновных условиях самого фенилацетилена [6].

Примечательно, что непрореагировавший активированный фосфор, согласно данным элементарного анализа, содержит органические фрагменты, т. е. является, по-видимому, уже “привитым” гетероцепным сополимером.

Таким образом, показана принципиальная возможность использования рентгеновского облучения для получения новой активной модификации элементарного фосфора. Активированный таким путем красный фосфор является эффективным и перспективным фосфорилирующим реагентом, позволяющим, в частности, осуществлять хемо- и стереонаправленный синтез *Z,Z,Z*-изомера тристирилфосфина – ценного синтона [7], полупродукта [8], лиганда для дизайна металлокомплексных катализаторов нового поколения [7, 9, 10].

### Экспериментальная часть

Изомеры фосфина (Ia,б) и фосфиноксида (IIa,б) идентифицированы методами ИК и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  спектроскопии с использованием заведомых образцов [11]. ИК спектры получены на приборе Bruker-IFS-25 (KBr), спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$  записаны на спектрометре Bruker-DPX-400 (400 MHz) ( $\delta$ ,  $\text{CDCl}_3$ ). Технический красный фосфор облучали рентгеновским источником УРС-55.

**Приготовление облученного технического красного фосфора  $^x\text{P}_n$ .** 1.24 г красного фосфора запаивали в тонкостенный полиэтиленовый контейнер в атмосфере аргона под вакуумом. Контейнер облучали с противоположных сторон по 2.5 ч. Через 5 ч облучение прекращали, и, спустя 30 мин, полученный активированный фосфор ( $^x\text{P}_n$ ) вводили в реакцию с фенилацетиленом.

**Реакция красного фосфора ( $^x\text{P}_n$ ) с фенилацетиленом в системе КОН - ДМСО при комнатной температуре** (таблица, оп. 2). К суспензии

1.24 г облученного красного фосфора, 4.2 г растертого КОН, 35 мл ДМСО и 1.75 мл воды добавляли по каплям раствор 4.16 г фенилацетилена в 5 мл ДМСО в течение 1 ч при 22°C. Реакционную смесь перемешивали еще 2 ч при этой температуре и разбавляли водой (40 мл). Не вступивший в реакцию фосфор отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, затем последовательно промывали ацетоном и эфиром и вакуумировали до постоянного веса, получили 1.29 г вещества, содержащего по данным элементного анализа С 1.29%; Н 0.58%; Р 89.18%.

Фильтрат экстрагировали последовательно эфиром, бензолом и (после подкисления концентрированной HCl до слабокислой реакции) хлороформом. Полученные экстракты (эфирный, бензольный и хлороформный) промывали водой, сушили поташом и удаляли растворитель.

Из эфирного экстракта вернули 1.8 г (конверсия 57%) фенилацетилена. Неперегоняющийся остаток сушили в вакууме, получили 0.25 г продукта, содержащего по данным спектра ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{31}\text{P}$ , Z,Z,Z-тристирилфосфин, E,Z,Z-тристирилфосфина, Z,Z,Z-тристирилфосфиноксид и E,Z,Z-тристирилфосфиноксид в процентном соотношении = 71 : 2 : 21 : 6, соответственно. Их суммарный выход 10%.

Из бензольного экстракта выделили 0.01 г светложелтого полимерного продукта, в спектре ЯМР  $^{31}\text{P}$  которого присутствует уширенный сигнал в области 10-60 м. д., а в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  содержатся группы уширенных сигналов в следующих областях: 1.9-2.1, 2.75-2.9, 5.8-6.1, 6.9-7.6. Найдено, %: С 53.52; Н 6.14; Р 17.50. Вычислено для  $(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3\text{P})_k$ , %: С 51.90; Н 5.44; Р 16.73.

Из хлороформного экстракта получили 0.26 г желтого полимерного продукта, спектральные характеристики которого совпадают с таковыми для вышеприведенного полимера, выделенного из бензольного экстракта.

**Реакция технического красного фосфора с фенилацетиленом в системе КОН - ДМСО** проведена аналогично (см. таблица, оп. 1).

#### *Литература:*

1. Гусарова Н. К., Сметанников Ю. В., Сухов Б. Г., Малышева С. Ф., Тарасова Н. П., Трофимов Б. А. // ЖОХ. 2001. Т 71. Вып. 4. С. 688.
2. Гусарова Н. К., Сухов Б. Г., Малышева С. Ф., Казанцева Т. И., Сметанников Ю.
3. В., Тарасова Н. П., Трофимов Б. А. // ЖОХ. 2001. Т 71. Вып. 5. С. 768-770.
4. Гусарова Н. К., Шайхудинова С. И., Казанцева Т. И., Сухов Б. Г., Дмитриев В. И., Синеговская Л. М., Сметанников Ю. В., Тарасова Н. П., Трофимов Б. А. // ХГС. 2001. № 5. С. 628-632.

5. Сухов Б. Г., Малышева С. Ф., Сметанников Ю. В., Тарасова Н. П., Тирский В. В., Гусарова Н. К., Мартынович Е. Ф., Трофимов Б. А. // VI Всероссийская школа-семинар "Люминесценция и сопутствующие явления". Иркутск. 2000. С. 74.
6. Trofimov B. A., Gusarova N. K., Brandsma L. // Main Group Chem. News. 1996. V.
7. 4. № 1. P. 18-24.
8. Трофимов Б. А., Собенина Л. Н., Петрова О. В., Михалева А. И. // ДАН. 1993. Т. 328. № 1. С. 61-62.
9. Гусарова Н. К., Трофимов Б. А., Рахматулина Т. Н., Малышева С. Ф., Татарина А. А., Синеговская Л. М., Воронков М. Г. // ЖОХ. 1990. Т. 60. Вып. 2. С. 300-303.
10. Малышева С. Ф., Кузнецова Э. Э., Белогорлова Н. А., Козлова Г. В., Рахматулина Т. Н., Альперт М. Л., Гусарова Н. К., Трофимов Б. А. // Хим.- фарм. ж. 1998. № 11. С. 24-25.
11. Крайкивский П. Б., Сухов Б. Г., Малышева С. Ф., Сараев В. В., Гусарова Н. К. // Коорд. химия. 2001. В печати.
12. Ниндакова Л. О., Шаинян Б. А., Малышева С. Ф., Сухов Б. Г., Трофимов Б. А. // ЖОХ. 2001. В печати.
13. Гусарова Н. К., Арбузова С. Н., Шайхудинова С. И., Малышева С. Ф., Рахматулина Т. Н., Зинченко С. В., Дмитриев В. И., Трофимов Б. А. // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 1753-1759.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛА  
ИНДУЦИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Н.Л. Фатеева, Г.Г. Матвиенко\*, А.И. Гришин\*, О.А. Романовский\*,  
О.В. Харченко\*, Н.А. Воробьева\*\*, А.П. Зотикова\*\*

Томский Государственный Университет  
Институт оптики атмосферы СО РАН, Томск\*, 634055  
пр. Академический 1, *fnl@iao.ru*  
Филиал института леса им. Сукачева\*\*

В последнее время в различных областях науки широко применяются лидарные методы зондирования, позволяющие проводить дистанционные бесконтактные измерения. Актуальным является использование лидаров и для определения физиологического состояния растений в естественных условиях.

Фотосинтетическая функция листа и его пигментный комплекс характеризуются высокой степенью изменчивости. Эти изменения связаны с закономерностями развития листа, древесного организма и влиянием экстремальных факторов среды, которые существенно изменяют величину и ритм ростовых процессов, интенсивность фотосинтеза и характеристики пигментной системы. Пигментная система растений, в частности содержание хлорофилла, является критерием оценки состояния растительности и косвенно характеризует состояние окружающей среды.

Современные методики биохимического определения количественного содержания хлорофилла довольно трудоемки и требуют значительных временных затрат. Кроме того, при определении содержания хлорофилла в различных растворителях нарушается структура пигментного комплекса листа, что связано с трудностями интерпретации получаемых результатов. Все это говорит о необходимости разработки новых методов в исследованиях количественного содержания пигментов и организации пигментной системы растений. В настоящее время большое значение уделяется исследованию возможности привлечения флуоресцентных методов с применением лазера.

В данной работе исследовалось сезонное изменение суммы хлорофилла в весенне-летний период у хвойных и лиственных древесных растений, а также изменение в содержании хлорофилла в связи с увяданием хвои и листьев. Исследования проводились с мая по сентябрь. Объекты исследования: сосна, кедр, береза, осина. Содержание пигментов определяли спектрофотометрическим методом и параллельно проводилось лазерное зондирование тех же образцов растений. Образцы размещались в банках с водой на расстоянии 70 м от лазерного локаатора и

подвергались облучению в среднем 2 раза в неделю. При этом наблюдались флуоресцентные характеристики хлорофилла от момента среза образцов до стадии, соответствующей полному увяданию растений. Флуоресцентный лидар работает следующим образом: лазер генерирует световые импульсы на длине волны 1,64 мкм, далее излучение преобразуется во вторую гармонику и направляется на исследуемый объект. Под действием падающего света в стоксовой области спектра возбуждается излучение флуоресценции. Часть преобразованного и рассеянного излучения регистрируется приемными оптическими системами, в которых за счет полосовых фильтров осуществляется спектральная селекция принимаемого излучения. Измерение интенсивности излучения происходит на 3-х длинах волн: 685, 740 и 532 нм. Первые две длины волны обусловлены флуоресценцией хлорофилла типа *a* и *b* соответственно. Третья длина волны необходима для нормировки принятого излучения флуоресценции [1,2]. С выхода спектрофотометра излучение по световодам направляется на блок ФЭУ, использующихся в качестве фотодетекторов. Три электрических сигнала направляются на входы АЦП, имеющих частоту дискретизации 40 МГц. АЦП запускается импульсом синхронизации, формируемым специальной системой, одновременно с моментом излучения импульса. С выхода АЦП цифровая информация направляется в компьютер, где осуществляется регистрация, первичная статистическая обработка информации и запись её на диск.

Регистрируемые в приемном тракте значения лидарных сигналов описываются известным уравнением лазерной локации, которое можно записать следующим образом .

$$F(685) = F_0(532) \frac{532}{685} \frac{1-A(532)}{4\pi} \frac{S}{L^2} \varphi_1 T(532) T(685), \quad (1)$$

$$F(740) = F_0(532) \frac{532}{740} \frac{1-A(532)}{4\pi} \frac{S}{L^2} \varphi_2 T(532) T(740), \quad (2)$$

где:

$F_0$  - пиковая мощность лазерного импульса;

$A$  - альбедо;

$S$  - площадь приемного объектива;

$L$  - расстояние;

$T(685)$   $T(740)$  - прозрачность слоя атмосферы между лидаром и исследуемым растением на соответствующей длине волны;

$\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  - квантовый выход флуоресценции.

$$f = \frac{F(685)}{F(740)} = \frac{T(685) \varphi_1}{T(740) \varphi_2} \quad (3)$$

Анализируя последнее выражение можно отметить, что величина  $f$  прямо пропорциональна квантовому выходу флуоресценции. В зависимости от конкретного значения  $A$  связь  $f$  с  $\varphi$  приобретает точные фиксированные значения.

На рис.2 представлен временной ход флуоресцентных характеристик в относительных единицах. Нулевая отметка соответствует 20 апреля 1999 года. Вертикальные линии показывают моменты замены образцов. Анализ данных, приведенных на рис.2, показывает, что интенсивность флуоресценции для длин волн 685 и 740 нм существенно различается, причем наибольшие отличия наблюдаются для осины, а двухлетняя хвоя сосны и кедра характеризуется более постоянным содержанием хлорофилла по сравнению с листьями березы и осины.

Ранее нами проводились измерения лазерно - индуцированной флуоресценции хлорофилла с помощью лидара, регистрирующего эхо - сигналы на двух длинах волн 532 и 685 нм.

Результаты этих измерений показаны на рис.3. Особенности флуоресценции хвойных и лиственных растений хорошо известны и они объясняются изменением содержания хлорофилла в растительных тканях и могут служить методической основой для дистанционного контроля концентрации хлорофилла в зеленых растениях. Весь период наблюдений условно можно разделить на несколько интервалов: летне-осенний, зимний и весенний. Для летне-осеннего периода характерны наибольшие значения квантового выхода флуоресценции для всех типов растений в начале временного интервала и плавное уменьшение в конце. Этот период интересен наличием второго максимума величины  $f$  для лиственных деревьев, который приходится на начало сентября. Небольшое увеличение интенсивности флуоресценции для хвойных в этот период находится в пределах доверительного интервала для вероятности 0,95 поэтому не выделяется в качестве максимума.

Следует отметить, что период увеличения интенсивности флуоресценции для лиственных деревьев совпадает по времени с появлением первых желтых листьев на этих деревьях. Полученная закономерность объясняется разрушением пигментов и хлорофилл-белковых комплексов мембран тилакоидов и, возможно, перераспределением энергии между пигментными системами ФС1 и ФС2 в период листопада и возрастанием роли ФС2, обеспечивающей флуоресценцию на длине волны 685 нм. Проведенные в конце этого временного интервала дополнительные измерения показали, что флуоресценция на желтых листьях для березы и осины оказалась выше, чем на зеленых.

Сравнение данных, полученных на основе прямых измерений содержания хлорофилла (спектрофотометрический метод) и лидарных измерений показывает, что между ними существует определенная взаимосвязь. Между интегральной интенсивностью полосы флуоресценции и содержанием хлорофилла в исследуемых образцах обнаружена прямо пропорциональная зависимость. Методами лидарного зондирования можно определить видовую принадлежность деревьев, а также состояние их листового покрова. Наибольшим диапазоном изменчивости флуоресценции обладают листовые деревья.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты N 98-04-03099, N 99-04-49085.

### Литература:

1. Гришин А.И., Матвиенко Г.Г., Харченко О.В., Тимофеев В.И. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т.10. № 7. С.475-478.
2. Гришин А.И., Матвиенко Г.Г., Харченко О.В. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т.12. № 4. С.334 - 337.

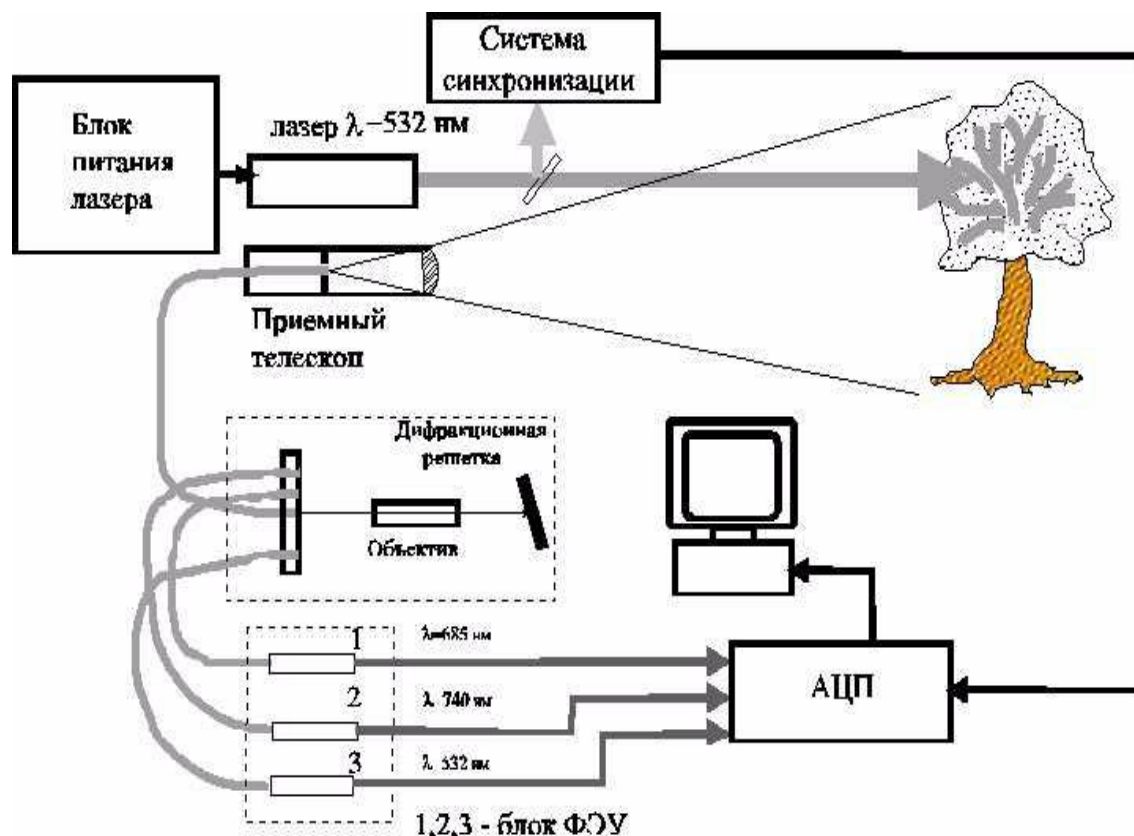


Рис.1. Функциональная схема лидарного зондирования флуоресценции растений с использованием трех длин волн зондирования.



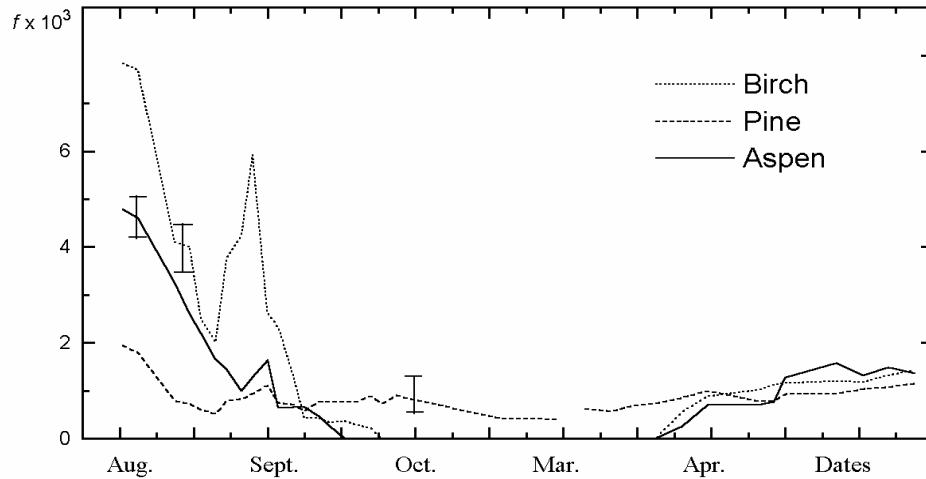


Рис.2 Временной ход флуоресцентных характеристик для кедра, сосны, березы и осины в относительных единицах.

Относит.единицы

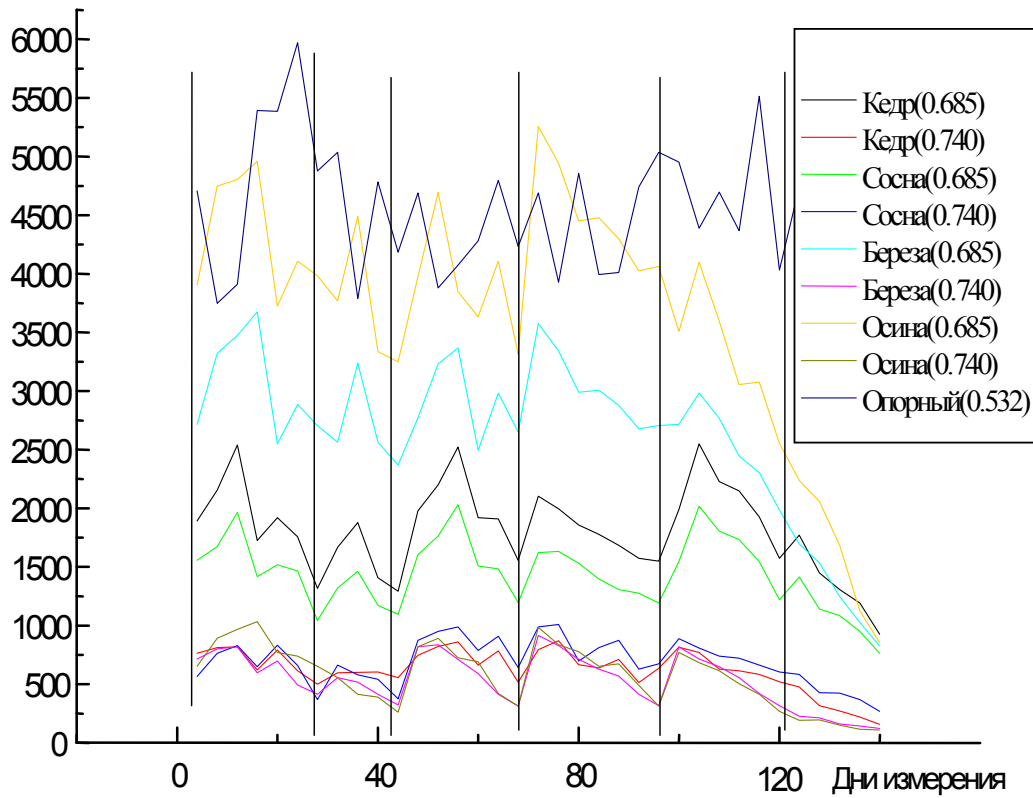


Рис.3. Временной ход отношения  $f$  для трех видов деревьев: сосна, осина, береза. Вертикальные отрезки дают доверительный интервал для вероятности 0,95.

## ПИКОСЕКУНДНАЯ ОПТОАКУСТИЧЕСКАЯ ГИПЕРЗВУКОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕРМАНИЯ

Н.В.Чигарев, Д.Ю.Паращук

### ВВЕДЕНИЕ

Гиперзвуковая спектроскопия уже достаточно давно и успешно применяется для исследования быстропротекающих процессов в твердых телах [1]. На сегодняшний день реализованы различные схемы возбуждения и детектирования акустических фононов с характерной частотой превышающей 10ГГц. Использование лазеров для фотовозбуждения и детектирования импульсов гиперзвука открывает широкие перспективы для спектроскопических приложений. С помощью сверхкоротких лазерных импульсов можно генерировать короткие видеоимпульсы гиперзвука в полупроводниках и металлах с характерной длиной звуковой волны вплоть до размеров ячейки кристаллической решетки (~1нм). При этом спектроскопическая информация о механизме и динамике преобразования оптической энергии в упругую, а также о распространении сформированного акустического импульса, заключена в форме такого видеоимпульса.

Для получения временного разрешения в лазерной оптоакустике используются два основных метода обработки импульсного сигнала: прямой и корреляционный. В первом случае временное разрешение задается наиболее длинным временем из времен отклика системы фоторегистрации и лазерного импульса. Во-втором случае измеряется временная свертка лазерного импульса и оптоакустического отклика. Временное разрешение здесь определяется длительностью лазерного импульса, причем система фоторегистрации может быть узкополосной. Заметим, что высокостабильные пико- и фемтосекундные лазеры позволяют получать высокую чувствительность фотодетектирования акустического импульса за счет применения методов синхронного детектирования, использующихся для непрерывных источников света.

В настоящей работе представлены результаты исследований образцов германия недавно разработанным нами методом лазерной гиперзвуковой спектроскопии, основанным на технике фотодефлекционных измерений типа «возбуждение-зондирования». Германий взят нами для исследования как хорошо изученный и широко используемый полупроводник, доступный в виде больших монокристаллов. Наш интерес к фотогенерации гиперзвука в германии связан с наличием в полупроводниках нетеплового электронно-деформационного механизма фотогенерации звука [2]. Как показывают расчеты, указанный механизм в полупроводниках примерно на порядок эффективнее термоупругого. Электронно-деформационный

механизм был достаточно хорошо изучен на наносекундной временной шкале [3]. Как показали наши исследования [4], применение пикосекундной оптоакустики позволяет выявить новые особенности электронно-деформационного механизма, связанные с диффузией плазмы фотогенерируемых носителей заряда.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ СХЕМА

В качестве образцов в наших экспериментах использовались два типа образцов монокристаллического германия. Во-первых, изучались пластины германия толщиной 5мм, отполированные с одной стороны с оптической точностью. На исследуемую поверхность были напылены многослойные диэлектрические покрытия с числом слоев  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$   $N=8$ , 18 и 36. Покрытие хорошо пропускало излучение возбуждения ( $\lambda_{\text{в}}=1064\text{нм}$ ) и имело коэффициент отражения излучения зондирования ( $\lambda_{\text{з}}/2=532\text{нм}$ )  $\approx 90\%$  для покрытия с числом слоев  $N=8$  и  $\geq 99\%$  для покрытий, имеющих  $N=18$  и 36. Диэлектрическое покрытие нужно, чтобы пространственно разделить области возбуждения и зондирования гиперзвука. Такое разделение необходимо для исключения паразитного дефлекционного сигнала, появляющегося при возбуждении градиента

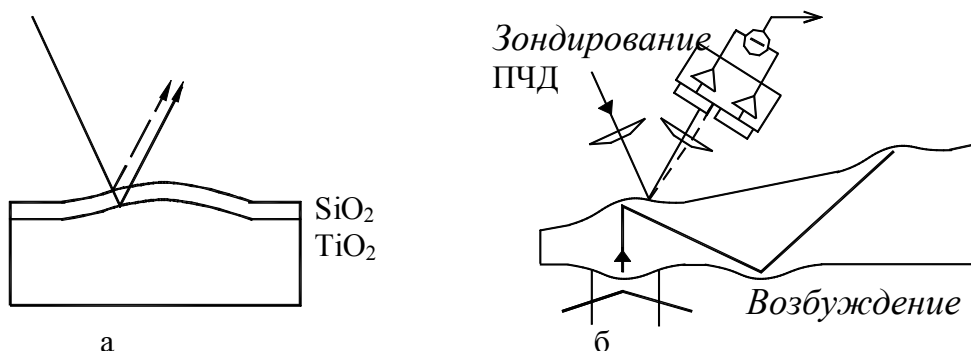


Рис. 1 Схема дефлекционного метода зондирования: на поверхности диэлектрического покрытия (а), на задней грани образца (б).

оптических констант поверхности полупроводника [5].

Во-вторых, были исследованы тонкие (минимальная толщина  $\sim 100\mu\text{м}$ ) пластины германия, обработанные с оптической точностью с двух сторон. Пластины имели клин между гранями  $\approx 3^\circ$ , требуемый для исключения интерференции акустического сигнала в пластине.

Экспериментально нами был реализован дефлекционный метод зондирования лазерно-наведенной деформации. Изучение фотовозбуждения гиперзвука проводилось с пластинами первого типа, когда фотовозбуждение звука велось вблизи области деформации (рис. 1(а)). Изучение эффектов распространения импульсов гиперзвука в германии велось на образце второго типа. В этом случае импульс гиперзвука возбуждался при поглощении импульса лазера на одной грани пластины германия. Далее гиперзвуковой импульс распространялся до

другой грани пластины и зеркально отражался от нее (рис. 1(б)). Нам удавалось регистрировать различные отражения гиперзвукового импульса вплоть до третьего.

В качестве источника излучения возбуждения и зондирования в схеме реализованного нами лазерного дефлекционного спектрометра (рис.2, зондирование на задней грани образца) применялся пикосекундный Nd:YAG-лазер с непрерывной ламповой накачкой. Мощность излучения лазера на длине волны  $\lambda_B=1064\text{нм}$  составляла  $\approx 1\text{Вт}$ , длительность импульсов  $\tau_L \approx 100\text{пс}$ , частота повторения  $100\text{МГц}$ . Пучок возбуждения модулировался электрооптическим модулятором МЛ102 на частоте  $6.2\text{МГц}$ . Вторая гармоника излучения лазера ( $\lambda_B/2=532\text{нм}$ ) использовалась в канале зондирования. Коллинеарные пучки возбуждения и зондирования фокусировались на поверхность образца линзами. Поверхностная плотность пучка возбуждения менялась в диапазоне  $10\text{-}50\text{ мкДж/см}^2$ . Для регистрации поперечного смещения зондирующего пучка использовался двухканальный резонансный позиционно-чувствительный фотодетектор

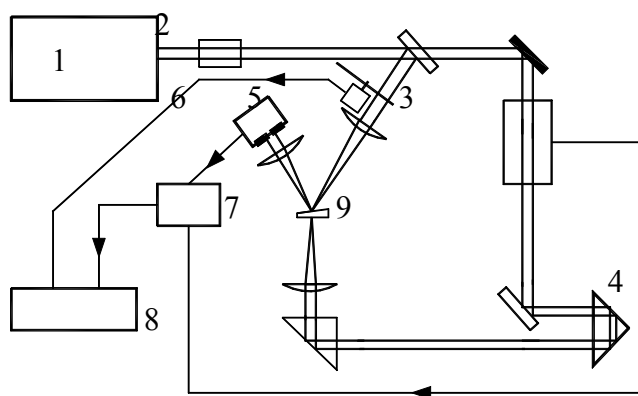


Рис. 2 Схема лазерного дефлекционного спектрометра. 1 – пикосекундный лазер, 2 – кристалл-удвоитель частоты, 3 – ЭОМ, 4 – линия задержки, 5 – механический прерыватель, 6 – ПЧД, 7 – преобразователь частоты, 8 – синхронный детектор. 9 – образец.

(ПЧД) на базе квадрантного фотодиода ФД-19. Излучение возбуждения отсекалось оптическим фильтром СЗС22. В экспериментах измерялся дефлекционный сигнал как функция временного рассогласования импульсов возбуждения и зондирования в диапазоне  $0\text{-}3\text{нс}$  с помощью линии задержки на уголкообразном отражателе.

Для достижения высокой чувствительности фотодефлекционной схемы нами была реализована система радиочастотного фотодетектирования [6]. Она представляет собой эффективный синхронный детектор на частоту  $6.2\text{МГц}$  с двойным преобразованием частоты вниз. Промежуточная частота составляла  $\approx 800\text{Гц}$ , сигнал на которой измерялся синхронным детектором SRS-510 (Stanford Research Systems). Опорный сигнал для SRS-510 вырабатывался механическим

прерывателем пучка зондирования, работающим на промежуточной частоте. Как показали наши измерения, чувствительность фотодетектирования на частоте 6.2МГц к наклонам лазерного пучка составляет  $\sim 0.1$ нрад, что позволяет измерять малые лазерно-наведенные деформации поверхности амплитудой 0.1пм [7].

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### 1. Зондирование гиперзвука на диэлектрическом покрытии

Для исследования процессов фотовозбуждения гиперзвука в монокристаллическом германии нами была реализована схема возбуждения-зондирования гиперзвука, приведенная на рис.1(a). Пучки

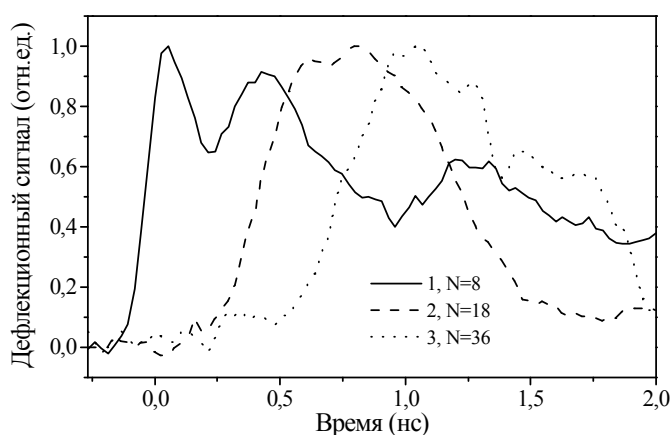


Рис. 3 Дефлекционный сигнал на поверхности диэлектрического покрытия с различным числом слоев.

возбуждения ( $\lambda_b=1064$ нм) и зондирования ( $\lambda_b/2=532$ нм) фокусировались на поверхность образца в пятна диаметром  $\approx 50$  и  $30$ мкм, соответственно.

На рис. 3 представлены зависимости дефлекционного сигнала от времени для трех типов диэлектрических покрытий. Покрытие с числом слоев  $N=8$  (кривая 1) пропускало  $\sim 10\%$  излучения зондирования, что давало пик дефлекционного сигнала в области нулевой задержки, возникающий за наведенного пучком возбуждения поперечного градиента оптических констант поверхности [5]. Второй пик на кривой 1 имеет временную задержку  $\approx 0.3$ нс по отношению к первому пику и связан с деформацией диэлектрического покрытия фотовозбужденным акустическим импульсом. Третий пик на кривой 1, появляющийся через  $\approx 1.3$ нс после возбуждения, по-видимому, связан с переотражениями акустического импульса от границ покрытия. Положение максимума акустических сигналов (второй пик на кривой 1 и пики на кривых 2 и 3) соответствует времени задержки распространения звука по толщине покрытия  $\tau=2N/c_a$ , где  $c_a \approx 7 \cdot 10^5$ см/с – средняя скорость звука в покрытии,  $l \approx 0.15$ мкм — средняя толщина слоя покрытия. Из рис. 3 следует, что длительность фронта и спада акустического импульса увеличивается с

ростом числа слоев диэлектрического покрытия. Таким образом, нам удалось зарегистрировать смещение слоев диэлектрического покрытия, вызванное воздействием акустического импульса, фотовозбужденного у поверхности германия.

## 2. Распространение гиперзвука

Эффекты распространения акустического импульса изучены нами в эксперименте с клиновидными пластинами германия. Измеренные акустические импульсы для длин распространения  $x \cong 110, 770$  и  $2300$  мкм представлены на рис. 4. Импульс, зарегистрированный на расстоянии 110 мкм от области возбуждения, имеет двухполярную форму, которая преобразуется в трехполярную с увеличением пройденного расстояния; фронт гиперзвукового импульса достаточно слабо зависит от пройденной дистанции и составляет  $\approx 250$  пс. Амплитуда смещения поверхности составляла  $\approx 6$  пм, что близко к рассчитанному по электронно-деформационному механизму значению [8].

Форма акустического сигнала не менялась при изменении средней мощности возбуждения в пределах одного порядка величины, а его амплитуда зависела от нее линейно, и, следовательно, эффекты нелинейности при возбуждении и распространении акустического импульса не существенны для исследованного диапазона мощностей. Форма акустического импульса практически не изменилась при смене длины волны возбуждения от 1064 к 532 нм без изменения других экспериментальных условий. Это наблюдение, как показано в [4], указывает на электронно-деформационный механизм возбуждения звука.

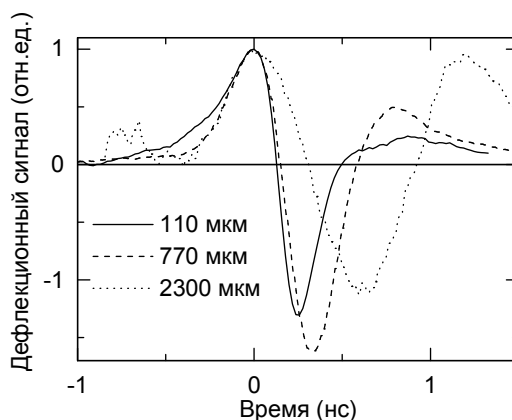


Рис. 4 Дефлекционный сигнал для различных длин распространения акустического импульса.

## АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Теория фотовозбуждения звука в непьезоэлектрическом полупроводнике с учетом термоупругого и электронно-деформационного механизма генерации развита в [2,11]. Из оценок следует [2], что эффективность электронно-деформационного механизма в германии примерно на порядок превышает эффективность термоупругого. Такие оценки подтвердились в наших экспериментах [4]. Поэтому анализ фотовозбуждения гиперзвука при приповерхностном поглощении лазерного импульса проводился нами в рамках электронно-

деформационного механизма согласно одномерному волновому уравнению:

$$U_{tt} - c_a^2 U_{xx} = (d/\rho_0) \cdot N_x, \quad (1)$$

где  $d = d_e + d_h$  — суммарная константа деформационного потенциала электронов и дырок,  $\rho_0 = 5,3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup> — плотность германия,  $c_a = 5,5 \cdot 10^3$  м/с — скорость звука в германии;  $U(t,x)$  — смещение,  $N(t,x)$  — плотность фотовозбужденной электронно-дырочной плазмы (ЭДП). Граничное условие для свободной поверхности образца имеет вид:

$$-c_a^2 U_x(t,x=0) = (d/\rho_0) \cdot N(t,x=0). \quad (2)$$

Решение уравнения (1) с граничным условием (2) в спектральной форме и имеет вид [2,11]:

$$\tilde{u}_D(\omega) = u_0 \frac{m_D \omega_D}{\omega_D + i\omega} \left[ \frac{\omega_D}{\omega^2 + m_D^2 \omega_D^2} + \frac{1}{\sqrt{-i\omega} (m_D \sqrt{\omega_D} + \sqrt{-i\omega})} \right] \tilde{f}(\omega), \quad (3)$$

где  $\omega_D = c_a^2/D$ ,  $m_D = \alpha D/c_a$ ,  $\tilde{f}(\omega)$  — спектр лазерного импульса.

На рис. 5 приведен расчетный импульс гиперзвука, фотовозбужденный в германии и для сравнения динамика дефлекционного сигнала, зарегистрированного на германиевой пластине с покрытием (число слоев  $N=18$ ). Отличие эксперимента и модели хорошо видно: в эксперименте с покрытием регистрировался импульс с более длинным фронтом и спадом по сравнению с моделью.

Наблюдаемая временная задержка и увеличение длительности фронта дефлекционного сигнала может быть объяснено двумя факторами: оптическим и акустическим. Первый связан с тем, что импульс зондирования отражается не только от последнего слоя покрытия

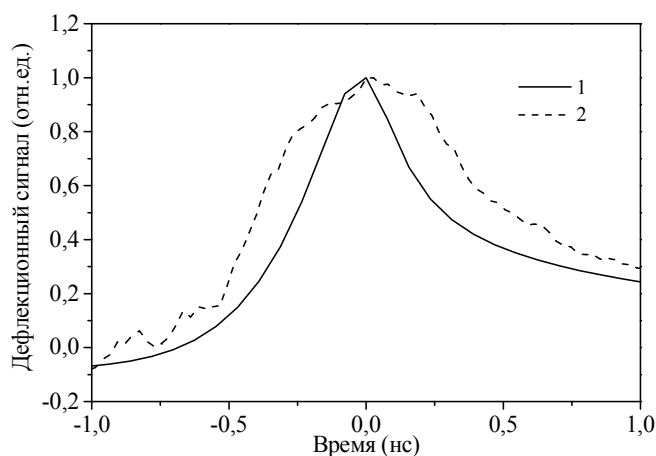


Рис. 5 Расчетный профиль импульса гиперзвука на фотовозбуждаемой поверхности (1) и динамика дефлекционного сигнала на поверхности покрытия с числом слоев  $N=18$  (2).

(дальнего от поверхности германия), но и проникает в него на глубину порядка 10 слоев.

Коэффициент отражения излучения зондирования от интерфейса  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  по амплитуде составляет заметную величину  $r = (n_1 - n_2)/(n_1 + n_2) = 0,22$ , где  $n_1 = 1,46$  и  $n_2 = 2,3$  — показатели преломления  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , соответственно.

Таким образом, дефлекционный сигнал, формируемый отражениями от многих слоев покрытия, содержит

вклады от слоев, разделенные по времени на характерное время

прохождения акустического импульса одного слоя. Для пары слоев  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  среднее время задержки составляет  $\tau=1/c_a \approx 40$  пс. Заметим, что временная задержка при распространении света по толщине покрытия на три порядка меньше задержки распространения звука и ей можно пренебречь. Второй фактор связан с интерференцией акустического импульса, возникающей в многослойном покрытии за счет различия акустических импедансов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ . Акустические импедансы слоев  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  заметно отличаются  $Z_1=3,4 \cdot 10^6$  и  $Z_2=1,5 \cdot 10^6$  г·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>, соответственно, что определяет коэффициент отражения акустического импульса от интерфейса  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$   $R_a=(Z_1-Z_2)/(Z_1+Z_2) \approx 0,4$  по амплитуде. Ясно, что указанные два фактора будут приводить к уширению и временной задержке дефлекционного сигнала с характерным временем, соответствующим прохождению звука по толщине покрытия.

Использованная модель свободной поверхности германия ( $N=0$ ), вообще говоря, справедлива только для акустически тонкого покрытия, т.е. с толщиной  $Nl \ll \lambda$ , где  $\lambda$  — длина звуковой волны. В наших условиях в Ge возбуждается широкополосный акустический импульс с наиболее короткими длинами волн до  $\lambda \sim 6$  мкм [8]. Таким образом, в случае покрытия с числом слоев  $N=8$  ( $Nl \approx 2,4$  мкм) для большей части спектра акустического импульса приближение акустически тонкого покрытия хорошо выполняется. Для более толстых покрытий это приближение становится менее корректным.

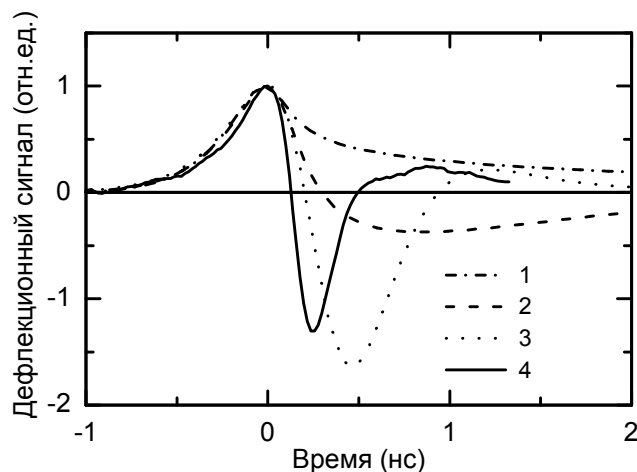


Рис. 6 Расчетные профили акустического импульса для длин распространения  $x=0$  (1), 110 (2), 770 мкм (3) и экспериментальный импульс гиперзвука для  $x=110$  мкм. На вставке представлены расчетный ( $D=20$  см<sup>2</sup>/с) и экспериментальный профили фронтов акустического импульса.

Таким образом, многослойное диэлектрическое покрытие, т.е. дихроичное зеркало для пучков возбуждения и зондирования, позволяет пространственно разделить области возбуждения гиперзвука и его



детектирования и, тем самым, подавить паразитный дефлекционный сигнал, несвязанный с механическим смещением поверхности (рис. 3, первый пик на кривой 1). В тоже время, проведенный нами анализ результатов не позволил извлечь подробную информацию о форме генерируемого акустического импульса.

Анализ результатов экспериментов с клиновидными пластинами германия требует учета эффектов дифракции и поглощения гиперзвука. Поглощение и дифракция в квазиоптическом приближении учитываются умножением исходного спектра импульса  $\tilde{u}_D(\omega)$  на множитель [9]:

$$\tilde{K}(\omega) = \tilde{K}_a(\omega) \times \tilde{K}_d(\omega),$$

$$\tilde{K}_d(\omega) = \frac{1}{1 + i \frac{x}{L_d}} \exp \left\{ - \frac{r^2}{a^2 \left( 1 + i \frac{x}{L_d} \right)} \right\},$$

где коэффициент, учитывающий дифракцию:

в котором  $a$  – радиус акустического пучка при  $x=0$  по уровню  $1/e$ ,  $L_d = \omega a^2 / (2 c_a)$  — дифракционная длина акустического пучка на частоте  $\omega$ . Отметим, что учет дифракции с помощью приведенного квазиоптического приближения верен в том случае, когда характерная длина гиперзвуковой волны удовлетворяет условию  $\lambda \ll 2a$ .

Учет поглощения гиперзвука дается множителем вида:

$$\tilde{K}_a(\omega) = \exp \left( - \frac{\gamma \omega^2 x}{4\pi^2} \right),$$

где коэффициент  $\gamma = 2,75 \text{ см}^{-1} \text{ ГГц}^{-2}$  для кристаллического германия [10].

На рис. 6 приведены экспериментальный импульс для длины распространения гиперзвука  $x=110 \text{ мкм}$  и расчетные для различных длин распространения. Для  $x=110 \text{ мкм}$  наблюдается значительное отличие эксперимента и расчета на спаде импульса: модельный импульс имеет значительно более длинный спад, чем экспериментальный. Нами было найдено, что причина рассогласования заключается в использованной нами модели распространения гиперзвука, основанной на квазиоптическом приближении. Действительно, характерная частота модельного импульса при  $x=0$  составляет  $\approx 0.1 \text{ ГГц}$ , что соответствует длине волны гиперзвука  $\lambda \approx 2a$ , следовательно, учет дифракции низкочастотных компонент в квазиоптическом приближении не вполне адекватен.

Сравнение эксперимента и модели для длины распространения  $x=2300 \text{ мкм}$  выявляет значительно лучшее согласование, чем для  $x=110 \text{ мкм}$

(рис.7). Это может быть объяснено тем, что условие применимости квазиоптического приближения в этом случае выполняется для большинства присутствующих в импульсе частотных компонент. Действительно, для характерной длины волны экспериментального импульса, соответствующей пику его спектра, имеем  $\lambda/2a \approx 0,2$ .

Таким образом, вторая фаза импульса гиперзвука возникает при его распространении, а не при его фотовозбуждении. На это же указывает эксперимент по регистрации импульса на передней поверхности – импульс имеет однополярный, а не двухполярный вид (рис.5). Существенно, что измеренные с помощью многослойных диэлектрических покрытий дефлекционные сигналы всегда имеют однополярный профиль, который предсказывает модель электронно-деформационного возбуждения гиперзвука в германии.

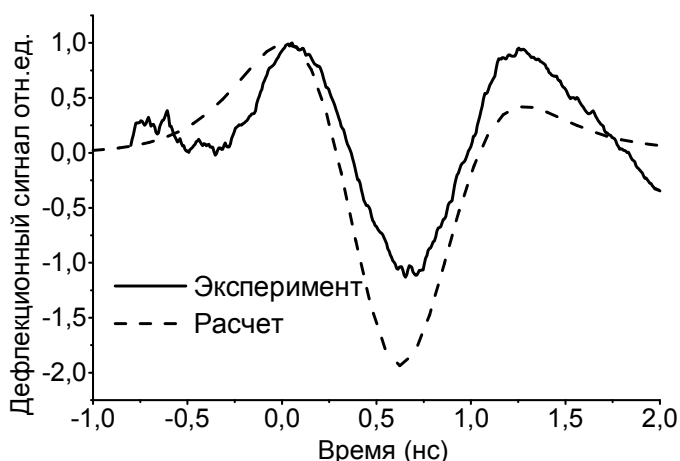


Рис. 7 Расчетные и экспериментальные импульсы для  $x=2500\text{мкм}$ .

В заключение отметим, что с помощью разработанного нами метода пикосекундной оптоакустической спектроскопии удалось впервые детально измерить профиль гиперзвукового импульса. Проведенный анализ измеренных профилей позволил определить механизм фотовозбуждения гиперзвука в германии на пикосекундной временной шкале. Отметим также важный физический результат, подробно обсуждаемый в [4]: фронт фотовозбужденной плазмы свободных носителей в германии распространяется со сверхзвуковой скоростью в течении первых сотен пикосекунд после возбуждения.

Авторы благодарны В.Э. Гусеву за стимулирующие дискуссии. Работа выполнена при поддержке гранта INTAS 97-31680.

#### *Литература:*

1. В. Такер, В. Рэмpton, Гиперзвук в твердых телах, (Наука, Москва, 1978).

2. В.Э. Гусев, А.А. Карабутов, Лазерная оптоакустика (Наука, Москва, 1991).
3. S.M. Avanesyan, V.E. Gusev, N.I. Zheludev, Appl.Phys.A., 1986, 40, p.163.
4. N.V. Chigarev, D.Yu. Paraschuk, X.Y. Pan, V.E. Gusev, Phys. Rev. B., 2000, 61, p.15837.
5. J.E. Rothenberg, Opt. Lett., 1988, V.13, p.713.
6. D.Yu. Paraschuk, T.A. Kulakov, O.Yu. Nedopekin, N.V. Chigarev, and X.Y. Pan, Rev. Sci. Instrum., 1997, V.68, p.3989.
7. Д.Ю. Парашук, Н.В. Чигарев, Оптика и Спектроскопия, 1997, 82, с.908.
8. Н.В.Чигарев, Кандидатская диссертация. Физический факультет МГУ, Москва, 1998.
9. М.Б. Виноградова, О.В. Руденко, А.П. Сухоруков, Теория волн, (Наука, Москва, 1990).
10. Акустические кристаллы, Справочник под редакцией М.П. Шаскольской, (Наука, Москва, 1982).
11. С.А.Ахманов, В.Э.Гусев, УФН, 1992, 162, с.3-88.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК МЕТОД ХАРАКТЕРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Т.С. Шамирзаев, К.С. Журавлев

*Институт физики полупроводников СО РАН, 630090, Новосибирск,  
Лаврентьева 13,  
e-mail: timur@thermo.isp.nsc.ru*

В настоящее время кремний широко используется для изготовления микроэлектронных приборов. Основными параметрами, определяющими свойства микроэлектронных приборов, являются концентрация легирующей примеси, а также состав и концентрация фоновых примесей и дефектов, введенных при росте кристаллов и в технологических процессах изготовления приборов. Одним из удобнейших методов для контроля примесей и дефектов в кремнии является бесконтактный и неразрушающий метод низкотемпературной фотолюминесценции.

В данной лекции будут рассмотрены особенности и возможности этого метода для характеристики кристаллического кремния.

В первом параграфе рассматриваются особенности электронной структуры кремния и методы измерения низкотемпературной фотолюминесценции. Во втором параграфе описаны собственная и несобственная фотолюминесценция кремния, зависимость ее спектра от температуры измерений и условий возбуждения фотолюминесценции. Получение количественной информации о составе и концентрации примесей на основе анализа спектров низкотемпературной фотолюминесценции рассматривается в третьем параграфе. И в заключении рассмотрена фотолюминесценция квантово-размерных структур на основе гетеропары Si-Ge.

### **I. Методические вопросы измерения фотолюминесценции кремния**

Особенности фотолюминесценции кремния обусловлены его зонной структурой. Потолок валентной зоны кремния расположен в центре зоны Бриллюэна, а шесть эквивалентных минимумов зоны проводимости расположены в направлении (001) на расстоянии примерно равном  $10^7$  см<sup>-1</sup>. Волновой вектор фотонов испускаемых в процессе в оптических переходах имеет гораздо меньшую величину  $10^5$  см<sup>-1</sup>, поэтому прямые оптические переходы изображены на этой схеме как вертикальные стрелки. Ширина "прямой" запрещенной зоны составляет в кремнии около 3,4 эВ, следовательно прямозонное поглощение имеет место только для фотонов с

энергией превышающей это значение. Для фотонов с меньшими энергиями поглощение и излучение будут иметь место через не прямые переходы. Выполнение требований на сохранение в процессе оптического перехода волнового вектора обеспечивается участием в таких переходах колебаний решетки или примесных центров. При этом минимальная энергия фотона необходимая для непрямого оптического перехода составляет нулевой температуре :  $E_g=1.170$  эВ. Требование на участие в оптическом переходе третьей квазичастицы (кроме электрона и дырки) приводит к существенному уменьшению вероятности излучательной рекомбинации и, следовательно, квантовой эффективности ФЛ. К сожалению в литературе приводится очень мало данных по оценкам величины квантовой эффективности ФЛ в кремнии. Имеющиеся цифры варьируются от  $5 \times 10^{-4}$

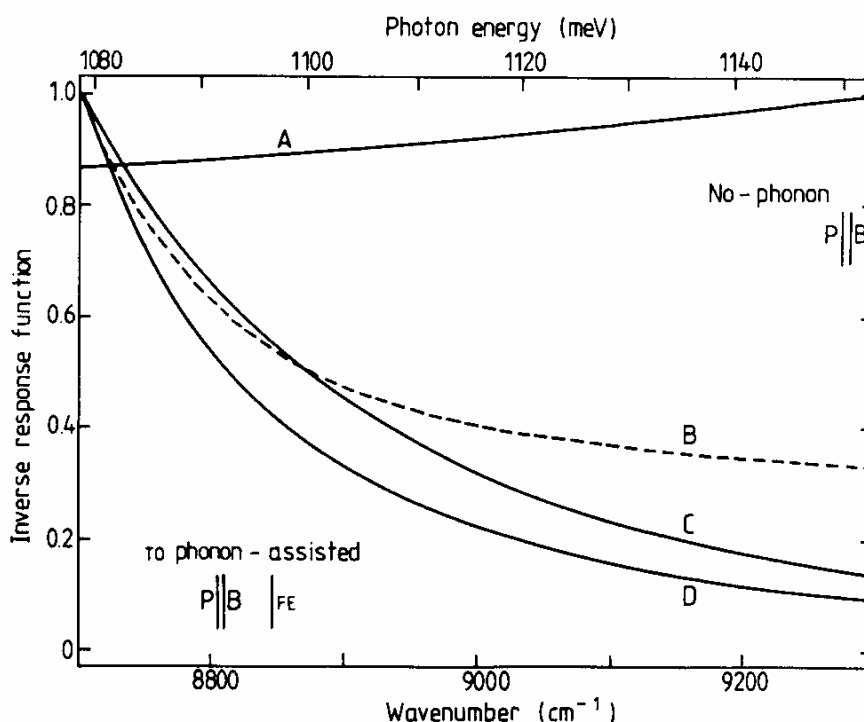


Рис. 1. Спектральные зависимости обратной чувствительности ФЭУ и германиевого фотоприемника North Cost

- A - Германиевый детектор North-Coast при температуре 77 К
- B - ФЭУ VPM159 с фотокатодом A3-B5 при температуре 196 К
- C - ФЭУ EMI 9684 с фотокатодом S1 при температуре 196 К
- D - ФЭУ EMI 9684 с фотокатодом S1 при температуре 85 К

для излучения, связанного с рекомбинацией электронов и дырок в электрон-дырочных каплях до 0,05 для рекомбинации через уровни глубокого центра создаваемого в кремнии при легировании серой [1].

Низкая квантовая эффективность ФЛ требует высокой чувствительности фотоприемников используемых для ее регистрации. До 1976 г почти все работы по ФЛ кремния велись с использованием в качестве фотоприемника - фотосопротивления на основе PbS, которое обладает относительно низкой чувствительностью поэтому до этого

времени были изучены только высокоэнергетичные интенсивные линии - свободный экситон, и экситоны связанные на мелких примесях (с энергиями в диапазоне 1.15 - 1.0 эВ). Прогресс в получении информации о более слабых низкоэнергетических линиях примесной и дефектной рекомбинации начался после появления германиевого фотоприемника - созданного фирмой North Cost Optical System detector, которая в настоящий момент является мировым лидером в производстве таких детекторов. Отношение сигнал/шум в этом фотоприемнике на несколько порядков величены выше чем в детекторах на основе PbS. Помимо германиевых фотодетекторов North Cost, для измерения ФЛ в экситонной области спектра широко используют фотоэлектронные умножители с S-1 фотокатодом. Как видно из рисунка 1, на котором представлены спектральные зависимости обратной чувствительности различных ФЭУ с S-1 фотокатодом и германиевого фотоприемника North Cost в экситонной области спектра применение ФЭУ предпочтительнее поскольку они имеют в несколько раз большую чувствительность [2].

Для возбуждения ФЛ кремния, как правило, используется излучение Криптонового или Аргонового лазеров с энергией фотонов около 2 эВ [1]. Поскольку при низких температурах ФЛ наблюдается с глубины порядка глубины поглощения возбуждающего излучения то изменение длины волны возбуждения приводит к изменению толщины изучаемого слоя, например для линии 1.84 эВ криптонового лазера глубина поглощения составляет примерно 5 мкм, в то время как при возбуждении аргоновым лазером с энергией 2.54 эВ глубина поглощения составляет около 1 мкм. Низкая эффективность ФЛ накладывает свои требования и на интенсивность возбуждающего света. Типичные значения мощностей используемых для возбуждения ФЛ кремния лежат в диапазоне 100 - 500 мВт, причем из-за высокого коэффициента преломления кремния при нормальном падении отражается более трети от падающего излучения.

Говоря о методике измерения спектров ФЛ необходимо также упомянуть геометрии измерения и подготовке образцов. Возбуждающее люминесценцию лазерное излучение направлено перпендикулярно плоскости образца, а сигнал ФЛ собирается из торца. Такая геометрия позволяет значительно уменьшить интенсивность лазерного излучения направляемого в щель спектрального прибора, и таким образом, уменьшить уровень рассеянного света. Вследствие малого угла полного внутреннего отражения равного для краевого излучения ФЛ в кремнии примерно 17 градусам, диаграмма направленности излучения ФЛ вышедшего из торца образца направлена под углом 45 градусов к оси возбуждения (из-за полного внутреннего отражения излучения ФЛ от поверхности образца).

Из-за того, что неравновесные носители заряда (или экситоны если говорить ФЛ при низких температурах) расположены в основном близи

поверхности ее состояние оказывает сильное влияние на интенсивность экситонной ФЛ. Поскольку экситоны могут легко захватываться на уровни поверхностных центров безызлучательной рекомбинации. Удаление поверхностного окисла путем химического травления, позволяет значительно снизить концентрацию поверхностных центров безызлучательной рекомбинации. Нам удавалось увеличивать интенсивность ФЛ в несколько раз.

## II. Собственная и несобственная фотолюминесценция кремния, зависимость ее спектра от температуры измерений и условий возбуждения фотолюминесценции.

При низких температурах носители заряда в кремнии связываются в экситоны Ванье-Мотта. Энергия связи экситона в основном состоянии  $1s$  составляет 14,3 мэВ. В спектрах экситонного поглощения обычно наблюдается только первые два экситонных состояния  $1s$  и  $2s$  разница энергий между ними составляет 10,7 мэВ. Причем отношение вероятностей этих переходов  $I_1/I_2=7$ , а вероятность возбуждения экситона в более высокое возбужденное состояние значительно меньше.

При температурах ниже 30 К, в спектрах ФЛ высокочистого кремния доминируют линии фононных повторений свободного экситона. Энергии фононов участвующих в оптических переходах, полученные из спектров поглощения и люминесценции составляют: 18,4 мэВ (ТА) 56,2 мэВ

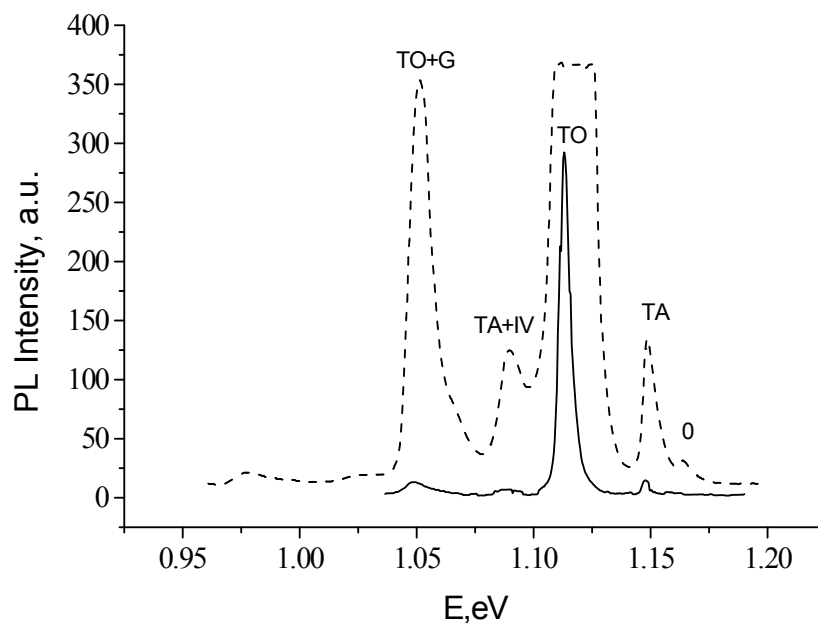


Рис. 2. Собственная ФЛ кремния.

(TO)58,0 мэВ (LO) [1].

На рисунке 2, представлен спектр экситонной ФЛ полученный при температуре 26 К. Видно, что наиболее интенсивной линией является переход с испусканием ТО фонона. Наблюдаются также и слабо интенсивные многофононные повторения свободного экситона. И запрещенная в идеальном кристалле кремния безфононная линия. Ее появление связывалось со слабым отклонением кристалла от кубической симметрии, по-видимому, из-за деформации.

При температурах выше 15 К соотношение между интенсивностями линий переходов с участием ТА:ЛО:ТО фонов равно, соответственно, 0.03:0.1:1. При понижении температуры относительная интенсивность линии ЛО возрастает до значения 0.33 от интенсивности линии ТО. Такая температурная зависимость интенсивности линии ЛО обусловлена расщеплением основного состояния экситона из-за анизотропии эффективной массы экситона. Величина расщепления составляет 0.3 meV. Вероятность фононных повторений для экситонов находящихся в различных состояниях определяется правилами отбора. При понижении температуры увеличивается относительная доля экситонов находящихся в нижележащем состоянии, для которых относительная вероятность рекомбинации с испусканием ЛО фонона выше.

Форма линий рекомбинации свободных экситонов описывается выражением

$$I(E)=(E-E_0)^{1/2} \exp[-(E-E_0)/kT], \quad (1)$$

где  $E_0$  - пороговая энергия ФЛ,  $(E-E_0)^{1/2}$  - член описывающий энергетическую зависимость плотности экситонных состояний, а экспонента отражает Больцмановское распределение экситонов по энергиям. Ширина линий фононных повторений на половинной интенсивности линейно зависит от температуры и описывается выражением  $W=1.795 \cdot kT$ .

Вероятность рекомбинации свободного экситона мала из-за того, что электрон и дырка из которых он состоит имеют сильно разные значения волнового вектора. Поэтому экситоны живут долго (время жизни точно неизвестно но наибольшее из опубликованных значений составляет 60 мкс [3]) и с высокой вероятностью захватываются различными ловушками. Если этими ловушками являются мелкие доноры и акцепторы, то энергия связи экситона на них невысока и составляет несколько мэВ. Поэтому при повышении температуры происходит термическая ионизация связанных экситонов и интенсивность линии свободного экситона возрастает. При дальнейшем повышении температуры интенсивность этой линии снова падает из-за термической диссоциации свободных экситонов. Таким образом температурная зависимость интенсивности линии свободного



экситона имеет максимум приходящийся на температуру вблизи 20 К. Необходимо отметить что подобную температурную зависимость интенсивности имеет ФЛ от множества примесей и дефектов в кремнии.

При повышении плотности мощности возбуждения до уровня выше чем  $3 \text{ Вт/мм}^2$  из-за низкой вероятности экситонной рекомбинации неравновесные носители заряда не успевают рекомбинировать через экситонный канал рекомбинации. Это приводит к тому, что электроны и дырки скапливаются вблизи минимумов соответствующих зон образуя так называемые электрон-дырочные капли с высокой плотностью носителей заряда ( $3 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). В результате высокой плотности носителей заряда повышается вероятность Оже рекомбинации (время жизни по отношению к этому процессу в кремнии составляет 150 нс в противоположность 60 мкс для излучательной рекомбинации экситонов), поэтому при высоких плотностях мощности основным каналом рекомбинации является безызлучательная рекомбинация. Эффективность люминесценции равна примерно  $5 \times 10^{-4}$ . Рекомбинация в электрон-дырочных каплях с испусканием LO и TO фононов наблюдается в виде широкой полосы с максимумом вблизи 1,08 эВ, как это видно на рисунке 3.

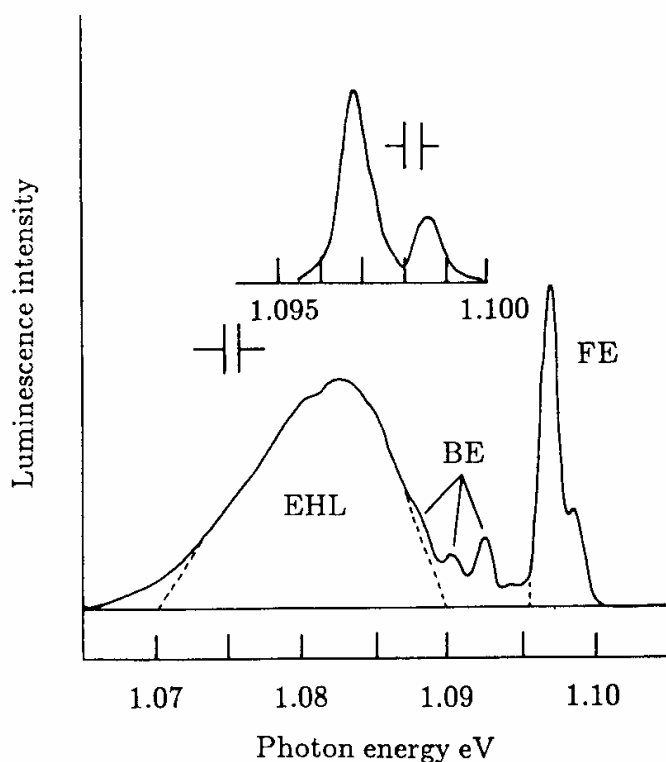


Рис. 3. Спектр ФЛ электрон-дырочных капель при высоких уровнях возбуждения.

Водородоподобными донорами в кремнии являются примеси замещения 5 группы периодической таблицы (P, As, Sb, Bi) и атом из 1 группы Li встраивающийся в междоузлия.

Водородоподобными акцепторами в кремнии являются примеси замещения B, Al, Ga, In и Tl.

Люминесценция связанная со всеми этими примесями легко регистрируются несмотря на ее низкую квантовую эффективность.

Рассмотрим ФЛ при следующих условиях :

- 1) низкая концентрация доноров и акцепторов при низком уровне возбуждения
- 2) низкая концентрация примеси при высоком уровне возбуждения

## 3) высокая концентрация доноров и акцепторов

При низких концентрациях примеси доноры и акцепторы эффективно захватывают экситоны. Энергию связи экситона на примеси можно определить по сдвигу энергетического положения линии рекомбинации связанного экситона в спектре ФЛ относительно линии рекомбинации свободного экситона. Типичный спектр экситонной

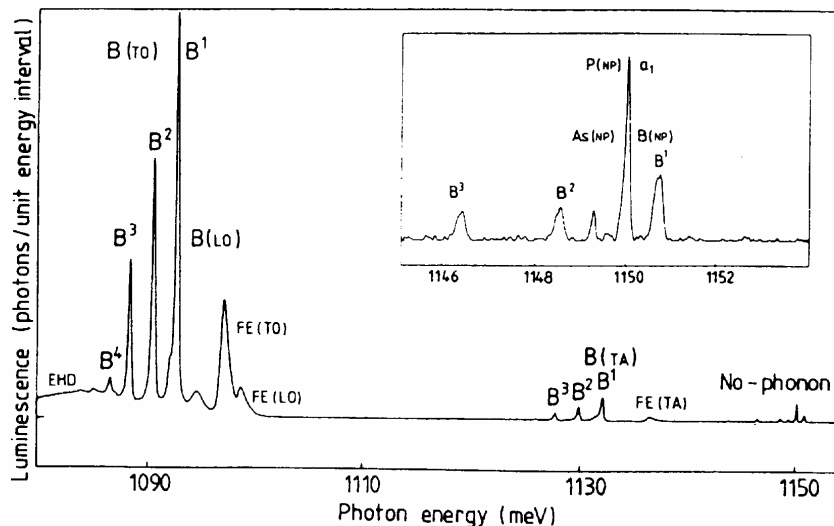


Рис. 4. Спектр экситонной ФЛ кремния, содержащего бор, фосфор и мышьяк в следующих концентрациях  $[B] = 1,3 \times 10^{13} \text{ см}^{-3}$ ;  $[P] = 1,8 \times 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ;  $[As] = 3 \times 10^{11} \text{ см}^{-3}$ .

фотолюминесценции кремния представлен на рисунке 4.

Экспериментально установлены следующие энергии связи для экситонов на различных примесях: для экситонов связанных на акцепторах:  $E_B = 3,8 \text{ мэВ}$ ,  $E_{Al} = 5,1 \text{ мэВ}$ ,  $E_{Ga} = 5,7 \text{ мэВ}$ ,  $E_{In} = 14,0 \text{ мэВ}$ ,  $E_{Tl} = 43,8 \text{ мэВ}$ ; для экситонов связанных на донорах:  $E_P = 4,7 \text{ мэВ}$ ,  $E_{As} = 5,4 \text{ мэВ}$ ,  $E_{Sb} = 5,0 \text{ мэВ}$ ,  $E_{Bi} = 7,7 \text{ мэВ}$ ,  $E_{Li} = 3,6 \text{ мэВ}$ .

Необходимо отметить, что для энергии связи экситона в соответствии с эмпирическим правилом, установленным Haynes составляет 0.1 от величины энергии связи электрона (дырки) на доноре (акцепторе). Радиационные времена жизни измеренные при температуре жидкого гелия уменьшаются с повышением энергии связи экситона из-за повышения степени локализации экситона на центре и составляют для различных экситон-примесных комплексов:  $\tau_B = 1055 \text{ нс}$ ,  $\tau_{Al} = 76 \text{ нс}$ ,  $\tau_{Ga} = 77 \text{ нс}$ ,  $\tau_{In} = 2,7 \text{ нс}$ ,  $\tau_{Tl} = 0,27 \text{ нс}$ ,  $\tau_P = 272 \text{ нс}$ ,  $\tau_{As} = 183 \text{ нс}$ ,  $\tau_{Bi} = 8,6 \text{ нс}$ ,  $\tau_{Li} = 1150 \text{ нс}$ . Таким образом, энергии экситонов связанных на различных примесях различаются и это позволяет использовать ФЛ для определения химического состава примесных атомов в кремнии. Неопределенность, которая возникает в из-за близости энергий, как например в случае доноров Sb и P разрешается путем измерения отношения интенсивности бесфононных линий связанных экситонов и их ТО фононных повторений, поскольку эти отношения различны для разных примесей.

Спектральные положения линий экситонов связанных на различных донорах и акцепторах, а также отношения интенсивностей приведены в таблице 1.

Таблица 1 .  
Спектральные положения линий NP и TO и отношение их интенсивностей для различных мелких примесей

Элемент	линия $\alpha 1$ NP	линия $\alpha 1$ TO	$I_{NP}/I_{TO}$
P	1150,01 мэВ	1092,1 мэВ	0,3
As	1149,20 мэВ		1
Sb	1150,10 мэВ	1092,6 мэВ	0,025
B	1150,72 мэВ	1093,0 мэВ	0,015
Al	1149,56 мэВ	1091,8 мэВ	0,3
Ga	1149,03 мэВ	1091,3 мэВ	0,28

Особенностью комплекса экситон-акцептор является то, что полный момент этой системы может принимать 2 значения  $J=0$  и  $J=2$  поэтому линия экситона связанного на акцептора расщепляется на два пика. Однако, интенсивность линии экситона с моментом  $J=2$  существенно меньше.

При повышении плотности мощности возбуждения в спектрах ФЛ связанных экситонов появляются дополнительные линии. Бесфонноная линия  $\alpha 1$  начинает сопровождаться слабыми линиями  $\alpha 2 - \alpha 4$ . Эти линии формируются рекомбинацией второго, третьего и четвертого экситонов, которые могут связываться на одном и том же примесном атоме. Соотношение интенсивностей линий рекомбинации различных экситонов в мультиэкситонном комплексе - существенно зависит от химической природы атома его положения в решетке.

В кристаллах кремния содержащих одновременно мелкие доноры и акцепторы в концентрациях  $10^{15}-10^{17} \text{ см}^{-3}$  при гелиевых температурах можно наблюдать излучательные переходы в донорно-акцепторных парах. Энергию фотонов испускаемых в таких переходах можно определить по формуле  $\hbar\omega = E_g - E_A - E_B + e^2/(\epsilon r)$ . Характерной особенностью таких переходов является также наличие длительной кинетики затухания ФЛ, которая обусловлена низкой вероятностью процесса туннелирования носителей заряда между примесями разделенными расстоянием большим, чем их эффективные Боровские радиусы. Наблюдаются бесфононные переходы и переходы с возбуждением ТА и ТО фононов.

При высоких концентрациях примеси среднее расстояние между примесями становится сравнимым с радиусом экситона. (для бора или фосфора это диапазон концентраций  $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$ ). Это приводит к взаимодействию экситонов с примесями с образованием экситон-

примесной зоны [4]. Экситоны в экситон-примесной зоне связываются на группах примесных атомов и проявляются в спектрах в виде широких линий, которые с ростом концентрации уширяются и смещаются в область низких энергий. Зависимость величины смещения положения максимума полосы излучения в экситон-примесной зоне относительно положения линии связанного экситона от концентрации фосфора в кремнии представлена на следующем рисунке. По этой зависимости можно оценивать концентрацию примеси в диапазоне  $10^{17}$ - $3 \times 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ . Для более глубоких примесей, например для мышьяка, этот диапазон будет смещен в область больших концентраций.

Помимо водородоподобных примесей в кремнии в больших концентрациях присутствуют углерод и кислород. По сути дела эти два элемента являются основными фоновыми примесями в кремнии. Загрязнение углеродом и кислородом происходит обычно при росте кристаллов. Типичные значения концентрации углерода в кремнии выращенном методом Чохральского, составляет  $3 \times 10^{16}$ - $2 \times 10^{17}$   $\text{см}^{-3}$ . Для оценки концентрации кислорода можно воспользоваться данными по равновесной растворимости этого элемента в кремнии при температуре роста.  $[O] = C \exp(-E/kT)$ , где  $C = 9 \times 10^{22}$   $\text{см}^{-3}$   $E = 1.52$  эВ. Равновесная концентрация кислорода при температуре плавления кремния  $2 \times 10^{18}$   $\text{см}^{-3}$ .

Углерод внедряется в кремний как в виде примеси замещения, так и в виде междоузельных атомов. В отличие от примесей 3 и 5 группы периодической таблицы углерод заместивший атом кремния не дает уровня в запрещенной зоне и в спектрах ФЛ непосредственно не проявляется. В тоже время углерод входит в состав большого количества примесно-дефектных комплексов, являющихся центрами излучательной рекомбинации. Используя метод ФЛ можно однозначно детектировать такие комплексы основные из которых приведены в таблице №2. Междоузельный углерод, напротив, приводит к появлению в спектрах фотолюминесценции линии с энергией 856 мэВ.

Изолированный междоузельный атом кислорода не дает линии в спектре ФЛ кремния. Однако в результате термического отжига или облучения быстрыми частицами возникают примесно-дефектные комплексы с участием кислорода. Отжиг слоев кремния при температуре 450 С приводит к образованию центров донорного типа с участием кислорода. Линии и комплексы связанные с кислородом так же представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Примесно дефектные комплексы в Si содержащие углерод и кислород.

линия	энергия линии ФЛ	элемент	комплекс
	789 мэВ	C,O	C-O
	745.6 мэВ	C	C-N
	875 мэВ	C	C-Ga
	1117 мэВ	C	C-Be
	1082 мэВ	C	C-Li <sub>4</sub>
H	925,8 мэВ	O	
T	935,6 мэВ	C,O	
I	965,3 мэВ	C,O	
P	767 мэВ	O	

По спектрам низкотемпературной ФЛ можно также регистрировать наличие в кристаллах кремния дислокаций. На рисунке 5 представлены спектры ФЛ слоев кремния с различной плотностью дислокаций измеренные при температуре жидкого гелия. Видно, что отношение интенсивности линий связанных экситонов и полос D1-D4, обусловленных наличием дислокаций, сильно зависит от плотности дислокаций и может служить мерой для количественной оценки их плотности. Характерной особенностью полос D1-D4, является их сублинейная зависимость от уровня возбуждения ФЛ [5].

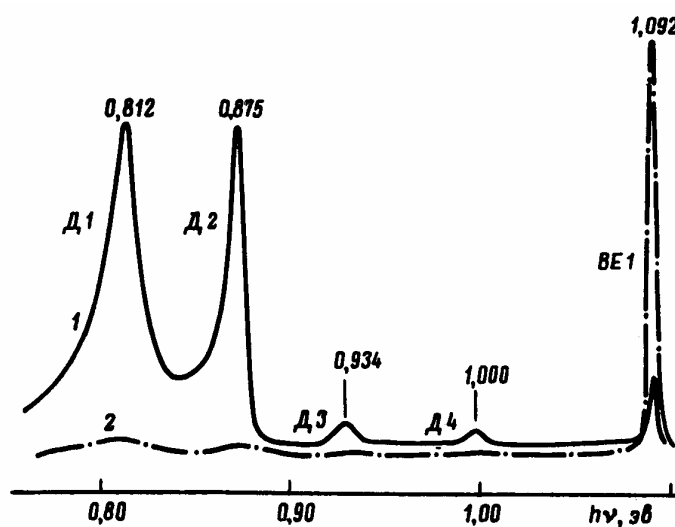


Рис. 5. Спектры ФЛ слоев кремния с различной плотностью дислокаций измеренные при температуре жидкого гелия.

### III. Получение количественной информации о составе и концентрации примесей на основе анализа спектров низкотемпературной фотолюминесценции.

Хорошо известно, что фотолюминесценция, как правило, позволяет получать лишь информацию об относительных концентрациях примесей и дефектов и в отличие от электрофизических методик, таких как например измерение эффекта Холла или вольт-фарадных кривых, не является методикой позволяющей получать количественную информацию о

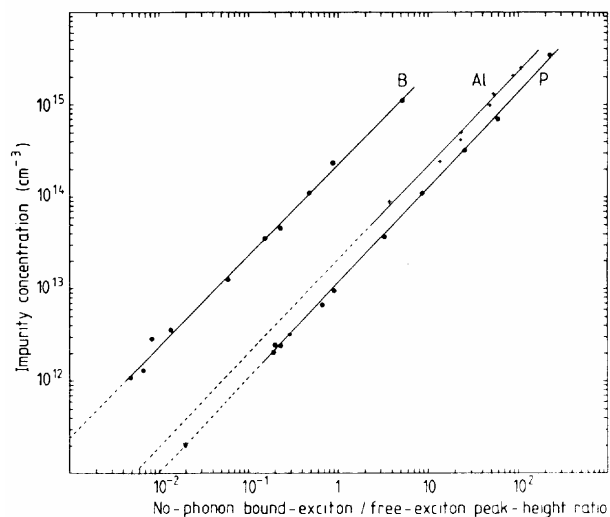


Рис. 6. Калибровки для P, B и Al, полученные P. McL Colley и E. C. Lightowers

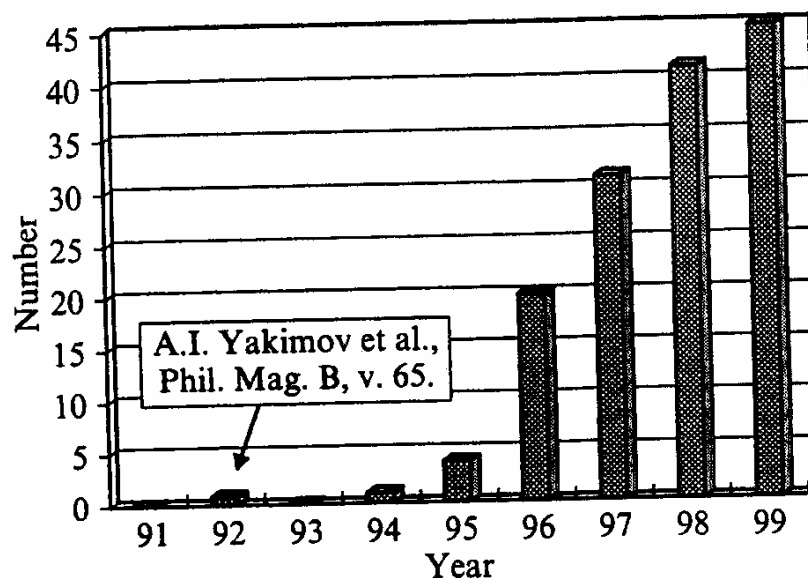
концентрациях примесей и дефектов в полупроводниковых кристаллах.

ФЛ кремния является счастливым исключением из этого правила. Разработка ФЛ методик позволяющих получать количественную информацию о парциальных концентрациях мелких примесей в кремнии началась во второй половине семидесятых годов с работ японского физика Таямы, который установил, что отношение интенсивности линий рекомбинации с участием ТО

фонона для экситона связанного на мелких донорах и акцепторах фосфоре и боре и свободного экситона пропорциональны концентрации этих примесей и практически не зависят от степени компенсации слоев [6]. Идеи Таямы получили развитие в последующих работах. Так было показано, что в качестве калибровочной кривой может быть использована так же отношение интенсивности безфонной линии связанного экситона к интенсивности линии ТО фононного повторения свободного экситона. На рисунке 6 приведены спектры ФЛ и калибровочные кривые для P, B, и Al [2]. К настоящему времени показано, что этим методом могут быть получены количественные данные для концентрации мелких доноров в диапазоне от 10<sup>11</sup> до 10<sup>16</sup> см<sup>-3</sup>. Для получения информации о концентрации примесей измерения проводят при температуре жидкого гелия используя по возможности максимально высокую плотность мощности возбуждения (примерно 300 мВт на 1 мм<sup>2</sup>). Здесь необходимо отметить, что в отличие от электрических измерений которые дают интегральную информацию о концентрации носителей заряда и степени компенсации полупроводниковых слоев использование ФЛ получить информацию о парциальных концентрациях всех водородоподобных доноров и акцепторов присутствующих в кристалле.

#### IV. Фотолюминесценция квантово-размерных структур на основе гетеропары Si-Ge, которые являются основой для создания перспективных приборов микроэлектроники.

Говоря о люминесценции кремния нельзя не упомянуть о квантово-размерных структурах, таких как кантовые ямы, проволоки и точки, получаемых при внедрении в кремний германиевых слоев. Поэтому в заключении хотелось бы сказать несколько слов о таких структурах. О значительном росте интереса к таким объектам говорит резкое возрастание количества публикаций посвященных исследованию структур с квантовыми точками в течении последних 6-8 лет, как это видно из диаграммы на рисунке 7. Необходимо отметить, что первая работа в этом ряду была сделана сотрудниками ИФП СО РАН на структурах полученных в отделе О.П.Пчелякова. Чем же интересны такие структуры, с точки зрения ФЛ?



Выборка (из комплекса "quantum dots", рис. 1) работ, посвященных изучению островкового роста Ge (GeSi) на Si, а также свойств этих объектов (1999 г.—данные за 10 месяцев, поиск по основным журналам).

Рис. 7.

Дело в том, что пространственное ограничение носителей заряда приводит к возрастанию квантовой эффективности ФЛ за счет увеличения перекрытия волновых функций электрона и дырки. А это позволяет надеяться на создание оптоэлектронных устройств на основе кремниевой технологии. Особо интересно создание светоизлучающих приборов на основе структур с квантовыми точками в диапазоне 1.55 мкм (0.8 мэВ).

*Литература:*

1. Gordon Davies, "The optical properties of luminescence centers in silicon" Physics Reports (Review Section of Physics Letters) v.176, n.3&4, pp.83-188, (1989)
2. E.C. Lightowers P. McL Colley Semicond.Sci.Technol. v.2, p.157 (1987)
3. R.B.Hammond, R.N.Silver Appl.Phys.Lett. v.36, p.68 (1980)
4. П.А.Алтухов, А.В.Иванов, А.А.Рогачев Письма в ЖЭТФ т.36 в.9 с.328 (1982)
5. Н.А.Дроздов, А.А.Патрин, В.Д.Ткачев, Письма в ЖЭТФ т.23 в.11 с.651 (1976)
6. М.Тажима Appl.Phys.Lett. v.32 ,p.719 (1978)



## АКСИАЛЬНОЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ С НАВЕДЕННОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

В.Абойтес<sup>3</sup>, К.Ю.Довченко<sup>2</sup>, В.П.Дресвянский<sup>1,2</sup>, Н.В.Иванова<sup>1,2</sup>,  
А.Н.Писарчик<sup>3</sup>, А.А.Савченко<sup>2</sup>, Е.Ф.Мартынович<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Иркутский государственный университет, г. Иркутск*

<sup>2</sup>*Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН, г. Иркутск*

<sup>3</sup>*Центр оптических исследований, г. Мехико*

### Введение

Аксиальное пространственное распределение интенсивности люминесценции кубических кристаллов обычно определяется ослаблением интенсивности возбуждающего излучения в результате его поглощения и в линейном режиме, как правило, следует закону Бугера-Ламберта-Бера. В кристаллах с более низкой симметрией, обладающих оптической анизотропией, состояние поляризации возбуждающего излучения изменяется при распространении. Поэтому, соответственно, изменяется и эффективность взаимодействия такого излучения с центрами люминесценции, что сказывается на виде зависимости интенсивности люминесценции от расстояния вдоль направления распространения возбуждающего излучения [1]. Энергия взаимодействия оптического излучения с центрами люминесценции зависит от взаимной ориентации векторов поля и вещества, например, при электродипольном взаимодействии, - от ориентаций электрического вектора поля  $E$  и вектора электрического дипольного момента  $\mu$  элементарного осциллятора, связанного с квантовыми переходами, ответственными за поглощение и испускание света в центрах люминесценции. Обычно вектор  $\mu$  ориентирован по направлению характерной оси центров люминесценции в кристалле. Количество таких направлений, по которым ориентированы векторы дипольного момента центров люминесценции  $\mu$  и их распределение в пространстве, определяются симметрией кристалла, в котором эти центры содержатся. Например, для кристаллов с одной оптической осью (кристаллы средней категории симметрии) распределение возможных ориентаций центров должно быть осесимметричным, а число таких ориентаций должно соответствовать порядку оси симметрии кристалла.

Кубические кристаллы можно искусственно превратить в кристаллы с более низкой симметрией, используя одноосное сжатие или наложение электрического поля. Подобные воздействия приводят к деформации

кристаллической решетки, изменению компонент тензоров диэлектрической проницаемости и электрической восприимчивости и, соответственно, к возникновению двойного лучепреломления и двойного поглощения. Появление искусственной анизотропии кристалла должно привести к отклонению аксиального пространственного распределения интенсивности люминесценции от закона Бугера-Ламберта-Бера. В данной работе этот вопрос количественно изучается расчетными методами для кристаллов с простой кубической решеткой симметрии  $m\bar{3}m$ , с двухатомным базисом, с центрами люминесценции, электрический дипольный момент которых ориентирован вдоль диагоналей граней куба, соединяющих одноименные атомы (или ионы, вакансии, другие дефекты). К подобным системам относятся  $F_2^+$ ,  $F_2$  и  $F_2^-$  центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах, обладающие высоким выходом люминесценции.

### 1. Двойное лучепреломление и парциальные восприимчивости кристаллов при одноосном сжатии

Для расчета пространственно-временной зависимости поглощенной центрами люминесценции мощности возбуждающего излучения  $Q(y,t)$  и пространственного распределения энергии  $W(y)$ , поглощенной центрами за все время прохождения импульса через кристалл необходимо определить величину двулучепреломления и компоненты тензора восприимчивости кристалла. Рассмотрим три направления приложения механического напряжения к кристаллу: вдоль осей четвертого, третьего и второго порядков. Соответственно, таким же образом будет направлена оптическая ось напряженного кристалла. Возбуждающее излучение, точнее - его волновой вектор, будем направлять перпендикулярно к оптической оси.

#### 1.1. Напряжение приложено вдоль оси четвертого порядка $C_4$ .

Если напряжение действует вдоль ребра куба, например, по оси  $z$  на рис. 1, а волновой вектор направлен по оси  $y$ , то величина возникающего двулучепреломления будет определяться выражением [1]:

$$\Delta n = \frac{\sigma n^3}{2} (\pi_{11} - \pi_{12}),$$

где  $n$  - показатель преломления исходного ненагруженного кристалла,  $\sigma$  - величина напряжения,  $\pi_{11}$  и  $\pi_{12}$  - пьезооптические коэффициенты.

Электрическая восприимчивость кристалла к оптическому излучению складывается из парциальных восприимчивостей отдельных ориентационных групп центров люминесценции. Для рассматриваемых в данной работе центров таких групп - шесть (рис. 1). Направление

дипольных моментов  $i$ -той ориентационной группы центров будем определять углами  $\beta_i$  (угол между осью  $z$ , по направлению которой

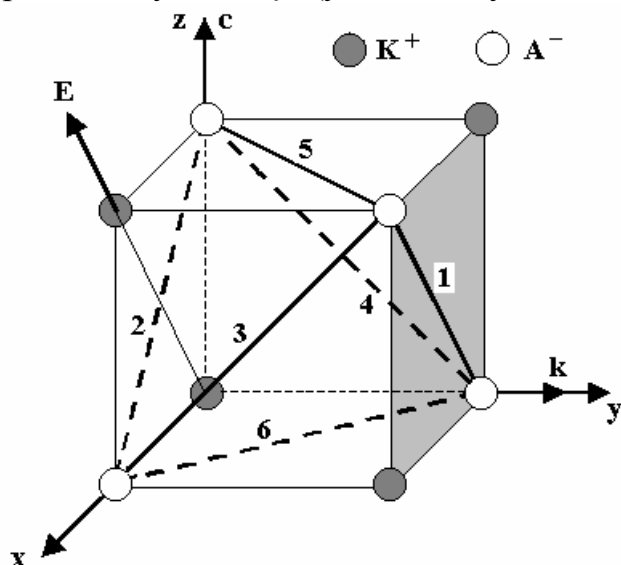


Рис. 1. Ориентации (1-6) изучаемых центров в кубической решетке.  $K^+$  - катионный узел,  $A^-$  - анионный узел,  $c$  - направление оптической оси, совпадающее с направлением действия нагрузки,  $E$  - электрический и  $k$  - волновой векторы поля.

приложена сила напряжения, и вектором  $\mu_i$ ) и  $\eta_i$  (угол между осью  $x$  и проекцией вектора  $\mu_i$  на плоскость  $xy$ ). Для произвольной ориентации  $i$  парциальный тензор восприимчивости имеет вид [2]:

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_o a_{\alpha\beta} = \chi_o \begin{pmatrix} \sin^2 \beta_i \cos^2 \eta_i & \sin^2 \beta_i \cos \eta_i \sin \eta_i & \sin \beta_i \cos \eta_i \cos \beta_i \\ \sin^2 \beta_i \cos \eta_i \sin \eta_i & \sin^2 \beta_i \sin^2 \eta_i & \sin \beta_i \sin \eta_i \cos \beta_i \\ \sin \beta_i \cos \eta_i \cos \beta_i & \sin \beta_i \sin \eta_i \cos \beta_i & \cos^2 \beta_i \end{pmatrix},$$

где  $\chi_o$  - скалярный множитель, а  $a_{\alpha\beta}$  - матричная часть тензора восприимчивости. Поскольку деформация кристалла под действием приложенного напряжения невелика, то изменениями углов, определяющих ориентацию дипольных моментов, в первом приближении, можно пренебречь. Тогда величины углов, определяющих значения компонент парциальных тензоров электрической восприимчивости будут следующими:

Таблица 1.

Номер ориентационной группы	$\beta_i$	$\eta_i$
1	$\pi/4$	0
2	$\pi/4$	$\pi$
3	$\pi/4$	$\pi/2$
4	$\pi/4$	$3\pi/2$
5	$\pi/2$	$\pi/4$
6	$\pi/2$	$7\pi/4$

С учетом данных таблицы 1, определим компоненты парциальных тензоров линейной восприимчивости для каждой ориентации:

Для первой ориентации -

$$a_1 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 1/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Для второй ориентации -

$$a_2 = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & -1/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1/2 & 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Для третьей ориентации -

$$a_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Для четвертой ориентации -

$$a_4 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & -1/2 \\ 0 & -1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

Для пятой ориентации -

$$a_5 = \begin{pmatrix} 1/2 & 1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для шестой ориентации -

$$a_6 = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ -1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

## 1.2. Напряжение приложено вдоль оси третьего порядка $C_3$ .

Если механическое напряжение приложено вдоль главной диагонали, которую направим по оси  $z$ , а волновой вектор, как и ранее, ориентирован по оси  $y$ , то величина возникающего двулучепреломления будет определяться выражением [1]:

$$\Delta n = \frac{\sigma n^3}{2} \pi_{44},$$

где  $\pi_{44}$  - диагональный пьезооптический коэффициент.

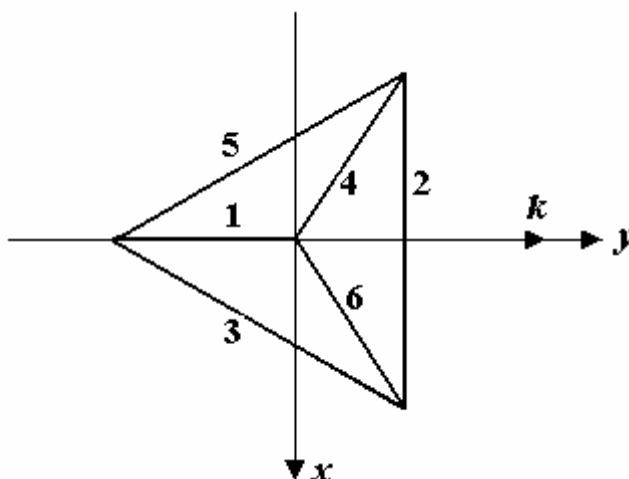


Рис. 2. Направления проекций дипольных моментов центров люминесценции на плоскость  $xy$ , выбранные при расчете парциальных тензоров восприимчивости

Парциальные тензоры восприимчивости для этого случая имеют вид:

Для первой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(1)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & -\sqrt{2}/3 \\ 0 & -\sqrt{2}/3 & 2/3 \end{pmatrix}$$

Для второй ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для третьей ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(3)} = \begin{pmatrix} 1/4 & \sqrt{3}/4 & 0 \\ \sqrt{3}/4 & 3/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для четвертой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(4)} = \begin{pmatrix} 1/4 & -1/4\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} \\ -1/4\sqrt{3} & 1/12 & 1/3\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{6} & 1/3\sqrt{2} & 2/3 \end{pmatrix}$$

Для пятой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(5)} = \begin{pmatrix} 1/4 & -\sqrt{3}/4 & 0 \\ -\sqrt{3}/4 & 3/4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для шестой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(6)} = \begin{pmatrix} 1/4 & 1/4\sqrt{3} & 1/\sqrt{6} \\ 1/4\sqrt{3} & 1/12 & 1/3\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{6} & 1/3\sqrt{2} & 2/3 \end{pmatrix}$$

### 1.3. Напряжение приложено вдоль оси второго порядка $C_2$ .

Если механическое напряжение приложено вдоль диагонали грани куба, которая, в свою очередь направлена по оси  $z$ , а волновой вектор, как и ранее ориентирован по оси  $y$ , то величина возникающего двулучепреломления будет определяться выражением [1]:

$$\Delta n = \frac{\sigma n^3}{2} (\pi_{11} - \pi_{12}) .$$

Парциальные тензоры восприимчивости для этого случая имеют вид:

Для первой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Для второй ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(2)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Для третьей ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(3)} = \begin{pmatrix} 1/4 & -1/2\sqrt{2} & -1/4 \\ -1/2\sqrt{2} & 1/2 & 1/2\sqrt{2} \\ -1/4 & 1/2\sqrt{2} & 1/4 \end{pmatrix}$$

Для четвертой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(4)} = \begin{pmatrix} 1/4 & 1/2\sqrt{2} & -1/4 \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2 & -1/2\sqrt{2} \\ -1/4 & -1/2\sqrt{2} & 1/4 \end{pmatrix}$$

Для пятой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(5)} = \begin{pmatrix} 1/4 & 1/2\sqrt{2} & 1/4 \\ 1/2\sqrt{2} & 1/2 & 1/2\sqrt{2} \\ 1/4 & 1/2\sqrt{2} & 1/4 \end{pmatrix}$$

Для шестой ориентации -

$$a_{\alpha\beta}^{(6)} = \begin{pmatrix} 1/4 & -1/2\sqrt{2} & 1/4 \\ -1/2\sqrt{2} & 1/2 & -1/2\sqrt{2} \\ 1/4 & -1/2\sqrt{2} & 1/4 \end{pmatrix}$$

### 1. Пространственно-временное распределение поглощаемой мощности и энергии

Рассмотрим распределение поглощенной мощности и энергии фемтосекундных импульсов в кристалле. Наведенную анизотропию кристалла учтем, задавая распространение в нем двух волн, обыкновенной (индекс  $o$ ) и необыкновенной (индекс  $e$ ) с комплексными амплитудами следующего вида:

$$\begin{aligned} E_x &= E_e G_e(y,t) \exp(-ik_e y) \\ E_z &= E_o G_o(y,t) \exp(-ik_o y) \quad , \quad (1) \\ E_y &= 0 \end{aligned}$$

где  $E_e, n_e, k_e, G_e$  и  $E_o, n_o, k_o, G_o$  – действительные амплитуды, показатели преломления, комплексные волновые векторы и огибающие для необыкновенной и обыкновенной волн, соответственно,  $t$  – время. Импульсы распространяются вдоль координатной оси  $y$  перпендикулярно оптической оси  $c$ , которая направлена по координатной оси  $z$ .

Мощность, поглощаемая в единице объема кристалла центрами люминесценции, усредненная за период высокочастотных колебаний, определяется выражением [3]:

$$Q(y,t) = \frac{\omega \varepsilon_0}{2} \sum_{\alpha, \beta} \operatorname{Re}(i \chi_{\alpha\beta} E_{\alpha}^* E_{\beta}), \quad (2)$$

где  $\chi_{\alpha\beta}$  – компоненты тензора линейной комплексной электрической восприимчивости центров люминесценции в рассматриваемых переходах,  $\omega$  – частота световых колебаний,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\alpha, \beta$  – декартовы координаты:  $x, y, z$ .

После подстановки (1) в (2) и соответствующих преобразований, пространственно-временное распределение поглощенной мощности получим в следующем виде:

$$\begin{aligned} Q(y,t) &= \frac{\omega \varepsilon_0 \chi_o}{2} \left[ a_{xx} E_e^2 G_e(y,t) e^{2k_e'' y} + a_{zz} E_o^2 G_o(y,t) e^{2k_o'' y} + \right. \\ &\quad \left. + 2a_{xz} E_e E_o G_e(y,t) G_o(y,t) e^{(k_e'' + k_o'') y} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right] \quad , \quad (3) \end{aligned}$$

где  $\chi_o$  – скалярный множитель мнимой части тензора восприимчивости,  $a_{xx}, a_{zz}$  и  $a_{xz}$  – безразмерные компоненты мнимой части тензора восприимчивости, такие, что  $a_{xx} \chi_o = \chi_{xx}$ ,  $a_{zz} \chi_o = \chi_{zz}$  и  $a_{xz} \chi_o = \chi_{xz}$ ,  $k_o'' = \operatorname{Im}(k_o)$ ,  $k_e'' = \operatorname{Im}(k_e)$ . Эти величины,  $k_o''$  и  $k_e''$ , определяют значения обыкновенного и необыкновенного коэффициентов поглощения света:  $\Gamma_o = -2 k_o''$ ,  $\Gamma_e = -2 k_e''$ ;  $\Lambda = \lambda / |n_e - n_o|$ ,  $\lambda$  – длина волны в вакууме.

Выражение (3) можно применить к восприимчивости всей совокупности центров окраски, но можно применить и к парциальным восприимчивостям отдельных ориентационных групп. Если рассматривать оптически одноосные кристаллы, то для них тензор полной восприимчивости в системе координат, построенной на главных осях тензора диэлектрической проницаемости кристалла, имеет диагональный вид. Следовательно,  $a_{xz}=0$  и поэтому последний перекрестный осциллирующий в пространстве член в выражении (3) обращается в ноль. Вместе с тем, для парциальных ориентационных восприимчивостей недиагональные компоненты иногда не равны нулю. Это, например, имеет место, если дипольные моменты центров ориентированы под острым углом к оптической оси. Поэтому, применяя выражение (3) к парциальным восприимчивостям, мы получаем, что в отдельных ориентационных группах центров существуют скрытые пространственные осцилляции поглощаемой мощности с периодом, определяемым множителем  $\cos(2\pi y/\Lambda)$ . Очевидно, что такие осцилляции не связаны с интерференцией возбуждающего оптического излучения, т. к. электрические векторы обыкновенного и необыкновенного компонентов этого излучения в одноосных кристаллах взаимно ортогональны.

Люминесценция центров окраски, возбуждаемая фемтосекундными импульсами, высвечивается и регистрируется фактически уже после прохождения возбуждающего импульса, вследствие ее большой инерционности. Поэтому ее интенсивность будет пропорциональна не поглощаемой мощности, а поглощенной энергии за все время прохождения импульса через выбранную точку кристалла  $y$ . Эта энергия определяется интегрированием по времени выражения (3):

$$W(y) = \int_{-\infty}^{\infty} Q(y,t) dt \quad ,$$

причем интегрирование начинается не от 0, а от  $-\infty$ , т. к., например, в точке  $y=0$ , часть импульсов (1) расположена при временах  $t < 0$ . Рассмотрим частный случай гауссовой формы временной огибающей возбуждающих импульсов:

$$G_e(y,t) = \exp\left[-\frac{2\left(t - \frac{ne^y}{c}\right)^2}{\tau^2}\right]; \quad G_o(y,t) = \exp\left[-\frac{2\left(t - \frac{no^y}{c}\right)^2}{\tau^2}\right] \quad ,$$

где  $\tau$  – длительность импульса, определенная как временное расстояние между точками перегиба на крыльях гауссовой огибающей амплитуды поля,  $c$  – скорость света в вакууме. После интегрирования для  $j$ -той ориентационной группы центров получаем:

$$W^{(i)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ a_{xx}^{(i)} E_e^2 e^{2k_e'' y} + a_{zz}^{(i)} E_o^2 e^{2k_o'' y} + \right. \\ \left. + 2a_{xz}^{(i)} E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'') y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right],$$

где  $Y = \frac{c\tau\sqrt{2}}{|n_o - n_e|} = \frac{c\tau\sqrt{2}}{\Delta n}$  - ширина огибающей амплитуды пространственных

осцилляций, а  $\Lambda = \frac{2\pi c}{\omega \Delta n} = \frac{\lambda}{\Delta n}$  - пространственный период осцилляций поглощенной энергии, который соответствует периоду изменения состояния поляризации возбуждающего излучения.

Полученное выражение (4) для пространственного распределения энергии, поглощенной кристаллом за один импульс, соответствует неэкстремальным интенсивностям фемтосекундных импульсов, при которых концентрация центров, возбужденных за один импульс, существенно меньше полной концентрации центров  $N_v$ . В этих условиях величины  $\chi_o$ ,  $k_o''$  и  $k_e''$  принимаются постоянными во времени, а величина множителя  $\chi_o$  одинакова для всех ориентаций центров люминесценции. Другое фактически использованное здесь приближение – это условие некогерентного возбуждения центров, которое можно свести к неравенству  $\Delta\omega_{\text{цп}} > \Delta\omega_{\text{и}}$ , где  $\Delta\omega_{\text{цп}}$  – ширина спектральной полосы возбуждения люминесценции, а  $\Delta\omega_{\text{и}}$  – спектральная ширина возбуждающих импульсов. Такое соотношение выполняется для центров с сильным электрон-фононным взаимодействием, к которым относятся центры окраски, до длительностей импульсов порядка 10 фс.

Т.о., пространственное распределение энергии, поглощенной центрами люминесценции за все время прохождения импульсов через точку кристалла с координатой  $y$ , в общем случае представляет собой осциллирующую в пространстве, постепенно спадающую величину. Уменьшение поглощенной энергии с расстоянием обусловлено двумя факторами, во-первых, разбегом обыкновенной и необыкновенной компонент возбуждающего импульса и, во-вторых, ослаблением самого возбуждающего излучения из-за поглощения. Величины энергий, поглощенных различными ориентационными группами центров, различны, вследствие различия компонент тензоров их восприимчивостей  $a_{\alpha\beta}^{(j)}$ . Поэтому различными будут и вклады этих групп в интенсивность наблюдаемой люминесценции.

Подставляя в данное выражение соответствующие парциальные тензоры восприимчивости, определим для каждой ориентации дипольного момента поглощенную центрами люминесценции мощность.



2. При деформации вдоль ребра куба ( $C_4$ ):

$$W^{(1)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{2}E_e^2 2k_e''y + \frac{1}{2}E_o^2 2k_o''y + E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'')y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right]$$

$$W^{(2)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{2}E_e^2 2k_e''y + \frac{1}{2}E_o^2 2k_o''y - E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'')y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right]$$

$$W^{(3)}(y) = W^{(4)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{2}E_o^2 2k_o''y,$$

$$W^{(5)}(y) = W^{(6)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{2}E_e^2 2k_e''y,$$

3. При деформации вдоль главной диагонали куба ( $C_3$ ):

$$W^{(1)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{2}{3}E_o^2 2k_o''y$$

$$W^{(2)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} E_e^2 2k_e''y$$

$$W^{(3)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{4}E_e^2 2k_e''y$$

$$W^{(4)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4}E_e^2 2k_e''y + \frac{2}{3}E_o^2 2k_o''y - \frac{2}{\sqrt{6}}E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'')y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right]$$

$$W^{(5)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \frac{1}{4}E_e^2 2k_e''y$$

$$W^{(6)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4}E_e^2 2k_e''y + \frac{2}{3}E_o^2 2k_o''y + \frac{2}{\sqrt{6}}E_e E_o e^{(k_e'' + k_o'')y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right]$$

4. При деформации вдоль диагонали грани куба:

$$W^{(1)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} E_o^2 2k_o''y, \quad W^{(2)}(y) = -\frac{\omega\varepsilon_o\chi_o\tau\sqrt{\pi}}{4} E_e^2 2k_e''y$$

$$W^{(3)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{1}{4} E_o^2 e^{2k''_o y} - \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right]$$

$$W^{(4)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{1}{4} E_o^2 e^{2k''_o y} - \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right]$$

$$W^{(5)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{1}{4} E_o^2 e^{2k''_o y} + \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right]$$

$$W^{(6)}(y) = -\frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \frac{1}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{1}{4} E_o^2 e^{2k''_o y} + \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \right]$$

### 3. Пространственная зависимость интенсивности люминесценции. Весовые множители.

Зная выражение для пространственной зависимости поглощенной энергии, можно определить пространственную зависимость интенсивности люминесценции, испущенной всеми группами центров в направлении наблюдения.

$$J^{(i)}(y) = \frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \sum_{i=1}^p W^{(i)}(y) q^{(i)},$$

где  $q^{(i)} = 1 - [\cos \beta_R \cos \beta_i + \sin \beta_R \sin \beta_i \cos(\eta_R - \eta_i)]^2$  -

весовой множитель для линейных электродипольных центров  $i$ -той ориентации;  $\eta_i$  и  $\eta_R$  - углы между осью  $x$  и проекциями векторов  $\mathbf{R}$  и  $\boldsymbol{\mu}_i$  на плоскость  $xy$ ,  $\beta_R$  - угол между единичным вектором  $\mathbf{R}$ , характеризующим направление наблюдения, и осью  $z$ .

Найдем весовые множители для всех ориентаций дипольных моментов:

а) Если оптическая ось кубического кристалла с наведенной анизотропией направлена вдоль ребра куба, то:

$$q^{(1)}=0, \quad q^{(2)}=1, \quad q^{(3)}=3/4, \quad q^{(4)}=3/4, \quad q^{(5)}=3/4, \quad q^{(6)}=3/4.$$

Тогда выражение для  $J(y)$  принимает следующий вид:

$$J(y) = -\frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \begin{aligned} & \frac{5}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{5}{4} E_o^2 e^{2k''_o y} + \\ & - E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \end{aligned} \right]$$

б) Если оптическая ось кубического кристалла с наведенной анизотропией направлена вдоль главной диагонали куба, то весовые множители принимают следующие значения:

$$q^{(1)} = 2/3, \quad q^{(2)} = 1/2, \quad q^{(3)} = 7/8,$$

$$q^{(4)} = (13 + 4\sqrt{6})/24, \quad q^{(5)} = 7/8, \quad q^{(6)} = (33 + 6\sqrt{6})/54.$$

При этом распределение интенсивности люминесценции с расстоянием имеет вид:

$$J(y) = -\frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \begin{aligned} & \frac{(353 + 20\sqrt{6})}{288} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{(131 + 20\sqrt{6})}{108} E_o^2 e^{2k''_o y} + \\ & + \left( \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{4}{27} \right) E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \end{aligned} \right]$$

в) Когда нагрузка и, следовательно, и оптическая ось направлены вдоль диагонали грани куба, значения весовых множителей будут следующими:

$$q^{(1)} = 1/2, \quad q^{(2)} = 1/2, \quad q^{(3)} = 1, \quad q^{(4)} = 1, \quad q^{(5)} = 1/2, \quad q^{(6)} = 1/2.$$

Зависимость полной интенсивности люминесценции кристалла от расстояния в этом случае определяется выражением:

$$J(y) = -\frac{3}{8\pi R^2} \frac{a}{a+b} \frac{\omega \varepsilon_o \chi_o \tau \sqrt{\pi}}{4} \left[ \begin{aligned} & \frac{5}{4} E_e^2 e^{2k''_e y} + \frac{5}{4} E_o^2 e^{2k''_o y} - \\ & - \frac{1}{2} E_e E_o e^{(k''_e + k''_o)y} e^{-\frac{2y^2}{Y^2}} \cos \frac{2\pi y}{\Lambda} \end{aligned} \right]$$

Направления наблюдения люминесценции для всех описанных случаев были одинаковыми и определялись углами:  $\beta_R = \pi/4$  и  $\eta_R = 0$ .

На рис. 3 приведены графические иллюстрации некоторых полученных расчетных выражений.

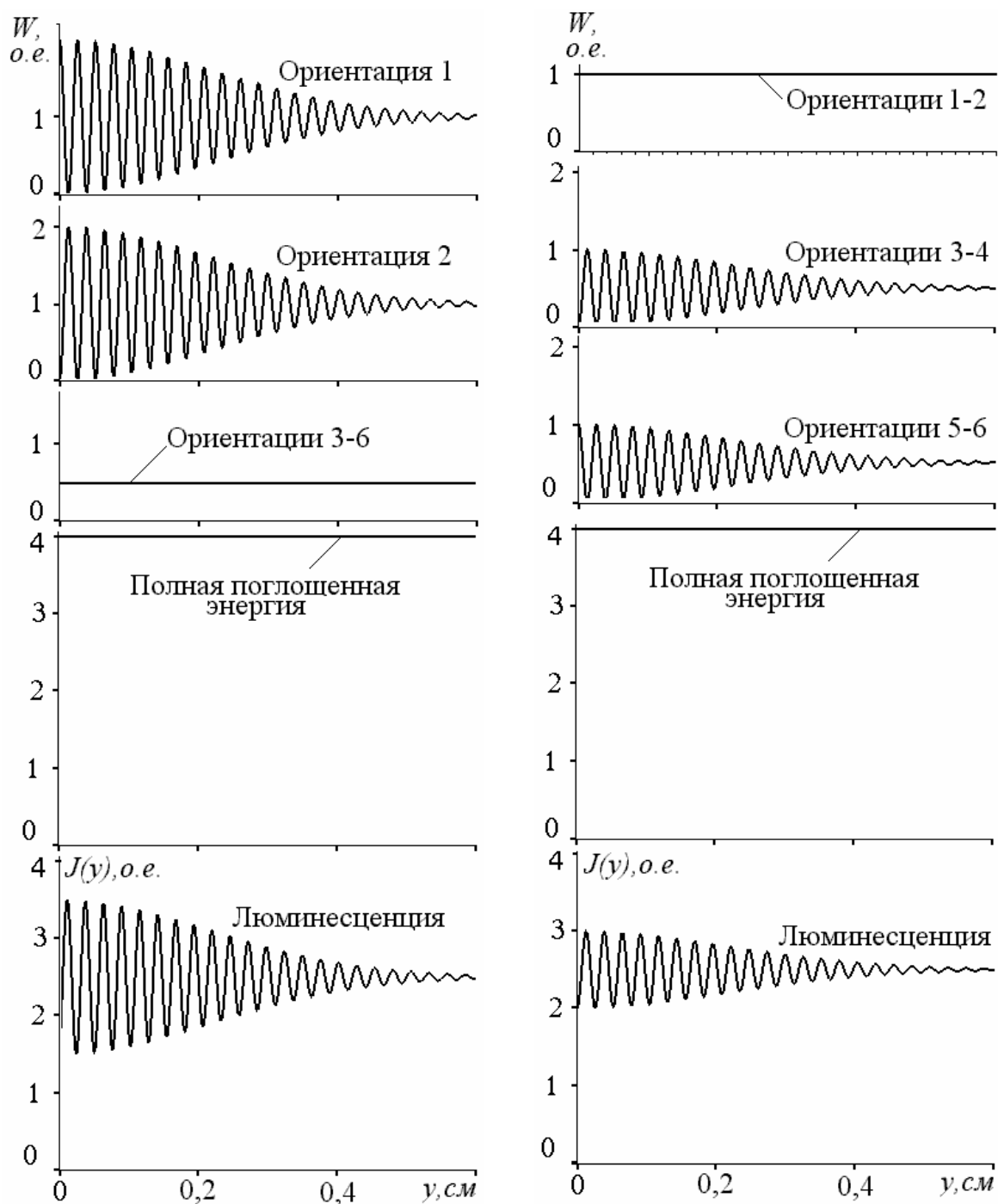


Рис. 3. Пространственные зависимости энергии  $W(y)$ , поглощенной отдельными ориентационными группами центров люминесценции, а также всем кристаллом при нагрузке вдоль осей  $C_4$  (слева) и  $C_2$  (справа). Внизу - пространственная зависимость полной интенсивности люминесценции кристалла, наблюдаемой в направлении, задаваемом углами  $\beta_i = \pi/4$  и  $\eta_i = 0$ .

### Заключение

Т.о. в кубических кристаллах с наведенной анизотропией реализуется пространственно-периодический характер взаимодействия

ориентированных центров люминесценции с поляризованным оптическим излучением. В результате этого мощность, поглощенная в отдельных ориентационных группах центров, осциллирует с расстоянием. Однако, полная, суммарная по ориентациям поглощенная мощность не имеет таких осцилляций, т.к. противофазные осцилляции в разных группах компенсируют друг друга. Тем не менее в суммарной по ориентациям полной интенсивности люминесценции такие осцилляции сохраняются. В результате аксиальное пространственное распределение интенсивности люминесценции возбуждаемой фемтосекундными импульсами, кроме обычного бугеровского затухания, содержит мелкомасштабные осцилляции, амплитуда которых уменьшается из-за разбега обыкновенного и необыкновенного компонентов возбуждающего излучения.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 01-02-17690а) и программы "Университеты России" (грант № 015.01.01.09).*

*Литература:*

1. Б.К.Гречушников. Оптические свойства кристаллов.: В кн. Современная кристаллография, М., Наука, 1981, т. 4, гл. 7, с. 338.
2. Martynovich E.E., Martynovich E.F., Polityko S.I. Proc. SPIE: "Solid State Lasers and New Laser Materials": V.V.Osiko, Editor, A.A.Mak, A.Z.Grasiuk, Assoc Editors. - 1992. - V. 1839.-P.198-217.
3. А.Ярив. Введение в оптическую электронику. Пер. с англ. М., Высшая школа, 1983, 398 с.
4. Феофилов П.Ф. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. литературы, 1959. 288 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

## ИМПУЛЬСНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И ТАЛИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ПИКОСЕКУНДНЫМИ ПУЧКАМИ РЕНТГЕНОВСКОГО И ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Б.П. Адуев, Э.Д. Алукер, Н.Л. Алукер, А.Г. Кречетов, А.Ю. Митрофанов, В.М. Фомченко, В.Н. Швайко ..... 4

## СВЯЗЬ ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ С ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛЬНОГО БАРЬЕРА ПОЛУПРОВОДНИКА В ОБЛАСТИ СУБМОНОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ю.И.Асалханов, Е.Ф.Мартынович ..... 14

МЕХАНИЗМЫ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ВОЛНОВОДНЫХ СЛОЕВ  $H_xLi_{1-x}TaO_3$ 

В.В. Атучин, К.К. Зилинг, Т.И. Григорьева, И.Е. Калабин..... 28

X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY OF  $LiB_3O_5$ 

V.V. Atuchin, V.G. Kesler, I.A. Lisova, L.D. Pokrovsky, N.A. Pylneva, A.M. Yurkin..... 35

REAL STRUCTURE OF POLISHED  $\beta$ - $BaB_2O_4$  SURFACES

V.V. Atuchin, A.E. Kokh, L.D. Pokrovsky..... 41

DILATATION AND SPONTANEOUS POLARIZATION IN LIGHT ION IMPLANTED  $LiNbO_3$  AND  $LiTaO_3$  OPTICAL WAVEGUIDES

V.V. Atuchin, I.V. Mukhina, H. Nagata ..... 45

SPECTROSCOPY AND LASER OPERATION OF TM-DOPED MONOCLINIC CRYSTALS  $KY(WO_4)_2$  AND  $KYB(WO_4)_2$ 

S.N.Bagayev, S.M.Vatnik, A.P.Majorov, A.A.Pavlujk..... 51

## ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ

В.И.Барышников ..... 56

## СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ ФОРМ ХИНОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Н.Ю. Васильева, О.В. Вусович ..... 62

## ФОТОПРОЦЕССЫ В СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Н.Ю. Васильева, Т.Н. Копылова, Л.Г. Самсонова, И.В. Соколова..... 69

## СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ, СИНТЕЗИРУЕМЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

И.И. Власов, В.Г. Ральченко, В.И. Конов ..... 77

ЭКСИТОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiF ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ Т.В. Гречкина, В.И. Корепанов, Л.А. Лисицына .....	86
О МУТАГЕННОМ ДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ Я.С. Дорогобид, Ю.М. Титов.....	92
ВЫСОКОДОБРОТНЫЕ МИКРОВОЛНОВЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ РЕЗОНАТОРЫ В ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЯХ В.Н. Егоров, В.Л. Масалов.....	96
ГЕНЕРАЦИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ЖЕЛТО КРАСНОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА КРИСТАЛЛАМИ LiF:F <sup>3+</sup> * ПРИ НАКАЧКЕ ИЗЛУЧЕНИЕМ 2 $\omega$ АИГ:ND ЛАЗЕРА К.С. Журавлев, С.С. Коляго, А.И. Ли, В.И. Сербин, В.А. Смирнов.....	106
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ПЛЕНОК С ДОБАВКАМИ ФОТОЛЮМИНОФОРОВ А.Е. Иваницкий, Е.О. Коваль, В.С. Райда.....	112
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ Е.А. Илларионова, Л.В. Абрамова.....	117
ИССЛЕДОВАНИЕ АБЕРРАЦИЙ ИНФРАКРАСНОЙ ОПТИКИ МЕТОДОМ АП-КОНВЕРСИИ А.И. Илларионов, Н.А. Черных .....	120
АПРИОРНЫЙ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ИОДАТОВ И НИОБАТОВ Б.И. Кидяров .....	126
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И ЛАЗЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ШЕЕЛИТОПОДОБНЫХ ТРОЙНЫХ МОЛИБДАТОВ Н.М. Кожевникова, С.В. Тоневицкая, Е.П. Ермакова .....	137
ВОЗБУЖДЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ ВЫСШЕЙ И СРЕДНЕЙ КАТЕГОРИИ СИММЕТРИИ ВСТРЕЧНЫМИ ФЕМТОСЕКУНДНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ Д.А. Козлов, Е.Ф. Мартынович .....	141
ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНАВЕДЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В ГАММА-ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ LiF МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА С.С. Колесников, В.М. Калихман, Л.И. Щепина .....	150

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИГРАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ В.М. Лисицын, А.Н. Яковлев.....	157
СПЕКТРОСКОПИЯ ИОНОВ ХРОМА В КРИСТАЛЛЕ КТІОРО <sub>4</sub> Е.В. Пестряков, В.А. Маслов, В.В. Петров, А.Г. Волков .....	163
ЦЕНТРЫ ВИДИМОГО СВЕЧЕНИЯ И ФОТОИОНИЗАЦИЯ В САФ <sub>2</sub> :СЕ <sup>3+</sup> В.В. Пологрудов, Э.Э. Пензина, Е.В. Мальчукова .....	172
РОЛЬ РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА В СИНТЕЗЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ Б.Г. Сухов, Н.К. Гусарова, С.Ф. Малышева, В.С.Куимов, В.В.Тирский, Л.И. Ружников, Е.Ф. Мартынович, Б.А. Трофимов .....	183
ИССЛЕДОВАНИЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ХЛОРОФИЛЛА ИНДУЦИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ Н.Л. Фатеева, Г.Г. Матвиенко, А.И. Гришин, О.А. Романовский, О.В. Харченко, Н.А. Воробьева, А.П. Зотикова .....	189
ПИКОСЕКУНДНАЯ ОПТОАКУСТИЧЕСКАЯ ГИПЕРЗВУКОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ГЕРМАНИЯ Н.В.Чигарев, Д.Ю.Паращук.....	194
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАК МЕТОД ХАРАКТЕРИЗАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ Т.С. Шамирзаев, К.С. Журавлев.....	204
АКСИАЛЬНОЕ ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КУБИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ С НАВЕДЕННОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ В.Абойтес, К.Ю.Довченко, В.П.Дресвянский, Н.В.Иванова, А.Н.Писарчик, А.А.Савченко, Е.Ф.Мартынович .....	217





## **ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ**

Труды VI Всероссийской школы-семинара  
(Иркутск, 13-18 ноября 2000 г.)

Редактор Е.Ф.Мартынович  
Компьютерный набор и вёрстка Д.А.Козлов

Гос. лицензия ЛР № 040250 от 13.08.97  
ИБ № 1307. Сдано в набор 1.06.01. Подписано к печати 15.06.01  
Формат 60x84 1/16. Бумага белая писчая. Гарнитура обыкновенная.  
Печать трафаретная. Уч.-изд. л. 18,0. Усл. печ. л. 18,3. Усл.-кр. от. т. т 18,4  
Тираж 100 экз. Заказ №

Государственное предприятие  
Издательство Иркутского университета  
664003, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 20

Отпечатано в типографии