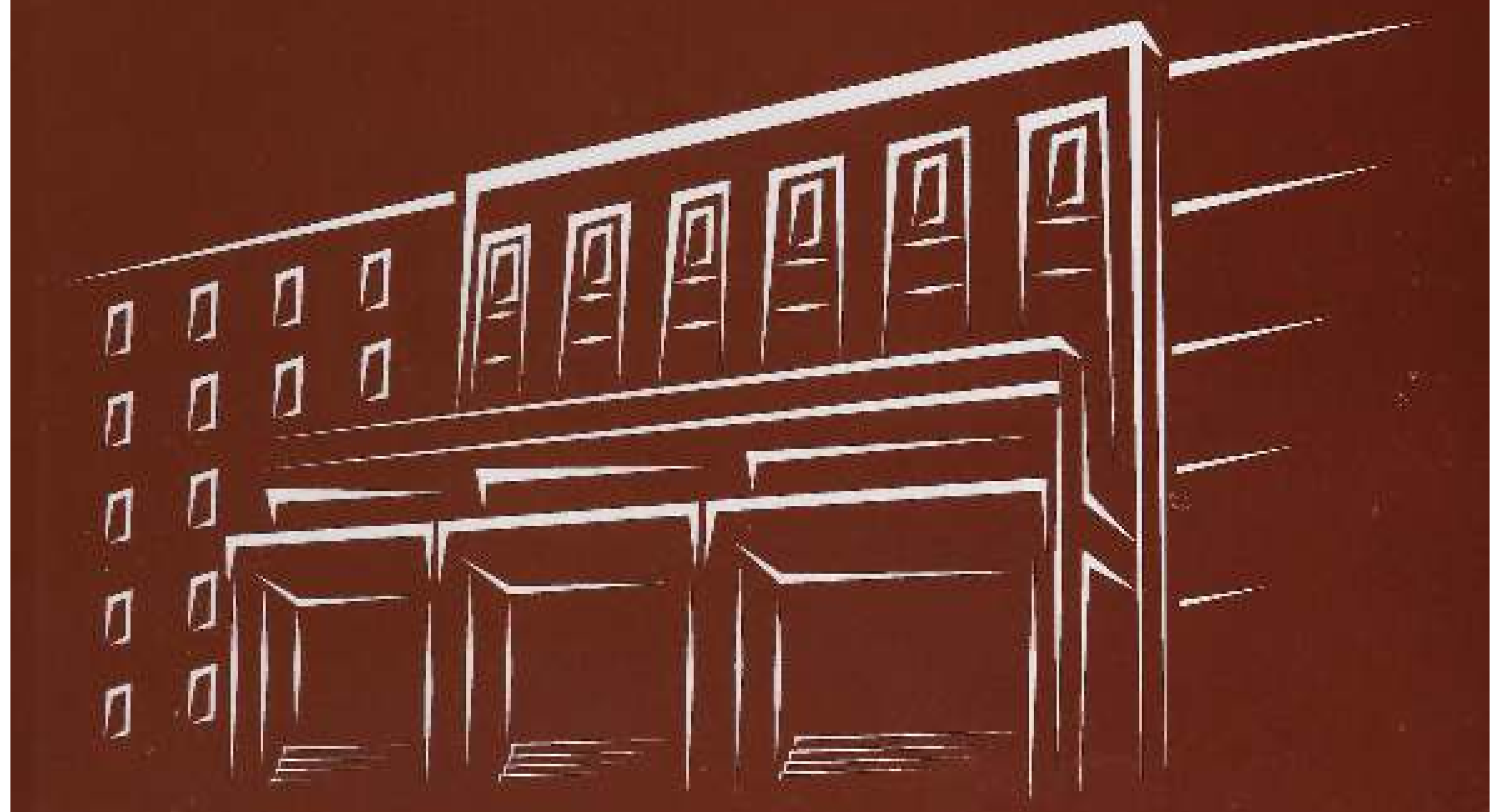
ISSN 0236-2910

# ВЕСТНИК
## МОРДОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 3. 2007 г.



СЕРИЯ

## ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

Основан в январе 1990 г.
Выходит один раз в квартал

№ 3
2007
Серия
"Физико-математические науки"

# ВЕСТНИК МОРДОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

НАУЧНО-ПУБЛИЦИСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Учредитель Мордовский университет

Журнал зарегистрирован Исполкомом Ленинского районного (городского) Совета народных депутатов МАССР 13.11.90.
Регистрационный номер 1

**Ищев К. Н.** V Всероссийская молодежная школа: «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» 3

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

**Федоткин А. Н.** Уравнения Гамильтона в релятивистской механике классической материальной точки в приближении малых импульсов 8
**Киндаев А. А., Кревчик В. Д.** Спектральная зависимость эффекта фотонного увеличения одномерных электронов при фотоионизации водородоподобных примесных центров в сильном магнитном поле 15
**Амелин И. И.** Нестабильность электронной плотности и высокотемпературная проводимость 18
**Шамров Н. И.** Многомодовая модель сверхизлучательного релеевского рассеивания света на бозе-эйнштейновском конденсате разреженных атомарных газов 22
**Шамров Н. И.** Многомодовая модель усиления света в бозе-эйнштейновском конденсате разреженных атомарных газов 25
**Шамров Н. И., Банников А. Н.** К многомодовой модели взаимодействия лазерного бипучка с бозе-эйнштейновским конденсатом разреженных атомарных газов: предельный переход к модели среднего поля 27
**Кревчик В. Д., Разумов А. В.** Фактор пространственной конфигурации молекулярного иона $D_3^-$ в спектрах примесного поглощения квазинульмерной структуры 31
**Алексеев К. Н., Хвастунов Н. Н., Шорохов А. В.** Усиление микроволнового поля в полупроводниковых сверхрешетках 37

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ

**Зорина Т. М., Нищев К. Н.** Оксиды на основе ЩЗМ и РЗЭ для светотехники и электроники: синтез и исследование физических свойств 42
**Муницина Т. Н.** Моделирование микроструктуры стекла $Ni_{85}$-$Zr_{15}$ методом молекулярной динамики 47
**Бакулин М. А., Зюзин А. М., Радайкин В. В.** Механизм закрепления спинов при возбуждении СВР в двухслойных пленках с орторомбической анизотропией 50
**Петрова О. Б., Дмитрук Л. Н., Шукшин В. Е.** Исследование процессов кристаллизации барий-боратных стекол 53
**Воронько Ю. К., Соболь А. А., Шукшин В. Е.** Спектроскопическая диагностика строения оксидных материалов в кристаллическом, расплавленном и стеклообразном состояниях при высоких температурах 58
**Орловский Ю. В., Басиев Т. Т., Пухов К. К., Осико В. В.** Многофотонная релаксация переходов среднего ИК-диапазона в кристаллах со структурой флюорита, активированных редкоземельными ионами 67
**Денисов С. А., Шенгуров В. Г., Светлов С. П., Чалков В. Ю.** Структура пленок $Si/Al_2O_3$ и пути улучшения их качества 79
**Горащенко Н. Г., Степанова И. В.** Влияние гамма-облучения на свойства монокристаллов германосилленита, содержащих $Cr^{3+}$ и $Fe^{3+}$ 83
**Амосова Х. Б., Борик М. А., Вишнякова М. А., Кулебякин А. В., Ломонова Е. Е., Медведовская Н. И., Устинов В. И., Панов В. А., Щербаков А. В.** Количественные и изотопные эффекты кислорода в нанокристаллических материалах на основе диоксида циркония 87

## РАДИОТЕХНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

**Денисов Б. Н.** Смеситель сигналов на основе резисторного оптрона 95
**Ступин Д. Д.** Возможность повышения пропускной способности РЛС на основе оптимизации ее энергетических характеристик 99

## ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА

**Сенокосов Э. А., Сорочан В. В.** Координатно-чувствительные фотоприемники на основе полупроводниковых слоев nCdTe:In 103
**Большиков Ф. А., Малов А. В., Нищев К. Н., Рябочкина П. А., Ушаков С. Н.** Установка для проведения спектроскопических исследований в области длин волн 0,2 — 2 мкм 109

## МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

**Кулагин О. В.** Алгебраическое описание схем алгоритмов программ на основе теории множеств 115

# V ВСЕРОССИЙСКАЯ МОЛОДЕЖНАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА: «МАТЕРИАЛЫ НАНО-, МИКРО-, ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ И ВОЛОКОННОЙ ОПТИКИ: ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ»

**К. Н. Нищев**, кандидат физико-математических наук

Основное содержание настоящего выпуска журнала «Вестник Мордовского университета» составляют статьи, подготовленные по материалам докладов V Всероссийской молодежной научной школы: «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (ВМНШ-2006), проходившей 3 — 6 октября 2006 г. в Институте физики и химии. Школа была посвящена 75-летию Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарева. Она на новом уровне продолжила традиции четырех предыдущих научных молодежных школ, проведенных в ИФХ по данной тематике в предыдущие годы [1].

ВМНШ-2006 была организована Мордовским государственным университетом им. Н. П. Огарева совместно с Институтом общей физики им. А. М. Прохорова РАН, Научным центром волоконной оптики РАН, ОАО «Концерн РТИ Системы», Нижегородским государственным университетом. Она проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Республики Мордовия, ОАО «Сарансккабель».

В качестве авторов докладов в работе ВМНШ-2006 участвовали 220 человек. Непосредственное участие в работе школы приняли 145 человек. Они представляли 14 городов России (Москву, Санкт-Петербург, Нижний Новгород, Екатеринбург, Казань, Воронеж, Саранск, Ульяновск, Пензу, Новосибирск, Петрозаводск, Абакан, Кыштым, Тамбов), а также г. Тирасполь (Молдавия). В работе ВМНШ-2006 были представлены 14 вузов РФ (МГУ им. М. В. Ломоносова, ННГУ им. Н. И. Лобачевского, Казанский государственный энергетический университет, Уральский ГТУ, Санкт-Петербургский ГУ, Воронежский ГУ, Петрозаводский ГУ, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Ульяновский ГУ, Новосибирский ГУ, Южноуральский ГУ, Тамбовский ГУ, Приднестровский ГУ). В работе ВМНШ-2006 принимали участие представители семи академических институтов: ИОФ РАН (г. Москва), НЦ ВО РАН (г. Москва), Института физики металлов УО РАН (г. Екатеринбург), Казанского физико-технического института РАН (г. Казань), ИПФ РАН (г. Нижний Новгород), Института химии высокочистых веществ и материалов (г. Нижний Новгород), Института автоматики и электрометрии СО РАН (г. Новосибирск). В работе школы активно участвовали ведущие специалисты научно-производственных структур (ОАО «Концерн РТИ Системы» (г. Москва), ОАО «ВНИИКП» (г. Москва), ООО «НТЦ ЭЛС-94» (г. Москва), ОАО «Сарансккабель», ООО «Сарансккабель-оптика», ОАО «Саранский телевизионный завод», ОАО «Электровыпрямитель» (г. Саранск).

В рамках ВМНШ-2006 работали 5 научных секций: электронные явления в наноструктурах и нанотехнологии; материалы микроэлектроники; материалы оптоэлектроники и лазерные технологии; волоконная оптика; радиотехнические и информационные системы.

Состоялись 5 пленарных заседаний, на которых были заслушаны 13 научных докладов в форме лекций. На 8 секционных заседаниях были обсуждены 52 устных доклада по актуальным проблемам современного физического материаловедения и технологий, волоконной оптики, информационных и радиотехнических систем. В соответствии с рекомендациями предыдущей школы были организованы стендовые сессии, на которых были представлены 25 докладов.

В работе ВМНШ-2006 принимали непосредственное участие 2 академика РАН

© К. Н. Нищев, 2007

(Е. М. Дианов, В. В. Осико), 12 докторов наук, 15 кандидатов. Состав остальных участников: младшие научные сотрудники, ассистенты кафедр, аспиранты и студенты. Значительный интерес к школе проявили представители ведущих промышленных предприятий Республики Мордовия. В работе ВМНШ-2006 принимали активное участие генеральный директор ОАО «Саранскккабель» Э. А. Боксимер, директор ООО «Саранскккабель-оптика» М. Э. Боксимер, генеральный директор ОАО «Саранский телевизионный завод» Ю. Н. Рудаков.

Особый интерес у слушателей школы вызвали пленарные доклады. В программном докладе директора научного центра РАН (г. Москва), академика РАН Е. М. Дианова «Волоконная оптика — неисчерпаемая область фундаментальных исследований и инновационной деятельности» слушателям школы были представлены результаты современных фундаментальных и прикладных исследований в волоконной оптике, а также перспективы этих исследований. Особый акцент был сделан на прогрессе в весьма перспективном направлении в волоконной оптике: создании новых оптически активных волокон для мощных волоконных лазеров ближнего и среднего ИК-диапазонов. В обзорном докладе директора научного центра лазерных материалов и технологий ИОФ им. А. М. Прохорова РАН (г. Москва) академика РАН В. В. Осико «Фианиты в оптоэлектронике» были рассмотрены современные технологии выращивания и физические свойства фианитов, перспективы их применения в оптоэлектронике. Доклад директора ОАО «Всероссийский научно-исследовательский проектно-конструкторский технологический институт кабельной промышленности» (г. Москва) Г. И. Мещанова «Мировые тенденции развития производства оптических кабелей. Состояние и перспективы» был посвящен анализу и перспективам производства и потребления оптических кабелей в России и за рубежом. В докладе также обозначены проблемы, существующие в современной промышленности России по производству оптических кабелей. Было обращено внимание слушателей на отсутствие в России промышленного производства оптического волокна и существующую в связи с этим зависимость отечественных производителей оптического кабеля от зарубежных поставок оптического волокна. В докладе заместителя генерального директора по науке ОАО «Концерн РТИ Системы» (г. Москва) Д. Д. Ступина «Возможность повышения пропускной способности РЛС на основе оптимизации энергетических характеристик» был определен ряд новых направлений совершенствования технологий РЛС с целью слежения за космическими объектами.

С большой заинтересованностью слушателями школы обсуждались лекции, прочитанные ведущими специалистами в области физического материаловедения. Лекция кандидата физико-математических наук, научного сотрудника Научного центра волоконной оптики РАН (г. Москва) В. В. Двойрина «Висмутовые волоконные лазеры» была посвящена результатам спектрально-люминесцентных и генерационных экспериментов по созданию волоконного лазера на основе оптического волокна, легированного ионами Bi. В лекции кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника ИПФ РАН (г. Нижний Новгород) О. Л. Антипова «Механизмы изменений показателя преломления лазерных кристаллов и стекол при интенсивной накачке» представлен обзор исследований по выявлению основных механизмов инерционных изменений показателя преломления лазерных кристаллов и стекол при большой интенсивности накачки. Лекция кандидата физико-математических наук, старшего научного сотрудника ИОФ РАН (г. Москва) С. Н. Ушакова «Спектроскопия и индуцированное излучение разупорядоченных кристаллов, активированных ионами Tm» была посвящена результатам спектрально-люминесцентных и генерационных экспериментов разупорядоченных кристаллов, активированных ионами Tm с целью создания двухмикронных твердотельных лазеров в условиях полупроводниковой диодной накачки. В лекции доктора физико-математических наук, заведующего сектором Научного центра лазерных материалов и технологий ИОФ РАН (г. Москва) Ю. В. Орловского «Многофононная релаксация в кристаллических лазерных матрицах с РЗ-ионами для генерации в области среднего ИК-диапазона» представлены результаты теоретических и экспериментальных исследо-

ваний многофононной релаксации в кристаллических лазерных матрицах с редкоземельными ионами для генерации в области среднего ИК-диапазона. В лекции доктора технических наук заместителя генерального директора ЗАО «Электровыпрямитель» (г. Саранск) Е. М. Гейфмана «Разработка технологий выращивания монокристаллического карбида кремния» рассмотрены основы промышленной технологии производства изделий на основе широкозонных полупроводниковых материалов и определены перспективы их производства на ЗАО «Электровыпрямитель» (г. Саранск). В лекции кандидата физико-математических наук старшего преподавателя ННГУ им. Н. И. Лобачевского (г. Нижний Новгород) М. О. Марычева «О применении принципа Кюри при исследовании оптических свойств неоднородно нагретых кристаллов» в рамках симметрийного аспекта проведен анализ оптических свойств кристаллов в условиях неоднородного нагрева. В лекции кандидата физико-математических наук доцента ННГУ им. Н. И. Лобачевского (г. Нижний Новгород) М. А. Фадеева «Термоиндуцированное управление параметрами рентгеновских дифракционных максимумов кристаллов» приведены результаты разработки экспериментальной методики управления потоком рентгеновских лучей при тепловом воздействии света на дифрагирующий кристалл. В лекции доктора технических наук профессора Ульяновского государственного университета (г. Ульяновск) Д. И. Семенцова «Нелинейная прецессионная динамика намагниченности в тонкопленочных структурах» представлены результаты исследований нелинейной прецессионной динамики намагниченности в пленках с кубической кристаллографической анизотропией, полученные методами компьютерного моделирования. Лекция кандидата физико-математических наук старшего преподавателя ННГУ им. Н. И. Лобачевского (г. Нижний Новгород) Д. В. Хомицкого посвящена обзору задач спинтроники. Наиболее подробно приведены результаты анализа процессов, протекающих в СО-сверхрешетках.

Следует отметить, что в работах молодых исследователей, названия которых приведены ниже, достаточно широко представлены результаты, имеющие прикладной характер. «Новая ИМС истокового повторителя для малогабаритных электретных микрофонов» (авторы: С. В. Никитанов и В. П. Падеров), «Радиотехнические задачи проектирования инверторных сварочных аппаратов» (авторы: Д. А. Борисов и В. М. Бардин), «Применение средств математического моделирования и автоматизированного проектирования для разработки ЗПРА» (авторы: Д. В. Пьянзин и О. В. Витковский), «Формирование файлов *.pcd с использованием программного обеспечения P-CAD 2000» (авторы: А. И. Агафонов и М. В. Логунов), «Установка для термоциклирования при исследовании свойств радиокомпонентов в магнитном поле» (авторы: В. В. Вельмискин, М. В. Герасимов, А. М. Горин, М . В. Логунов, А. Г. Романов, А. Н. Чалдышкин), «Автоматизация установки для регистрации спектров поглощения и люминесценции в области длин волн 0,2 — 2 мкм» (авторы: Ф. А. Больщиков, А. В. Малов, А. В. Попов, Л. А. Рябочкина, С. Н. Ушаков).

Многие доклады были посвящены технологиям получения новых материалов. Их них наибольший интерес участников школы вызвали доклады: «Получение ультрадисперсных прекурсоров для изготовления прозрачной $Y_2O_3$ керамики» (авторы М. А. Усламина, Е. В. Жариков, Г. Б. Тельнова). «Свойства кристаллов Тип: $NaGd(WO_4)_2$» (авторы: Д. А. Лис, К. А. Субботин, Е. В. Жариков, А. В. Попов, С. Н. Ушаков). «Исследование процессов кристаллизации барий-боратных стекол» (авторы: О. Б. Петрова, Л. Н. Дмитрук, В. Н. Шукшин).

В решении школы, принятом ее участниками на итоговом пленарном заседании, отмечается, что ВМНШ-2006 в полном объеме выполнила свои задачи.

Школа выполнила свою образовательную функцию. Обзорные лекции были прочитаны высококвалифицированными специалистами в соответствующих научных направлениях и вызвали большой интерес. Тематика лекционной составляющей школы включала широкий спектр современных научных проблем в областях: наноэлектроники и нанотехнологий, физики кристаллов, оптоэлектроники и лазерных технологий, волоконной оптики, информацион-

ных и радиотехнических систем. Базовая подготовка слушателей школы оказалась достаточной для освоения материала прочитанных лекций и участия в научных дискуссиях.

Реализована научная составляющая программы школы. На пленарных и секционных заседаниях обсуждались новые теоретические и экспериментальные научные результаты. Статистика свидетельствует о высокой активности слушателей. По сравнению с ранее проведенными школами значительно возросло число представленных докладов, расширилась их тематика. Школа способствовала привлечению к научным исследованиям молодых ученых и студентов. Выбранная научная тематика в полной мере соответствовала наиболее актуальным направлениям науки и техники.

Участниками были приняты следующие рекомендации:

1. Учитывая высокий научно-методический уровень организации школы, а также значительный рост интереса к ней, предложить ректорату МГУ им. Н. П. Огарева ходатайствовать перед Министерством образования и науки о включении в план научных ме-роприятий Министерства на 2007 год VI Всероссийской молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (сроки проведения — октябрь 2007 г., место проведения — г. Саранск).

2. Считать организацию к проведение ежегодной молодежной научной школы «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» одним из элементов деятельности создаваемого на базе МГУ им. Н. П. Огарева и трех организаций РАН (Научного центра волоконной оптики РАН, Научного центра лазерных материалов и технологий РАН, ИХВВ РАН НОЦ «Высокочистые материалы и элементы волоконной оптики и лазерной техники».

3. Программному комитету школы:

1) сохранить тенденцию повышения уровня требований при отборе лекций и докладов, включаемых в Программу школы;

2) расширить практику организации стендовых сессий.

4. Приглашенным лекторам представлять доклады обзорного, обучающего, а не узконаправленного научного характера, прежде всего ориентированные на молодежную категорию участников.

5. Выделить в качестве отдельного научного направления школы направление «Наноматериалы и нанотехнологии в оптоэлектронике».

6. С целью повышения уровня практической значимости школы продолжить расширение числа участников, представляющих инновационные и производственные структуры.

7. Опубликовать в журналах «Известия вузов. Поволжский регион. Секция "Естественные науки"» и «Вестник Мордовского университета» лучшие доклады участников школы.

8. Вузам России с целью привлечения студенческой молодежи к научным исследованиям использовать опыт школы для организации подобных научно-методических форумов.

9. Отмечая тесную связь тематики школы с проблемами, стоящими перед ведущими промышленными предприятиями Республики Мордовия, участники рекомендуют шире использовать представленные научные результаты в модернизации производства и освоении новых технологий на данных предприятиях.

10. Использовать изданные материалы школы и ее научные результаты в учебном процессе по специальностям, связанным с физическим материаловедением, физической электроникой, волоконной оптикой, информационными и радиотехническими системами.

Сравнивая результаты данной школы с итогами предыдущих, следует отметить возросший научный уровень докладов, представленных молодыми учеными. Традиционно среди них проводился конкурс на лучшую научную работу. В этот раз его победителями стали: Николай Викторович Сомов — аспирант ННГУ им. Н. И. Лобачевского; Владислав Евгеньевич Шукшин — аспирант ИОФ РАН им. А. М. Прохорова; Марина Сергеевна Адамова — магистрант Ульяновского государственного университета; Андрей Иванович Агафонов — аспирант МГУ им. Н. П. Огарева; Мария Алексеевна Кокорева — студентка МГУ им. Н. П. Огарева.

Тезисы докладов участников школы опубликованы в [2].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Нищев К. Н.** Молодежные научные школы как форма подготовки научно-педагогических кадров и механизм интеграции научных и образовательных структур / К. Н. Нищев // Известия вузов. Поволжский регион. Сер. Естественные науки. 2005. № 5. С. 60 — 65.

2. Материалы нано-, микро-, оптоэлектронных и волоконной оптики: физические свойства и применение / сб. тр. 5-й Всероссийск. молодежн. науч. шк., 3 — 6 октября 2006 г., г. Саранск / редкол.: К. Н. Нищев (отв. ред.) [и др.]. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2006. С. 180.

*Поступила 11.03.07.*

# УРАВНЕНИЯ ГАМИЛЬТОНА В РЕЛЯТИВИСТСКОЙ МЕХАНИКЕ КЛАССИЧЕСКОЙ МАТЕРИАЛЬНОЙ ТОЧКИ В ПРИБЛИЖЕНИИ МАЛЫХ ИМПУЛЬСОВ

**А. Н. Федоткин**, кандидат технических наук

Вторая половина прошедшего столетия ознаменовалась необычайным прогрессом физики элементарных частиц, в рамках которой была создана так называемая стандартная модель релятивистской квантовой калибровочной теории поля, подчиняющейся принципам инвариантности. Эти принципы требуют, чтобы взаимодействия между фермионами (образующими семейства кварков и лептонов) переносились с помощью особых калибровочных бозонов (глюонов, фотонов, гравитонов, промежуточных слабых бозонов). Существенно новым шагом в этом прогрессе явилось то, что впервые физики смогли вывести лагранжиан взаимодействия (сильного, электрослабого), который ранее даже в самых «продвинутых» теориях квантованных полей только постулировался [1].

В свете этих достижений кажется огромным тот казавшийся недавно непреодолимым разрыв, который образовался между новой физикой и представлениями о предмете механики, складывавшимися в течение последних трех столетий в рамках так называемой ньютоновской версии классической механики. Первым шагом на пути преодоления этого разрыва является переосмысление с точки зрения эйнштейновской специальной теории относительности [4] основ механики классических материальных точек, вершиной которой являются уравнения Гамильтона [2]. Однако это переосмысление должно быть результатом не просто пересмотра пространственно-временных отношений при построении непротиворечивой «электродинамики движущихся сплошных сред». При релятивистском подходе к основам именно механики должны изначально учитываться те особенности поведения и эмпирически обнаруженные ограничения в поведении материальных точек любой природы, которые регистрируются современными средствами экспериментальной физики и, в частности, в поведении электрически нейтральных микрочастиц. Первым в ряду фундаментальных ограничений такого рода следует признать существование предельной скорости движения любых механических объектов. В этом отношении современная квантовая электродинамика «включается» в мир материальных тел в том плане, что она постулирует существование особых ультрарелятивистских микрочастиц (фотонов), которые существуют только как движущиеся переносчики импульса и энергии, причем преодолевают пространственные расстояния от места «рождения» до места «уничтожения» с предельной скоростью («скоростью света») независимо от того, на какое расстояние, какой импульс и какую энергию они при этом переносят.

Под релятивистской классической материальной точкой понимается любой материальный объект, собственными размерами которого можно пренебрегать на любых сколь угодно малых расстояниях от этого точечного объекта, но при этом он является корпускулярным носителем массы, импульса и энергии в том смысле, что в каждый момент времени занимает вполне определенное место («точку») в пространстве и с течением времени непрерывным образом преодолевает цепь пространственных положений, образующую траекторию движения; к тому же, находясь под любыми внешними воздействия-

© А. Н. Федоткин, 2007

ми, этот точечный объект не испытывает никаких трансмутаций, сохраняя неизменной свою индивидуальность.

Теоретическим выражением детерминированного непрерывного поведения любой совокупности величин $(x_1, x_2, \ldots, x_n)$, по тем или иным соображениям объединенных в систему $x$, является формула предсказания значения «вектора» $x(t)$ в любой момент будущего времени $t > t_0$, если известно его значение в настоящий момент времени $t_0 - x(t)$ и если существует, имеет конечное и единственное значение в каждый момент времени производная этого вектора по времени:

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta \bar{x}}{\Delta t} = \bar{v}(t). \qquad (1)$$

Тогда значение вектора $x$ в момент времени $t > t_0$ будущего может быть предвычислено по формуле:

$$\bar{x}(t) = \bar{x}_0 + \int_{t_0}^{t} \frac{d\bar{x}}{dt'} dt' = \bar{x}_0 + \int_{t_0}^{t} v(t') dt'. \qquad (2)$$

Здесь $v(t')$ представляет собой предполагаемый, подлежащий еще только определению, временной ход производной в интервале от момента $t_0$ до момента предсказания $t$. Чтобы его выявить, мы можем воспользоваться тем же принципом экстраполяции, если только окажется, что производные соответствующих порядков также существуют, непрерывны и однозначны в каждый момент времени. В результате многократного применения процедуры предсказания производных все более высоких порядков мы в итоге получаем экстраполяционную формулу для будущего положения материальной точки в виде известного ряда Тейлора со специфической формой остаточного члена:

$$\bar{x}(t) = \sum_{k=0}^{n-1} \frac{1}{k!} \left( \frac{d^k \bar{x}}{dt^k} \right)_0 (t - t_0)^k + \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \ldots \int_{t_0^{(n-1)}} \frac{d^n \bar{x}}{dt^{(n)n}} dt^{(n)} \qquad (3)$$

Для материальной точки, положение которой в пространстве однозначно определяется тремя декартовыми составляющими радиус-вектора $r = (x, y, z)$, природа движения оказалась такой, что кинематика любого движения полностью исчерпывается временным поведением ускорения тела, причем последнее предопределяется целиком внешними воздействиями, обуславливающими так называемую силу, которая, в свою очередь, вызывает ускорение обратно пропорциональное универсальной (независимой от природы сил) механической характеристике тел — массе $m$:

$$\bar{x}(t) = \bar{x}_0 + \left( \frac{d\bar{x}}{dt} \right)_0 (t - t_0) + \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} \frac{d^2 \bar{x}}{dt''^2} dt'' = \bar{x}_0 + \left( \frac{d\bar{x}}{dt} \right)_0 (t - t_0) + \int_{t_0}^{t} dt' \int_{t_0}^{t'} \frac{\bar{F}(t'')}{m} dt'' \qquad (4)$$

Поскольку в отсутствии внешнего воздействия сила $F = 0$, отсюда следует, что движение тела должно носить прямолинейный и равномерный характер. Это обстоятельство фундаментальным образом ставит вопрос о системе отсчета, в которой уединенные материальные точки движутся прямолинейно и равномерно и как частный случай — покоятся. Классическая механика просто постулирует существование подобных так называемых инерциальных систем отсчета (ИСО), не уточняя причину того, почему одни уединенные тела в ИСО покоятся, другие движутся по инерции, причем с различными скоростями.

Можно показать, что еще на стадии анализа причин инерциального движения мы приходим к фундаментальным динамическим понятиям импульса и энергии и к истинному пониманию релятивистской природы их взаимной связи, выражаемой известным дисперсионным соотношением.

При новом подходе в первую очередь конкретизируется модель, в рамках которой формируется понятие об инерциальных системах отсчета и которая определяется как мир механических объектов в виде совокупности уединенных нейтральных материальных точек с детерминированным поведением. Наблюдатель, находясь на одном из этих объектов, обнаруживает, что его окружают две категории тел, составляющих остальной мир этого рода тел. Одна из них включает все те тела, которые находятся по отношению к телу отсчета и между собой в неизменных взаимных положениях. Эти покоящиеся тела и служат ориентирами (вехами) для определения пространственных местоположений событий, которые состоят из совпадений, испытываемых всеми остальными телами, составляющими вторую категорию из так называемых инерциально движущихся тел.

Изучение протоколов регистрации положений и времени совпадений, сопровождающих бытие инерциально движущегося тела, приводит к выводу, что это прямолинейное движение имеет во времени равномерный характер. Поэтому кинематической характеристикой инерциального движения является темп или скорость прямолинейного равномерного движения v — путь, проходимый, таким образом, за единицу времени. Эмпирическое изучение скоростей, встречающихся в обсуждаемом мире тел, показывает, что, имея произвольные направления, эти скорости по величине оказываются в пределах от нулевых значений — для покоящихся тел — до значений, сколь угодно близких к скорости фотонов («скорости света»), которая является предельной для распространения любых взаимодействий в природе. Резюмируя все вышесказанное, можем утверждать, что мир уединенных тел указанного рода подчиняется следующему кинематическому закону инерциального движения:

$$\bar{r}(t) = \bar{r}_0 + \bar{v}(t - t_0), \qquad (5)$$

что как раз отвечает первым слагаемым в формуле (4) для случая $F = 0$. Но так как теперь в экстраполяционной формуле имеем дело со случаем постоянства первой производной, естественным образом возникает вопрос: что отличает покоящееся тело от инерциально движущегося тела того же рода и в чем причина того, что одни уединенные тела имеют одну скорость, другие, возможно, такие же по природе — другую? Ответы могут быть получены только эмпирически, например, при изучении явлений удара, когда тело, находящееся в покое, мгновенно переводится в состояние инерциального движения или, наоборот, движущееся тело полностью останавливается. При этом выясняется, что в результате удара тело получает некий импульс, под действием которого тело приобретает скорость, зависящую, как казалось со времен Ньютона, только от массы тела:

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\Delta t} = \bar{v} = \frac{\bar{p}}{m}. \qquad (6)$$

Однако этот закон динамики инерциального движения на самом деле верен лишь для сравнительно малых значений импульса (или для больших масс), ибо при больших импульсах скорость неограниченно растет, тогда как в действительности (например, в микромире) она стремится к предельной величине $c$. Путем подбора подходящей эмпирической формулы мы находим таковую в форме

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\Delta t} = \frac{\bar{p}}{\sqrt{m_0^2 + \left(\frac{p}{c}\right)^2}} = \frac{\bar{p}}{m_0\sqrt{1 + \left(\frac{p}{m_0 c}\right)^2}}.$$

Здесь масса, фигурирующая в (6), заменена на массу покоя $m_0$, поскольку ее значение отвечает предельному значению при импульсе, стремящемся к нулю. Но при более тщательном анализе следствий, вытекающих из этой формулы закона, выяснится, что на самом деле закон должен иметь вид:

$$\frac{\Delta \bar{r}}{\Delta t} = \frac{c^2 \bar{p}}{\sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 p^2}} = \frac{c^2 \bar{p}}{E}, \qquad (8)$$

где так же на эмпирическом основании выявляется новая динамическая величина $E$ — энергия, присущая как покоящемуся, так и движущемуся инерциально телу. Но решающим аргументом в пользу эмпирической формулы является ее релятивистская ковариантность. В рамках нашей модели мира уединенных классических материальных точек множественность инерциальных систем отсчета следует из того, что при переносе начала отсчета в другую инерциально движущуюся материальную точку остальной мир так же будет делиться на две категории тел: покоящихся относительно нового тела отсчета и инерциально движущихся. Свободные от противоречий и парадоксов формулы перехода из одной ИСО в другую известны как преобразования Лоренца [4]. Связи между событиями, сопровождающими движение тел, с точки зрения различных инерциальных систем отсчета особенно просто выражаются на геометризованном языке 4-пространства Минковского [3], в котором к трем пространственным координатам $r = (x, y, z)$ события присоединяется мнимая ось времени $i\tau$; на оси времени откладывается длина пути, который проходит за время по часам данной ИСО O эта последняя по отношению к любым другим ИСО O′, относительно которых она движется со скоростью, сколь угодно близкой к скорости света. В этом пространстве импульс $p$ и энергия $E$ оказываются составля-

ющими 4-импульса $p_4 = (p, icE/c^2)$, квадрат длины которого является релятивистским инвариантом. Мировая линия инерциально движущегося тела в любой ИСО представляется в виде прямой линии, продуцируемой неизменным 4-импульсом тела

$$\vec{r}(ict) = \vec{r}(ict_0) + \frac{\vec{v}}{ic}(ict - ict_0) = \vec{r}(ict_0) +$$

$$+ \frac{c^2 \vec{p}}{icE}(ict - ict_0) = \vec{r}(ict_0) + \frac{\vec{p}}{ic\frac{E}{c^2}}(ict - ict_0); \qquad (9)$$

Таким образом выясняется, что закон динамики инерциального движения (8), выраженный через жесткую скорость $V = -i\,v/c$, имеет вид:

$$\frac{\Delta\vec{r}}{\Delta(ict)} = -i\frac{\vec{v}}{c} = V = \frac{\vec{p}}{ic\frac{E}{c^2}} \quad \text{или}$$

$$\frac{\Delta x_i}{\Delta x_4} = \frac{p_i}{p_4}; \quad i = 1,\ 2,\ 3. \qquad (10)$$

Этот результат можно рассматривать как теоретическое подтверждение адекватности природе полученной эмпирическим путем формулы (8).

А окончательная четырехмерная форма экстраполяционной формулы для инерциально движущегося тела может быть представлена в виде:

$$x_i(x_4) = x_i(x_{40}) + \frac{p_i}{p_4}(x_4 - x_{40}); \ i = 1, 2, 3. \ (11)$$

Физическим условиям удовлетворяют только такие значения 4-импульса, которые имеют отрицательные значения инвариантного квадрата длины 4-импульса, т. е.

$$\vec{p}_4'^{\,2} = \sum_{i=1}^{4} p_i'^2 = \vec{p}'^2 + \left(ic\frac{E'}{c^2}\right)^2 =$$

$$= \vec{p}'^2 - \frac{E'^2}{c^2} = \vec{p}^2 - \frac{E^2}{c^2} = \vec{p}^2 - \left(ic\frac{E}{c^2}\right)^2 =$$

$$= \sum_{i=1}^{4} p_i^2 = \vec{p}_4^{\,2} \le 0 \qquad (12)$$

Поскольку в рамках нашей модели мира уединенных тел для любого инерциально движущегося тела существует такая система отсчета, в которой это тело покоится ($p' = 0$, $E' = m_0c^2$), между значениями импульса и энергии должно выполняться соотношение, вытекающее из (12):

$$p^2 - \frac{E^2}{c^2} = -m_0^2 c^2 \le 0. \qquad (13)$$

Выражая отсюда энергию $E$, мы получаем теоретическое обоснование тому, что в эмпирически установленном законе динамики инерциального движения (8) мы гипотетически (по «подсказке» ньютоновской механики) квадратный корень в знаменателе правой части первого равенства «определили» как энергию тела. Поэтому «выведенное» из (13) соотношение, связывающее импульсную и энергетическую составляющие 4-импульса, вытекающее из физически возможных значений для квадрата длины вектора 4-импульса

$$E = \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 p^2}; \qquad (14)$$

представляет собой некое «дисперсионное соотношение» между энергией и импульсом релятивистской классической материальной точки.

Ниже мы покажем, что в основу построения динамики тел, находящихся под действием сил, зависящих от положения тела в пространстве, может быть положена инвариантность 4-импульса, в составе которого дисперсионное соотношение модифицируется в соответствии с феноменологическим предположением о зависимости массы покоя тела от состояния «возбуждения» пространства наличием в нем взаимодействующих тел. Тщательный анализ поведения двух взаимодействующих «свободных» (от геометрических и кинематических связей и ограничений) классических материальных точек (известная «задача двух тел» [4]), «вторгающихся» в мир уединенных таких же классических материальных точек (на его основе строится релятивистская теория о существовании и множественности инерциальных систем отсчета, в рамках которых обычным способом производится регистрация поведения новых объектов — свободных взаимодействующих (только между собой!) тел), показывает, что в случае тел с сильно различающимися массами задача фактически сводится к рассмотрению движения одной свободной материальной точки в почти инерциальной системе отсчета, связанной с более массивным телом, пространство вокруг которого находится в возмущенном состоянии, феноменологически описываемом как центральное силовое поле. Теперь свободная материальная точка с так называемой приведенной массой (фактически равной массе менее массивного тела) будет проду-

шировать в инерциальной системе отсчета кинематический след не прямолинейного, а если и прямолинейного, то неравномерного характера.

Именно с этого момента классическая механика начинает обсуждать постулаты Ньютона («I, II, III законы Ньютона»). При нашем подходе необходимость в подобных постулатах появляется в связи с построением экстраполяционной формулы для свободной классической материальной точки в квазирелятивистском приближении.

Во-первых, мы полагаем («постулируем» как индуктивную гипотезу, полученную на основе обобщения эмпирических данных), что движение свободной материальной точки происходит так, что вблизи каждого момента времени можно выделить интервал $(t, t+dt)$, в течение которого тело движется прямолинейно и равномерно в том темпе локально инерциального движения, который имеет тело в момент $t$; этот темп называется мгновенной скоростью тела $v(t)$. Этот темп обусловливается импульсом и энергией тела, которыми оно обладает «в начальный момент» рассматриваемого интервала времени и, согласно (10) для данного интервала квазиинерциальности, будем иметь:

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta \bar{r}}{\Delta(ict)} = \frac{d\bar{r}}{icdt} = \left.\frac{\bar{p}}{p_4}\right]_t = \left.\frac{c^2\bar{p}}{icE}\right]_t$$

$$\text{или} \quad \left.\frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{c^2\bar{p}}{E}\right]_t = \left.\frac{c^2\bar{p}}{\sqrt{m_0^2c^4 + c^2p^2}}\right]_t \qquad (15)$$

Заметим, что к концу интервала $(t, t + dt)$ отношение составляющих 4-импульса будет иметь несколько иное значение, равное $(c^2\mathbf{p} / E)_{t+dt}$. Поэтому важнейшей задачей теории является выяснение того, каким образом будет изменяться это отношение в действительности.

При эмпирическом изучении поведения взаимодействующих тел, теоретически оформляемом в рамках ньютоновского приближения, в частности, в рамках задачи двух тел, выясняется, что полная энергия тела остается неизменной с течением времени. Следовательно, во второй формуле (15) квадратный корень в знаменателе не должен изменять значения, что невозможно, так как импульс при движении тела необходимо изменяется (иначе мы имели бы дело с прямолинейным и равномерным движением).

Разрешение этого противоречия можно найти на пути обобщения понятия релятивистского 4-импульса для свободной материальной точки, движущейся в специфически возмущенном пространстве, эволюция которого подчиняется строгому закону сохранения энергетической составляющей модифицированного 4-импульса. Поскольку согласно предположению о том, что в каждый момент движение свободной материальной точки существует временной интервал, в течение которого тело движется почти инерциально со скоростью, равной скорости квазиинерциального движения, продуцируемой импульсом и энергией тела в этом временном интервале, существует локальная инерциальная система отсчета, в которой это тело находится в покое. В следующем, смежном временном интервале инерциальности 4-импульс тела может измениться, но при этом, как подсказывает ньютоновская версия, или, что эквивалентно, эмпирический закон, установленный в области малых значений импульса, энергия должна оставаться неизменной и импульс $p$ не может измениться. Поэтому для объяснения изменения импульса при неизменности энергии остается одна возможность, а именно — допустить, что силовое возмущение пространства ведет к тому, что масса покоя тела в этом пространстве имеет другую величину, нежели та, которую она имела бы в «пустом» пространстве, причем эта новая масса покоя зависит от интенсивности взаимодействия в тех точках, в которых оно находится в каждый момент движения. При таком предположении условие инвариантности 4-импульса (при переходе из основной ИСО О в ту инерциальную систему отсчета, в которой тело, находясь в течение данного интервала квазиинерциальности в определенной точке «своего» пространства, которая отвечает точке $\mathbf{r}(t)$ основной ИСО О, будет относиться к категории покоящихся уединенных материальных точек), может быть записано в виде:

$$\bar{p}^2(t) - \frac{E^2}{c^2} = -(m_0 + \Delta m_0(\bar{r}))^2 c^2; \qquad (16)$$

где $\Delta m_0(r)$ представляет собой, разумно предположить, весьма малую добавку к массе покоя $m_0$ в пустом пространстве.

Если теперь расчитать изменение 4-импульса, связанное с движением тела из одного интервала квазиинерциальности в смежный интер-

вал, то, опираясь на формулу (16), получим:

$$(\bar{p}+d\bar{p})^2-\frac{E^2}{c^2}-\bar{p}^2+\frac{E^2}{c^2}=$$
$$=-(m_0+\Delta m_0(\bar{r}+d\bar{r}))^2c^2+$$
$$+(m_0+\Delta m_0(\bar{r}))^2c^2 \qquad (17)$$

Разлагая в степенной ряд величину

$$\Delta m_0(\bar{r}+d\bar{r})=\Delta m_0(\bar{r})+\frac{\partial\Delta m_0(\bar{r})}{\partial\bar{r}}d\bar{r}+\ldots, \qquad (18)$$

и подставив это в (17), получим, пренебрегая членами второго порядка малости и выше, следующий результат:

$$2\bar{p}d\bar{p}\cong-2m_0\frac{\partial(\Delta m_0(\bar{r})c^2)}{\partial\bar{r}}d\bar{r}$$
$$\text{или}\quad d\left(\frac{\bar{p}^2}{2m_0}\right)\equiv-\frac{\partial\left[\Delta m_0(\bar{r})c^2\right]}{\partial\bar{r}}d\bar{r}. \qquad (19)$$

Если вновь ввести понятие фазового пространства для свободной материальной точки, то соотношение (19) можно интерпретировать как характерную особенность любого малого участка фазовой траектории и потому, проинтегрировав это вдоль произвольного конечного ее участка и учитывая обычным образом характер подинтегральных выражений, можно получить:

$$\Delta\left(\frac{\bar{p}^2}{2m_0}\right)\cong-\int_{r_1}^{r_2}\frac{\partial\left[\Delta m_0(\bar{r})c^2\right]}{\partial\bar{r}}d\bar{r}; \qquad (20)$$

где интегрирование осуществляется вдоль соответствующего участка пространственной траектории $l_r$. Сравнивая (20) с теоремой о кинетической энергии, мы видим, что, во-первых, сила в центральном силовом поле действительно имеет потенциальный характер, во-вторых, в качестве потенциальной энергии выступает характерная для релятивистского подхода величина

$$U(\bar{r})=\Delta m_0(\bar{r})c^2 \qquad (21)$$

Это согласие релятивистского подхода с феноменологически полученными результатами в ньютоновском приближении придает уверенность в том, что соотношение (16) может быть использовано для построения новой функции, по значениям которой можно вычислять значение неизменной во все время движения энергии $E$ тела. Рассмотрим, какой вид принимает искомая функция в квазирелятивистском приближении. Из (16) находим для $E$ выражение:

$$E=E=\sqrt{\left(m_0+\Delta m_0(\bar{r})\right)^2c^4+c^2p^2(t)}=$$
$$\sqrt{(m_0^2c^4+c^2\bar{p}^2(t))+2m_0\Delta m_0(\bar{r})c^4+(\Delta m_0)^2c^4}=$$
$$=\left((m_0c^4+c^2\bar{p}^2(t))\left(1+\frac{2m_0\Delta m_0c^4}{m_0c^4+c^2\bar{p}^2(t)}\right)\right)^{\frac{1}{2}}=$$
$$=\left((m_0c^4+c^2\bar{p}^2(t))\left(1+\frac{2m_0\Delta m_0c^4}{m_0c^4+c^2\bar{p}^2(t)}\right)\right)^{\frac{1}{2}}=$$
$$=\left((m_0c^4+c^2\bar{p}^2(t))\left(1+\frac{2m_0\Delta m_0c^4}{m_0c^4+c^2\bar{p}^2(t)}\right)\right)^{\frac{1}{2}}=$$
$$\equiv\sqrt{m_0c^4+c^2\bar{p}^2(t)}+U(r),$$
$$\text{где } U(r)\equiv\Delta m_0(r)c^2 \qquad (22)$$

Таким образом, в правой части мы получаем выражение

$$\sqrt{m_0^2c^4+c^2\bar{p}^2(t)}+U(r)\equiv\left(m_0c^2+\frac{\bar{p}^2}{2m_0}+\ldots\right)+$$
$$+U(r)=\frac{\bar{p}^2}{2m_0}+\left(U(r)+m_0c^2\right) \qquad (23)$$

которое в квазирелятивистском приближении может быть представлено в форме:

$$U_{рел}(r)=m_0c^2+U_{кл}(r)=$$
$$=m_0c^2+\Delta m_0c^2=(m_0+\Delta m_0)c^2; \qquad (24)$$

Отсюда следует, что, во-первых, эта функция напоминает функцию Гамильтона свободной материальной точки в ньютоновском приближении, во-вторых, фигурирующая здесь полная релятивистская потенциальная энергия, как и следовало ожидать, состоит из двух частей — из энергии покоя тела в пустом пространстве и

дополнителной энергии за счет изменения массы покоя в возмущенном пространстве. Таким образом, при релятивистском подходе потенциальная энергия определяется точно в отличие от ньютоновской механики, где она определяется с точностью до произвольной постоянной.

Наконец, убедимся, что если вычислять значения энергии $E$ с помощью функции

$$H_{рел}(\bar{r}, \bar{p}) = \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 \bar{p}^2(t)} + U(r) = E, \quad (25)$$

то она оказывается характеристической (гамильтоновой) функцией свободной материальной точки, движущейся в центральном силовом поле, определенной в квазирелятивистском приближении. Действительно, поскольку полный дифференциал этой функции на любом малом интервале времени должен равняться нулю, то, дифференцируя левую часть (25), мы получим:

$$dH_{рел}(\bar{r}(t), \bar{p}(t)) = \left( \frac{\partial H_{рел}}{\partial \bar{r}} \frac{d\bar{r}}{dt} + \frac{\partial H_{рел}}{\partial \bar{p}} \frac{d\bar{p}}{dt} \right) dt = 0. \quad (26)$$

Как можно показать, условием равенства (26) является равенство вектора фазовой скорости свободной материальной точки нормали к вектору градиента характеристической функции, являющейся к тому же ее интегралом движения:

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{\partial H_{рел}}{\partial \bar{p}}; \quad \frac{d\bar{p}}{dt} = -\frac{\partial H_{рел}}{\partial \bar{p}}. \quad (27)$$

Наконец, дифференцируя (25) и подставляя полученные выражения в правые части (27), получаем уравнения движения свободной материальной точки в квазирелятивистском приближении в рамках задачи двух тел с сильно отличающимися массами:

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{c^2 \bar{p}(t)}{\sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 \bar{p}^2(t)}}; \quad \frac{d\bar{p}}{dt} = -\frac{\partial(\Delta m_0(r))}{\partial \bar{r}} \quad (28)$$

Окончательно система интегральных уравнений для приведенного тела будет иметь вид:

$$\bar{r}(t) = \bar{r}_0 + \int_{t_0}^{t} \frac{c^2 \bar{p}(t)}{\sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 \bar{p}^2(t)}} dt; \quad \bar{p}(t) = \bar{p}_0 - \int_{t_0}^{t} \frac{\partial(\Delta m_0(r))}{\partial \bar{r}}. \quad (29)$$

При условии малости отношения $\gamma = p / m_0 c << 1$ эти уравнения совпадают с системой интегральных уравнений для свободной материальной точки в ньютоновском приближении [4].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Кейн Г.** Современная физика элементарных частиц / Г. Кейн. М.: Мир, 1990.
2. **Паули В.** Теория относительности / В. Паули. М.: Наука, 1983.
3. **Толмен Р.** Относительность, термодинамика и космология / Р. Толмен. М.: Наука, 1974.
4. **Хаар Д. тер** Основы гамильтоновой механики / Д. тер Хаар. М.: Наука, 1974.


*Поступила 14.03.07*

# СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭФФЕКТА ФОТОННОГО УВЛЕЧЕНИЯ ОДНОМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ФОТОИОНИЗАЦИИ ВОДОРОДОПОДОБНЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В СИЛЬНОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

**А. А. Киндаев**, кандидат физико-математических наук,
**В. Д. Кревчик**, доктор физико-математических наук

Приложенное вдоль оси квантовой проволоки (КП) магнитное поле может существенно изменять ее латеральный геометрический конфайнмент. Поэтому, варьируя величину магнитного поля, можно эффективно управлять ее оптическими и транспортными свойствами [1; 2], что открывает возможности создания на основе легированных КП детекторов лазерного излучения с управляемой чувствительностью [3]. Необходимо также отметить, что исследование спектральной зависимости эффекта фотонного увлечения (ЭФУ) позволяет определять энергетическую зависимость времени релаксации и, следовательно, выявлять вклад различных механизмов рассеяния носителей заряда.

В настоящей работе развита теория ЭФУ при фотоионизации водородоподобных примесных центров в полупроводниковой структуре в виде цепочки из туннельно-несвязанных КП, помещенной в сильное продольное магнитное поле, с учетом дисперсии радиуса КП, а также с учетом спиновых состояний локализованного электрона.

Рассмотрим КП, находящуюся в продольном по отношению к ее оси магнитном поле и содержащую мелкий водородоподобный примесный центр (ВПЦ). Предположим, что ВПЦ расположен на оси КП в ее центре. Векторный потенциал **A** продольного по отношению к оси КП магнитного поля с индукцией **B** выберем в симметричной калибровке, который в цилиндрической системе координат $(\rho, \varphi, z)$ ось $z$ совпадает с осью КП, начало координат находится в центре КП) будет иметь вид:

$$\mathbf{A} = \left( -\frac{B\rho \sin\varphi}{2}, \frac{B\rho \cos\varphi}{2}, 0 \right). \qquad (1)$$

Для описания одноэлектронных состояний в КП используем параболический потенциал конфайнмента:

$$U_1(\rho) = \frac{m^* \omega_0^2 \rho^2}{2}, \qquad (2)$$

где $m^*$ — эффективная масса электрона; $\omega_0 = \sqrt{2U_0 / \left(m^* L_x^2\right)}$ — характерная частота удерживающего потенциала КП; $U_0$ — амплитуда удерживающего потенциала КП; $L_x$ — радиус КП.

Кулоновский потенциал ВПЦ имеет вид:

$$U_2(\rho, z) = -\frac{Z_a e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon \sqrt{z^2 + \rho^2}}, \qquad (3)$$

где $Z_a$ — зарядовое число остова ВПЦ; $e$ — элементарный заряд; $\varepsilon_0$ — электрическая постоянная; $\varepsilon$ — диэлектрическая проницаемость материала КП.

В случае сильного магнитного поля, когда магнитная длина $a_B = \sqrt{\hbar / \left(m^* \omega_B\right)}$ ($\hbar = h/(2\pi)$ — приведенная постоянная Планка; $\omega_B$ — циклотронная частота) много меньше эффективного боровского радиуса $a_0$ ($a_B << a_0$), кулоновский потенциал (3) можно считать эффективно одномерным и записать в следующем виде:

$$U_2(z) = -\frac{Z_a e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon |z|}. \qquad (4)$$

Можно показать, что в данном случае волновые функции $\psi^{\pm}_{n, \sigma_z, m, r}(\rho, \varphi, z)$ и энергети-

© А. А. Киндаев, В. Д. Кревчик, 2007

ческий спектр $E^{\pm}_{n,n_2,m,s}$ электрона, связанного на ВПЦ, имеют соответственно вид:

$$\psi^{+}_{n,n_2,m,s}(\rho,\varphi,z)=\frac{\chi^3}{2\sqrt{2\pi}a_1(n_2+1)^{3/2}}\left[\frac{n!}{(n-|m|)!}\right]^{1/2}\left(\frac{\rho^2}{2a_1^2}\right)^{\frac{|m|}{2}}\exp\left(-\frac{\rho^2}{4a_1^2}\right)L_n^{|m|}\left(\frac{\rho^2}{2a_1^2}\right)\times$$
$$\times z\exp\left(-\frac{\chi^2 z}{2(n_2+1)}\right)L_{n_2}^{1}\left(\frac{\chi^2 z}{(n_2+1)}\right)\exp(im\varphi) \qquad (5)$$

$$E^{\pm}_{n,n_2,m,s}=\frac{\hbar^2}{2m^*a_1^2}(2n+m+1)+\frac{\hbar^2}{2m^*a_B^2}m-\frac{\hbar^2}{2m^*a_B^2}\frac{\chi_a^2}{(n_2+1)^2}\pm\mu_B gB \qquad (6)$$

где $n_1$, $n_2$ = 0,1,2,...; $\chi^2 = 2Z_a/a_B$, $a_1=\sqrt{\hbar/(m^*\Omega)}$; — гибридная длина; $\Omega=\sqrt{4\omega_0^2+\omega_B^2}$ — гибридная частота; $L_n^{\alpha}(x)$ полиномы Лагерра; $\mu_B$ — магнетон Бора; $g$ — гиромагнитное отношение.

Волновые функции $\psi^{\pm}_{n,m,s}(\rho,\varphi,z)$ квазинепрерывного спектра $E^{\pm}_{n,m,s}$ имеют вид:

$$\psi^{\pm}_{n,m,s}(\rho,\varphi,z)=\frac{1}{a_1}\left[\frac{6n!}{\pi L_z(n-|m|)}\right]^{1/2}\left(\frac{\rho^2}{2a_1^2}\right)^{\frac{|m|}{2}}\exp\left(-\frac{\rho^2}{4a_1^2}\right)L_n^{|m|}\left(\frac{\rho^2}{2a_1^2}\right)\times \qquad (7)$$
$$\times z\exp(ik_z z)\Phi\left(1\pm i\frac{\chi^2}{2k_z},2;-2ik_z z\right)\exp(im\varphi)$$

$$E^{\pm}_{n,m,s}=\frac{\hbar^2}{2m^*a_1^2}(2n+|m|+1)+ \qquad (8)$$
$$+\frac{\hbar^2}{2m^*a_B^2}m+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m^*}\pm\mu_B gB,$$

где $L_z$ — длина КП; $k_z$ — проекция квазиволнового вектора электрона на ось $z$; $\Phi(\alpha,\gamma,x)$ — гипергеометрическая функция.

Примесный ЭФУ одномерных электронов обусловлен поглощением света с волновым вектором $q=(0,0,q_z)$ (единичный вектор поляризации $\mathbf{e}_x$ перпендикулярен оси КП). Эффективный гамильтониан взаимодействия $\mathbf{H}^{(i)}_{\mathrm{int}B}$ электронов с полем световой волны поперечной поляризации при наличии магнитного поля имеет вид:

$$\mathbf{H}^{(i)}_{\mathrm{int}B}=-i\hbar\lambda_0^*\sqrt{\frac{2\pi\hbar^2\alpha^*}{m^{*2}\omega}I_0}\exp(iq_z z)\times \qquad (9)$$
$$\times\left(\cos(\theta-\varphi)\frac{\partial}{\partial\rho}+\frac{1}{\rho}\sin(\theta-\varphi)\frac{\partial}{\partial\varphi}-\frac{ieB}{2\hbar}\rho\sin(\varphi-\theta)\right),$$

где $\lambda_0^*$ — коэффициент локального поля; $\alpha^*=e^2/(4\pi\varepsilon_0\sqrt{\varepsilon}\hbar c)$ — постоянная тонкой структуры с учетом статической относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon$; $c$ — скорость света; $I_0$; $\omega$ — интенсивность и частота поглощаемого излучения соответственно; $\theta$ — полярный угол единичного вектора поперечной поляризации $\mathbf{e}_x$.

Как показывают расчеты матричных элементов, из основного состояния ВПЦ возможны переходы в состояния квазинепрерывного спектра КП только со значениями магнитного квантового числа $m=\pm1$.

Выполним расчет плотности тока увлечения (ТУ) в планарной структуре из туннельно-несвязанных КП, помещенной в сильное

продольное магнитное поле. Будем считать, что данная структура выполнена на основе КП, радиус $L_x$ которых подчиняется нормальному закону распределения

$$f(L_x)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{(L_x-\bar{L})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (10)$$

где $\bar{L}$ — средний радиус КП, $\delta$ — среднеквадратическое отклонение радиуса КП $L_x$ от $\bar{L}$.

В режиме короткого замыкания плотность ТУ электронов $j(\omega)$ в планарной структуре из туннельно-связанных КП, помещенной в продольное магнитное поле, с учетом дисперсии радиуса КП имеет вид:

$$j(\omega)=\frac{2eL_0}{h^2}\int_{L_x-\Delta L_x}^{L_x+\Delta L_x} dL_x\,\frac{L_x^{-1}f(L_x)}{d}\int_{k_z}\sum_n\sum_m\frac{\partial E^{\pm}_{n,m,k_z}}{\partial k_z}\tau(k_z)\left|M\right|^2\times \quad (11)$$

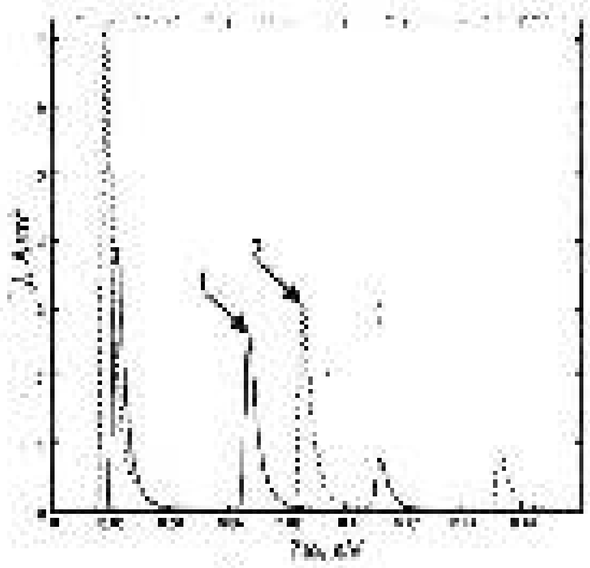
$$\times\delta\left(\hbar\omega-E^{\pm}_{n,m,k_z}-E^{-}_{0,0,0}\right)dk_z$$

где $L_0$ — длина цепочки КП; $d=2L_x+N_0a_d$ — период структуры ($N_0 \geq 10$ — целое число), $\tau(k_z)$ — время релаксации.

При исследовании ЭФУ будем считать, что основным механизмом рассеяния является рассеяние на продольных акустических фононах матрицы, и используем для времени релаксации результаты работы [4] в случае низких температур.

Выражение для плотности ТУ примет вид:

Спектральная зависимость плотности тока увлечения $j(\omega)$ при фотоионизации водородоподобных примесных центров в планарной структуре туннельно-несвязанных КП, помещенной в сильное продольное магнитное поле, с учетом спиновых состояний электрона и дисперсии радиуса КП приведена на рисунке. Как можно видеть, учет спиновых состояний приводит к дополнительному расщеплению каждого из пиков $m = -1$ и $m = +1$ на два, что обусловлено параллельной и антипараллельной ориентацией спина электронов относительно направления внешнего магнитного поля, но так как два из них накладываются друг на друга, то наблюдается так называемый триплет Зеемана.




*Рисунок*

***Спектральная зависимость плотности тока увлечения для планарной структуры туннельно-несвязанных КП на основе InSb при $\lambda_0^* = 3$, $L_x = 1$ мкм, $U_0 = 0{,}2$ eV, $\bar{L} = 50$ нм, $L_y = 100$ мкм, $Z_a = 1$ для различных значений величины индукции магнитного поля 1 – 5 T; 2 – 8 T.***

$$j(\omega)=A\int_{L_x-\Delta L_x}^{L_x+\Delta L_x} dL_x\,\frac{L_x^{-2}f(L_x)}{d}\sum_{m=-1}^{1}\delta_{m,\pm1}\left(X-\eta_{0B}^{2-}-ma^{*-2}-2\beta^{-1}w+\gamma g\right)\times \quad (12)$$

$$\times\left(\chi^4+4k_z^{+2}\right)^{-4}\tau\left(k_z^+\right)$$

где $A=3\cdot2^9\pi^2\hbar^4a_0^{-2}\chi^{10}eL_0\lambda_0^2\alpha^*I_0m^{*-3}a_d^{-4}E_d^{-1}c^{-1}\left(1+2h^{-1}a_0^2e\right)^2$ $\quad X=\hbar\omega/E_d$,

$\eta_{0B}^{2-}=\left|E^-_{0,0,0}\right|/E_d$, $\quad a^*=a_B/a_d$, $\quad w=\sqrt{1+\beta^2a^{*-4}}$ $\quad \beta=E_d/(\hbar\omega_0)$, $\quad \gamma=\mu_BB/E_d$,

$$k_z^+=a_d^{-1}\sqrt{X-\eta_{0B}^{2-}-ma^{*-2}-2\beta^{-1}w\mp\gamma g}. \quad (13)$$

Рисунок иллюстрирует также динамику спектральной зависимости плотности тока увлечения при изменении магнитного поля. «Размытие» пиков связано с дисперсией радиуса КП в планарной структуре. Найдено, что пороговое значение плотности тока увлечения зависит от гиромагнитного отношения, а расстояние между пиками в спектре определяется циклотронной частотой. Таким образом, появляется возможность управления порогом ЭФУ, величиной плотности тока увлечения, а также расстоянием между пиками в спектральной зависимости.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Кревчик В. Д.** Магнитооптика квантовых нитей с D(−)-центрами / В. Д. Кревчик, А. Б. Грунин, М. Б. Лазашов, М. Б. Семенов // Оптика, оптоэлектроника и технологии: Тр. междунар. конф. Ульяновск: Изд-во УлГУ, 2002. С. 36.
2. **Гейлер В. А.** Проводимость квантовой проволоки в параллельном магнитном поле / В. А. Гейлер, В. А. Маргулис // ФТП. 1999. Т. 33. Вып. 9. С. 1141.
3. **Кревчик В. Д.** Эффект увлечения одномерных электронов при фотоионизации D(−)-центров в продольном магнитном поле / В. Д. Кревчик, А. Б. Грунин // ФТТ. 2003. Т. 45. Вып. 7. С. 1272.
4. **Поклонский Н. А.** О температурной зависимости статической электропроводности полупроводниковой квантовой проволоки в изоляторе / Н. А. Поклонский, Е. Ф. Кисляков, С. А. Вырко // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 6. С. 735.


*Поступила 14.03.07.*

# НЕСТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

**И. И. Амелин**, кандидат физико-математических наук

В кристалле $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ с увеличением $\delta$ происходит переход антиферромагнитной диэлектрик (АФД) — металл. При низких температурах $T < T_c$ вещество переходит в сверхпроводящее состояние (СП). Установлено, что переход АФД — металл при увеличении $\delta$ связан с образованием дырок на анионах кислорода в $CuO_2$-плоскостях [15]. В [1] показано, что в АФД-состоянии вблизи уровня Ферми в $CuO_2$-плоскости преобладают в основном d-состояния с небольшим вкладом $p$-состояний. В этом состоянии в $CuO_2$-плоскости ионы меди и анионы кислорода близки к конфигурациям $Cu^{+2}$, $O^{-2}$. В металлическом состоянии в плоскости вблизи уровня Ферми преобладают в основном $p$-состояния с небольшим вкладом $d$-состояний. Полученная из расчетов перестройка электронной зоны $CuO_2$-плоскости при допировании подтверждена экспериментальными исследованиями. С помощью фотоэлектронных спектров тонких пленок $YBa_2Cu_3O_6$ установлено повышение плотности $d$-состояний меди и уменьшение плотности $p$-состояний кислорода около уровня Ферми по сравнению с пленками $YBa_2Cu_3O_7$ [11]. Таким образом, экспериментальные данные указывают на то, что при допировании в плоскостях кислород стремится к необычной степени окисления $O^{-1}$.

Из расчетов [1] кластера кристалла $YBa_2Cu_3O_7$ методом CNDO следует, что в $CuO_2$-плоскостях в металлическом состоянии ионы меди и анионы кислорода близки к конфигурациям $Cu^{+1}$, $O^{-1}$. Поэтому вблизи уровня Ферми имеется незначительное количество свободных $3d$-состояний. Отсюда следует, что $3d$-электроны практически не участвуют в коза-

© И. И. Амелин, 2007

лентной связи. Расстояние между анионами кислорода в $CuO_2$-плоскостях равно $\approx 7{,}2a_0$, где $a_0$ — радиус Бора. В этом случае $p$-подзона анионов $O^{-1}$ имеет незначительную ширину из-за слабого перекрытия волновых функций.

Во-вторых, в ВТСП частично заполненные $p$-состояния анионов $O^{-k}$ ($k < 2$) в $CuO_2$-плоскостях находятся вблизи уровня Ферми. В третьих, в ВТСП имеем уменьшение энергии кулоновского отталкивания валентных $p$-электронов $I$ анионов при переходе от O к $O^{-k}$ состоянию. Из атомных расчетов получаются следующие значения параметра $I$: у O-атома $I = 20{,}873$ эВ, у $O^{-1}$-аниона $I = 17{,}982$ эВ и $I = 13{,}416$ эВ для $O^{-2}$ состояния. В таких условиях электронная $p$-подсистема плоскостей является нестабильной и в ней образуется волна зарядовой плотности (ВЗП) [1; 16; 17].

В $3d$-подсистеме из-за отсутствия условий ВЗП не образуется. При образовании ВЗП в $p$-подзоне возникает энергетическая щель, но наличие незначительного количества свободных $3d$-состояний вблизи уровня Ферми обеспечивает металлическое состояние $p$-$d$-зоны плоскостей [2].

В [16] выполнены молекулярные расчеты методом *ab initio* циклических цепочек, состоящих из атомов водорода. Такие цепочки моделируют свойства бесконечных одномерных кристаллов. Показано, что в случае узких зон при уменьшении параметра $I$ в цепочках возникает диэлектрическое состояние с ВЗП, характеризуемое параметром порядка $m$. Параметр $m$ равен разности электронной плотности на соседних атомных центрах. Для атома H параметр $I = 20{,}917$ эВ. При значении параметра $0{,}5\ I$ в цепочке с межъядерным расстоянием $r_0 = 2{,}0a_0$ на атомных центрах возникает ВЗП с параметром порядка $m = 2$ [16]. Параметр $m = 2$ соответствует наличию в системе локальных электронных пар. С увеличением параметра $I$ от $0{,}5\ I$ до $I$ для расстояния $r_0 = 2{,}0a_0$ происходит уменьшение параметра $m$ от $m = 2$ до $m = 0$ и диэлектрической щели $\Delta E = m$. При уширении $s$-зоны с $r_0 < 2a_0$ также происходит резкое уменьшение параметра $m$ и щели $\Delta E(m)$. В [2] показано, что переход из состояния с $m < 2$ в состояние с $m = 2$ в $p$-подсистеме $CuO_2$-плоскостей может происходить при незначительном смещении ионов Cu, причем данный переход сопровождается уменьшением щели кластера кристалла. Это позволяет предположить, что в образовании электронных пар в ВТСП могут принимать участие колебания атомов. Образованию локальных пар также способствует незначительное различие параметров $a$ и $b$ элементарной ячейки и низкая степень вырождения орбиталей $CuO_2$-плоскостей.

По-видимому, нестабильность $p$-подсистемы способствует образованию СП-состояния с высокой $T_c = n$ с относительно небольшой концентрацией дырок $n$ в ВТСП. В настоящее время экспериментальные исследования ВТСП указывают на то, что носителями являются локальные электронные пары, подчиняющиеся статистике Бозе — Эйнштейна [8; 18]. Образование локальных пар происходит при $T^* > T_c$ и сопровождается возникновением псевдощели в электронном спектре.

По всей вероятности, аналогичные условия для образования ВЗП в анионной подсистеме существуют в соединениях $M_xC_{60}$ [9] и $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ (BPB) [10]. Если проанализировать физические свойства керамики BPB [10], можно отметить, что многие ее свойства похожи на свойства металлооксидных ВТСП. В [10] было предположено, что сверхпроводимость обязана движению электронных пар в обычном пространстве, причем $T_c = n$. С нашей точки зрения механизм спаривания в системах ВТСП, $M_xC_{60}$ и BPB имеет одну и ту же природу, связанную с частично заполненными состояниями $A^{-k}$-анионов вблизи уровня Ферми. Для $x = 0$ $p$-подзона анионов кислорода в BPB полностью заполнена. При увеличении $x$ от 0 до 0,25 в BPB, по-видимому, происходит незначительная перекачка $p$-электронной плотности с анионов $O^{2-}$ на ионы Bi. Такая перекачка вызовет появление частично заполненных $p$-состояний вблизи уровня Ферми. Перераспределение электронной плотности может быть связано с электроотрицательностью Bi, которая равна $\chi = 1{,}9$. У свинца $\chi = 1{,}8$. В результате перекачки вблизи уровня Ферми кроме электронов $s$-типа появятся электроны $p$-типа. Электроны $p$-типа, возможно, обусловливают появление ВЗП и, как следствие, специфику сверхпроводимости BPB.

По-видимому, доля электронов проводимости $p$-типа в BPB небольшая. Кроме этого, гибридизированная $s$-$p$-зона проводимости, включая $p$-подзону, в BPB гораздо шире $p$-$d$-зоны проводимости $CuO_2$-плоскостей ВТСП. В BPB ширина зоны составляет 16 эВ, а в кристалле

$YBa_2Cu_3O_y$ ширина $p$-$d$-зоны плоскостей оценивается величиной = 1 эВ. По-видимому, оба эти фактора являются причинами небольшой критической температуры $T_c$ = 13 К в ВРВ. При значении $x$ > 0,25 система ВРВ претерпевает структурный переход. Происходит резкое уменьшение $n(x)$ = $T_c(x)$. Затем при $x$ = 0,4 кристалл переходит в диэлектрическое состояние. Диэлектризация электронного спектра связана с дальнейшим ростом концентрации ионов Bi, которые могут находиться в двух состояниях $Bi^{3+}$ и $Bi^{5+}$. Для $BaBiO_3$ с помощью рентгеновского спектра поглощения установлено, что пик, соответствующий положению анионов кислорода, имеет дублетную структуру. Это говорит о том, что при $x$ > 0 $p$-подсистема анионов O имеет ВЗП. По-видимому, при малых x кристалл будет иметь очень малую диэлектрическую щель $\Delta E(m)$ и ВЗП с небольшим параметром порядка $m$ в $p$-подсистеме. С ростом $x$ происходит увеличение параметра $m$, диэлектрической щели $\Delta E(m)$ и срыв сверхпроводящего состояния при $x$ > 0,25.

В приближении Шубина — Вонсовского определена температура образования ($T^*$ 135 К) локальных электронных пар в $CuO_2$- плоскостях кристалла $YBa_2Cu_3O_7$ [4]. С учетом данной оценки получено значение кулоновского псевдопотенциала $\mu^*$ = − 0,15. При наличии сильной электрон-фононной связи ($\lambda$ - 0,5) и электронной корреляции в электронном спаривании оценка критической температуры $T_c$ = 99 К [5] по порядку величины соответствует экспериментальному значению. Вычислено отношение $2\Delta/kT_c$ = 4,13, которое подтверждает наличие эффекта сильного спаривания электронов.

В [12] исследованы температурные зависимости электропроводности и вольт-амперные характеристики пленок Cu, нанесенных термическим испарением на естественные грани монокристаллов CuO, как на подложку. Показано, что после электротермического отжига электропроводность пленок Cu, измеренная в плоскости пленки, увеличивается на отдельных образцах в десятки, сотни и даже более чем в 150 тысяч раз. Полученные результаты объясняются образованием в интерфейсе CuO — Cu слоя с электропроводимостью, значительно превышающей электропроводность меди. Сделано предположение, что высокая электропроводность слоя может быть объяснена образованием в нем отдельных областей, обладающих ВТСП с критической температурой $T_c$, значительно превышающей 400 К. Природа высокой электропроводности слоя в настоящее время неясна. Экспериментальная оценка $2\Delta$, где $\Delta$ — ширина щели, составляет 120 мВ, а оценка температуры $T_c$ = 800 — 1 100 К [13]. В [9] сложный характер температурной зависимости магнитной восприимчивости в нанокристаллических образцах низкоразмерного антиферромагнетика CuO объясняется присутствием парамагнитных ионов $Cu^{2+}$. Ионы $Cu^{2+}$, локализованные в поверхностных слоях нанокристаллов, являются невзаимодействующими и ведут себя как парамагнитная примесь вследствие потери 3$D$-периодичности и разрыва обменных связей. Роль поверхностных состояний ионов Cu возрастает при уменьшении размеров кристаллитов. Из данных экспериментальных фактов можно сделать вывод, что на поверхности CuO, по-видимому, образуется двумерная решетка, в которой ионы $Cu^{2+}$ и $O^{2-}$ образуют узкую двумерную зону.

Экспериментально установлено [14], что локализованная сверхпроводимость с высокой $T_c$ наблюдается лишь в тех медно-оксидных системах, которые имеют парамагнитный характер температурной зависимости магнитной восприимчивости. Наличие примесной парамагнитной фазы (или фрагментов) в антиферромагнитном оксиде меди является необходимым условием реализации примесной локализованной сверхпроводимости с высокой $T_c$. Сильные спиновые корреляции к антиферромагнитный порядок, например в CuO с моноклинной структурой, препятствует реализации сверхпроводимости.

В интерфейсе Cu — $Mg_{1-x}Cu_xO$ наблюдается также повышение электропроводности на 6 — 7 порядков при = 0,15 — 0,20, что может свидетельствовать о том, что ионы $Cu^{2+}$ являются акцепторами со сравнительно небольшой энергией активации, т. е. расположены сравнительно недалеко от потолка валентной зоны кислорода (по знаку коэффициента термоЭДС носителями заряда в $Mg_{1-x}Cu_xO$ являются дырки). Другой особенностью электропроводности $Mg_{1-x}Cu_xO$ являются наблюдавшиеся в некоторых образцах электрические нестабильности — резкие уменьшения электросопротивления при 230 — 270 К. Такие нестабильности могут свидетельствовать о наличии в образцах сверхпроводящей примеси. В [14] делается вывод, что в приконтактном к меди слое $Mg_{1-x}Cu_xO$ образу-

ется локализованный сверхпроводящий слой интерфейсного типа, аналогичный для Cu—CuO. Таким образом, исследованные твердые растворы $Mg_{1-x}Cu_xO$ ($0 \le x \ge 0{,}20$) с кристаллической структурой NaCl в температурной области 5 — 550 К являются парамагнитными полупроводниками *p*-типа. По-видимому, и в данном веществе на поверхности образуется двумерная решетка, состоящая из $Cu^{1+}$ и $O^{2-}$ ионов, которые образуют узкую двумерную зону.

По-видимому, в интерфейсе CuO — Cu на поверхности окиси меди образуется двумерная решетка CuO, состоящая из $Cu^{2+}$ и $O^{2-}$ ионов, которые образуют узкую, частично заполненную двумерную зону. В этом случае в кислородной подсистеме плоскости, вследствие выполнения условий Шубина — Вонсовского, возможна нестабильность электронной плотности и образование локальных электронных пар (ЛЭП). В данном приближении грубая оценка температуры образования ЛЭП дает значение $T^* > 300$ К [6]. При концентрации в интерфейсном слое $n \quad 1{,}6 \quad 10^{20}$ см$^{-3}$ и эффективной массе носителей $m^* \sim m_e$ температура начала бозе-эйнштейновской конденсации может иметь значение $T_c > 300$ К. Полученная оценка температуры $T_c$ по порядку величины соответствует экспериментальному значению.

В сверхпроводниках NbN и MoN температура $T_c$ имеет значение 12 — 16 К. В данных сверхпроводниках с относительно большой концентрацией носителей n состояния анионов $N^{-3}$ заполнены и лежат ниже уровня Ферми. По-видимому, данные вещества можно взять за основу получения сверхпроводников с высокими $T_c \sim n$ с помощью процессов напыления чередующихся монослоев NbN или MoN, O, M. Речь идет о создании веществ наподобие слоистых ВТСП, но с большой концентрацией *n* [7]. В присутствии соседних слоев кислорода в монопленках анионы азота будут отдавать электроны атомам кислорода. Слои кислорода можно расположить между сверхпроводящими монослоями NbN или MoN. Между слоями кислорода можно ввести слой атомов металла M. В таких слоистых системах можно регулировать уменьшение электронной плотности анионов азота и возникновение ВЗП. Однако реализация создания таких сверхпроводников осуществима, если не будет происходить диэлектризация электронного спектра.

В [7] даны рекомендации по получению веществ с более высоким значением температуры $T_c$. Такие вещества должны обладать следующими свойствами:

а) присутствие частично заполненных $A^{-3}$ состояний анионов вблизи уровня Ферми;

б) наличие не очень широкой гибридизированной зоны проводимости;

в) концентрация электронных пар n должна быть больше концентрации известных ВТСП.

Данные вещества должны включать плоскости, содержащие азот либо кислород или углерод, имеющие высокую электроотрицательность.

По-видимому, для получения комнатнотемпературной сверхпроводимости вещества (КТСП) должны иметь слоистую структуру типа ... — Cu — CuO — Cu — CuO — ... По всей вероятности, высокие $T_c$ так же можно получить в искусственно созданных слоистых веществах с помощью процессов напыления монослоев, например, таких как NbN или MoN, окислов M (где M — металл).

Таким образом, создание КТСП связано, по-видимому, с технологией получения нанослоистых веществ (наноструктур). Современные методики по напылению тонких пленок позволяют создавать такого рода материалы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Амелин И. И.** // Физ. низк. темп. 1996. Т. 22. С. 539.
2. **Амелин И. И.** // Сверхпровод. Физ. Хим. Техн. 1994. Т. 7. С. 788.
3. **Амелин И. И.** // Сверхпровод. Физ. Хим. Техн. 1993. Т. 6. С. 1567.
4. **Амелин И. И.** // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. Вып. 1. С. 24.
5. **Амелин И. И.** // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 77. Вып. 3. С. 159.
6. **Амелин И. И.** // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. Вып. 3. С. 219.
7. **Амелин И. И.** // ЖФХ. 1999. Т. 73. № 12. С. 2274.
8. **Аншукова Н. В., Головашкин А. И., Иванова Л. И.** [и др.] // Усп. физ. наук. 1997. Т. 167. С. 887.
9. **Арбузова Т. И., Наумов С. В., Самохвалов А. А.** [и др.] // ФТТ. 2001. Т. 43. С. 846.
10. **Габович А. М., Моисеев Д. П.** // Усп. физ. наук. 1986. Т. 150. С. 598.
11. **Лихачев Е. Р., Курганский С. И., Дубровский О. И.** [и др.] // Физ. тв. тела. 1997. Т. 39. С. 437.

12. **Осипов В. В., Самохвалов А. А.** // ФММ. 2000. Т. 89. С. 43.
13. **Осипов В. В., Кочев И. В., Наумов С. В.** // ЖЭТФ. 2001. Т. 120. С. 1246.
14. **Самохвалов А. А., Арбузова Т. И., Виглин Н. А.** и др.// ФТТ. 1999. Т. 41. С. 293.
15. **Grader G. S., Gallagher P. K., Fiory A. T.** // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 38. P. 844.
16. **Ionov S. P., Amelin I. I., Lubimov V. S.** et al. // Phys. stat. sol. (b) 1976. Vol. 77. P. 441.
17. **Shubin S. P., Vonsovskii S. V.** // Proc. Roy. Soc. 1934. Vol. 145. P. 159.
18. **Uemura Y. J.** // Physica C. 1997. Vol. 282 — 287. P. 194.

*Поступила 14.03.07.*

# МНОГОМОДОВАЯ МОДЕЛЬ СВЕРХИЗЛУЧАТЕЛЬНОГО РЕЛЕЕВСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКОМ КОНДЕНСАТЕ РАЗРЕЖЕННЫХ АТОМАРНЫХ ГАЗОВ

**Н. И. Шамров,** доктор физико-математических наук

Рассмотрим бозе-эйнштейновский конденсат (БЭК), заключенный в магнитную ловушку с размерами 10 · 100 порядка мкм. Как правило, в ловушке такого размера содержится 1 ± 10 млн атомов. Конденсат имеет температуру около $10^{-9}$ К, что соответствует скорости движения атомов близкой к 1 см/с. К настоящему времени удалось получить бозе-эйнштейновский конденсат ряда веществ, таких как водород, литий, пары щелочных металлов и т. д. [1; 2].

Пусть на конденсат перпендикулярно направлению его вытянутости падает когерентный световой пучок ширины, значительно превосходящей размеры конденсата. При этом вектор напряженности электрического поля в нем также перпендикулярен этому направлению. В процессе взаимодействия луча с конденсатом наряду со спонтанным релеевским рассеянием света по всем направлениям наблюдается когерентное релеевское излучение, распространяющееся как в направлении падения луча, так и в направлении, перпендикулярном к нему. Моду, распространяющуюся перпендикулярно оси конденсата, назовем p-модой («pumping»), а вдоль него — s-модой («scattering»). Волновые вектора этих мод $k_p$ и $k_s$ образуют между собой угол в 90° (рис. 1). Частота возбуждающей волны близка к одной из частот электронного перехода в атоме. В процессе рассеяния атомы получают импульс отдачи, вследствие чего конденсат делится на ряд облаков, движущихся в общем случае как под углами 45°, так и под углами 135° к направлению падения луча [3].

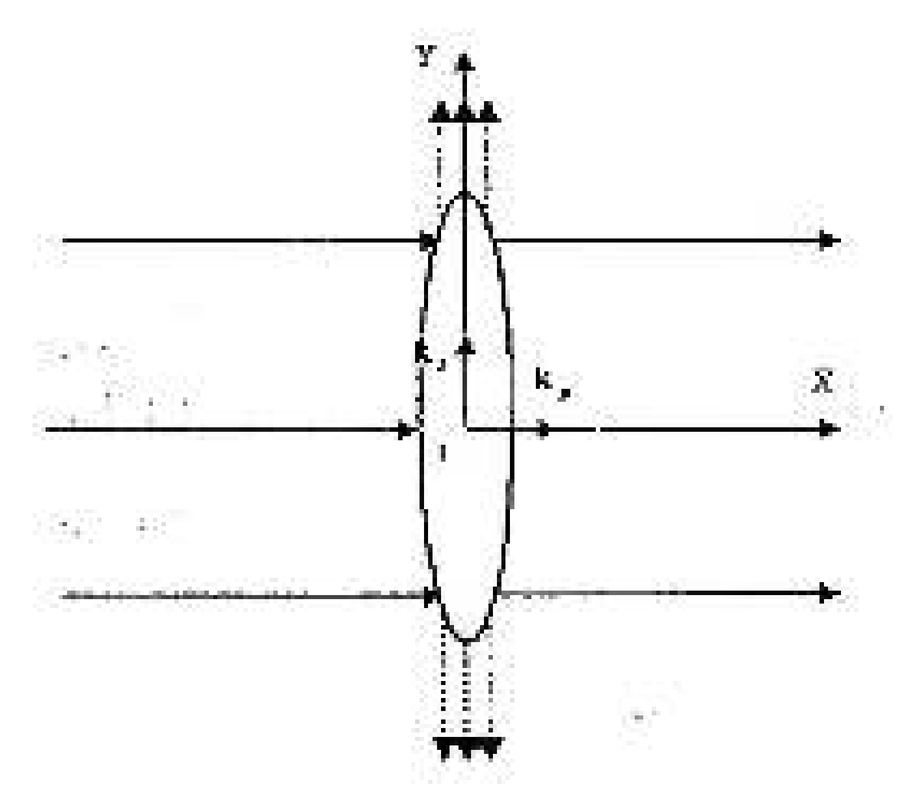



*Рисунок 1*
*Сверхизлучательное релеевское рассеяние света на бозе-эйнштейновском конденсате*

© Н. И. Шамров, 2007

Сделаем ряд модельных допущений:

1. Бозе-эйнштейновский конденсат рассматриваем как идеальный газ, т. е. пренебрегаем межатомным взаимодействием и учитываем лишь взаимодействие с поперечным электромагнитным полем.

2. Энергию взаимодействия атома с полями светового битучка положим много меньшей энергии разрешенных переходов в атоме.

3. Число актуальных электронных состояний в атоме ограничим двумя.

4. Амплитуды полей в различных продольных сечениях конденсата, перпендикулярных вектору напряженности электрического поля, примем одинаковыми.

5. Атомы конденсата до взаимодействия с полями считаем покоящимися.

Волновую функцию атома с определенным значением импульса представим в виде

$$|s;\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\mathbf{kr})\phi_s \quad (s=a,b). \qquad (1)$$

Здесь $V$ — объем конденсата, $\phi_s(\mathbf{r}_a,t) = \varphi_s(\mathbf{r}_a)\exp(-i\omega_s t)$ волновая функция, $\hbar\omega_s$ энергия электронов в основном ($s = a$) и возбужденном ($s = b$)-состояниях. Отметим, что в отличие от свободного движения атома, когда импульс $\hbar\mathbf{k}$ является непрерывной величиной и может принимать любые значения, в случае ограниченного движения в ловушке его значения дискретны и их возможный набор определяется ее размерами.

Произвольное состояние атома будем описывать волновой функцией

$$\Psi = \sum_{s=a,b;\mathbf{k}} c_{s,\mathbf{k}}\,|s;\mathbf{k}\rangle, \qquad (2)$$

где $c_{s,k}$ — зависящие от времени коэффициенты разложения.

Электрическое поле в конденсате будем задавать суперпозицией возбуждающего $\bar{E}_p$ и пробного $\bar{E}_s$ полей:

$$E = i\sum_{f=p,s}\bar{E}_f\exp(-i\omega_f t) + \text{к.с.}, \qquad (3)$$

каждое из которых в общем случае представляет собой набор плоских волн $E_{f,k}$, распространяющихся вблизи направления $\mathbf{k}_f^0$

$$\bar{E}_f = \sum_{\mathbf{k}} E_{f,\mathbf{k}}\exp(i\mathbf{kr}) + \text{к. с.}\ (f = p, s). \qquad (4)$$

Поляризацию всех волн будем считать направленной вдоль оси $OZ$.

Используя представление (2) и приближение вращающейся волны, можно получить уравнение Шредингера для коэффициентов $c_{s,k}$. Оно имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{c}_{a,\mathbf{k}} &= \frac{d}{\hbar}\sum_{f\mathbf{k}'}\bar{E}_{f,\mathbf{k}}c_{b,\mathbf{k}-\mathbf{k}'}\exp(-i\Delta\omega t) - i\frac{W_{a\mathbf{k}}}{\hbar}c_{a,\mathbf{k}}, \\ \dot{c}_{b,\mathbf{k}} &= -\frac{d}{\hbar}\sum_{f\mathbf{k}'}\bar{E}_{f,\mathbf{k}}c_{a,\mathbf{k}-\mathbf{k}'}\exp(i\Delta\omega t) - i\left(\frac{\Gamma_R}{2} + \frac{W_{b\mathbf{k}}}{\hbar}\right)c_{b,\mathbf{k}}, \end{aligned} \qquad (5)$$

где $\Delta\omega = (\omega_b - \omega_a) - \omega_f$ — расстройка электронного резонанса, $W_{s,\mathbf{k}}$ — кинетическая энергия атома, обладающего импульсом $\hbar\mathbf{k}$ в электронном состоянии $\phi_s$ ($s = a,b$), $\Gamma_R$ — радиационная константа возбужденного электронного состояния атома, описывающая спонтанное рассеяние света в произвольных направлениях, $d$ — матричный элемент дипольного момента перехода, черта означает комплексное сопряжение.

Поля, входящие в уравнения (5), образованы внешним полем $E'_{p,\mathbf{k}}$, и полями $E'_{p,\mathbf{k}}$, $E'_{f,\mathbf{k}}$, генерируемыми волнами поляризованности среды

$$P(\mathbf{r},t) = \qquad (6)$$
$$= \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}c_{b,\mathbf{k}'}^{(i)}(t)\bar{c}_{a,\mathbf{k}}^{(i)}(t)\langle a;\mathbf{k}|\hat{d}_i\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)|b;\mathbf{k}'\rangle + \text{к.с.}$$

Здесь $N$ — полное число атомов в конденсате, $\hat{d}_i$ — оператор электронного дипольного момента, $c_{a,\mathbf{k}}^{(i)}$, $c_{b,\mathbf{k}}^{(i)}$ — коэффициенты разложения для $i$-того атома.

Используя волновое уравнение и считая коэффициенты разложения атомов конденсата одинаковыми, в приближении медленно меняющихся амплитуд получим

$$\begin{aligned} &i\frac{(k^2-k_p^2)}{2k_p}E'_{f,\mathbf{k}} + \frac{1}{c}\frac{\partial E'_{f,\mathbf{k}}}{\partial t} = \\ &= \frac{2\hbar}{dL\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{\mathbf{k}'}\bar{c}_{a,\mathbf{k}'}c_{b,\mathbf{k}+\mathbf{k}'} \quad (f = p,s) \end{aligned} \qquad (7)$$

где величина $\tau_R = c\hbar/\pi\omega_0 d^2 N_0 L$ — сверхизлучательное время, $L$ — продольный размер конденсата; $N_0$ — концентрация атомов.

Если импульс атома с состоянии $|s;\mathbf{k}\rangle$ представить в форме $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \hbar(k_m\mathbf{i} + k_n\mathbf{j})$, где $k_m = 2\pi m / D$, $k_n = 2\pi n / L$, а $D$ — поперечный размер конденсата, $m$, $n$ — целые числа и пре-

небречь дифракцией как возбуждающего, так и рассеянного пучков, то уравнения (5), (7) можно записать в явном виде:

$$\dot{c}_{a;m,n} = \frac{d}{\hbar}\left(\sum_{m'} \bar{E}_{p,m'} c_{b;m+m',n} + \sum_{n'} \bar{E}_{s;n'} c_{b;m,n+n'}\right)\exp(-i\Delta\omega t) - i\frac{W_{a;m,n}}{\hbar} c_{a;m,n},$$

$$\dot{c}_{b;m,n} = -\frac{d}{\hbar}\left(\sum_{m'} \bar{E}_{p;m'} c_{a;m-m',n} + \sum_{n'} \bar{E}_{s;n'} c_{a;m,n-n'}\right)\exp(i\Delta\omega t) - i\left(\frac{\Gamma_R}{2} + \frac{W_{b;m,n}}{\hbar}\right) c_{b;m,n}, \tag{8}$$

$$i\frac{(k_m^2 - k_p^2)}{2k_p} E'_{p,m} + \frac{1}{c}\frac{dE'_{p,m}}{dt} = \frac{2\hbar}{dL\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{m',n'} \bar{c}_{a;m',n'} c_{b;m+m',n'},$$

$$i\frac{(k_n^2 - k_s^2)}{2k_p} E'_{s,n} + \frac{1}{c}\frac{\partial E'_{s,n}}{\partial t} = \frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)]\sum_{m',n'} \bar{c}_{a;m',n'} c_{b;m',n+n'}, \tag{9}$$

Дополним уравнения (8), (9) начальными условиями:

$$C_{a;0,0}(0) = 1,\ C_{b;m^*,\pm n^*}(0) = C_{b;m^*-1,\pm n^*}(0) = \\ = C_{b;m^*,\pm(n^*+1)}(0) = C_{b;m^*+1,\pm(n^*-1)}(0) = C_0 \tag{10}$$

где $k_{m^*} < k_p < k_{m^*+1}$, $k_{n^*} < k_p < k_{n^*+1}$, а $C_0$ — некоторая малая величина, эффективно описывающая спонтанное релеевское рассеяние света в начальный момент времени. Остальные элементы равны нулю.

Обратим внимание на то, что, решая задачу (8) — (10), а затем используя разложение (3), (4), мы можем найти поля лишь во внутренней области. Для нахождения полей на выходе из конденсата применим теорему Дирихле. В нашем случае (11)

$$\hat{E}_p(D) = E_p^e \exp(ik_p D) + 2\sum_m E'_{p,m},$$
$$\hat{E}_s(L) = 2\sum_n E'_{s,n}, \tag{11}$$

где $E_p^e$ — амплитуда поля накачки на входе в конденсат.

Если пренебречь запаздыванием излучения, не учитывать зависимость полей в конденсате от координат и считать размеры магнитной ловушки большими, т. е. $\lambda_p \ll D, L$, то уравнения (8) — (10) переходят в уравнения сверхизлучательного релеевского рассеяния света в БЭК на основе модели среднего поля, предложенной ранее [4].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Dalfovo F., Giorgini S., Pitaevskii L. P., Stringari S.** // Rev. Mod. Phys. 1999 Vol. 71, P. 463.
2. **Courteille Ph. W., Bagnato V. S., Yukalov V. I.** // Laser Phys. 2001. Vol. 11. P. 659.
3. **Schneble D., Yoshio T., Boyd M., Streed E. W., Pritchard D. E., Ketterle W.** // Science. 2003. Vol. 300. P. 475.
4. **Шамров Н. И.** Опт. спектр. 2006. Т. 100. С. 99.


*Поступила 14.03.07.*

# МНОГОМОДОВАЯ МОДЕЛЬ УСИЛЕНИЯ СВЕТА В БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКОМ КОНДЕНСАТЕ РАЗРЕЖЕННЫХ АТОМАРНЫХ ГАЗОВ

**Н. И. Шамров**, доктор физико-математических наук

Рассмотрим бозе-эйнштейновский конденсат, заключенный в магнитную ловушку с размерами порядка 10 × 100 мкм. Как правило, в ловушке такого размера содержится 1 ÷ 10 млн атомов. Конденсат имеет температуру около $10^{-3}$ К, что соответствует скорости движения атомов, близкой к 1 см/с. К настоящему времени удалось получить бозе-эйнштейновский конденсат ряда веществ, таких как водород, литий и пары щелочных металлов и т. д. [1; 4].

Пусть на конденсат падают два когерентных световых пучка ширины, значительно превосходящей размеры конденсата. Направления их падения перпендикулярны направлению вытянутости конденсата. Как правило, один из этих пучков более интенсивный, а другой более слабый. Первый называют одевающим («dressing», а второй — пробным («probe»). Волновые векторы этих пучков $\mathbf{k}_d$ и $\mathbf{k}_p$ образуют между собой некоторый угол (рис. 1). Частота $\omega_d = k_d / c$ одевающей волны больше частоты $\omega_p = k_p / c$ пробной волны и близка к одной из частот электронного перехода в атоме. В процессе взаимодействия фотонов одевающего и пробного полей с атомом последний получает импульс отдачи. Величина этого импульса определяется значениями модулей векторов $\mathbf{k}_d$, $\mathbf{k}_p$ и угла между ними. Угол $\alpha$ и энергии фотонов $\hbar\omega_d$ и $\hbar\omega_p$ подбирают такими, чтобы разность частот была сопоставима с кинетической энергией отдачи атома $W$ [5].

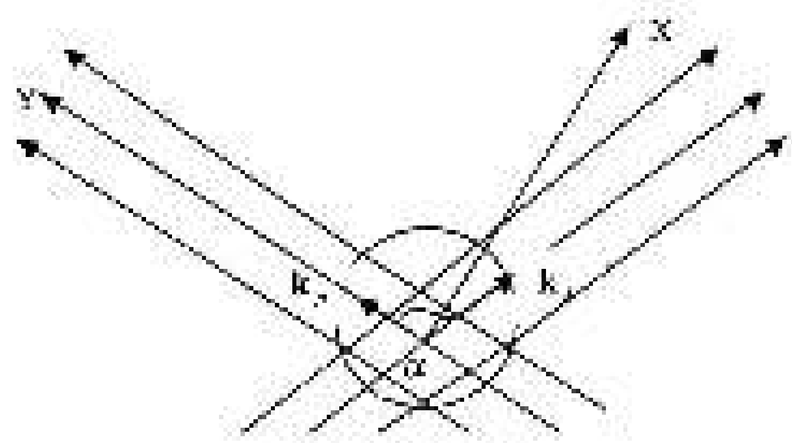



*Рисунок 1*
***Бозе-эйнштейновский конденсат в лазерном бипучке***

Сделаем ряд модельных допущений:

1. Бозе-эйнштейновский конденсат рассматриваем как идеальный газ, т. е. пренебрегаем межатомным взаимодействием и учитываем лишь взаимодействие с поперечным электромагнитным полем.

2. Энергию взаимодействия атома с полями светового бипучка положим много меньшей энергий разрешенных переходов в атоме.

3. Число актуальных электронных состояний в атоме ограничим двумя.

4. Значения полей в различных сечениях конденсата, перпендикулярных направлению его вытянутости, примем одинаковыми, т. е. не зависящими от продольной координаты.

5. Атомы конденсата до взаимодействия с полями считаем покоящимися.

Волновую функции атома с определенным значением импульса представим в виде

$$|s;\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{V}}\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\phi_s \quad (s = a, b) \qquad (1)$$

Здесь $V$ — объем конденсата, $\phi_s(\mathbf{r}_c, t) = \varphi_s(\mathbf{r}_c)\exp(-i\omega_s t)$ — волновая функция, $\hbar\omega_s$ — энергия электронов в основном ($s = a$) и возбужденном ($s = b$)состояниях. Отметим, что в отличие от свободного движения атома, когда импульс $\hbar\mathbf{k}$ является непрерывной величиной и может принимать любые значения, в случае ограниченного движения в ловушке его значения дискретны и их возможный набор определяется ее размерами.

Произвольное состояние атома будем описывать волновой функцией

$$\Psi = \sum_{s=a,b,\mathbf{k}} c_{s,\mathbf{k}} \,|\, s;\mathbf{k}\rangle, \qquad (2)$$

где $c_{s,k}$ — зависящие от времени коэффициенты разложения.

Электрическое поле в конденсате будем задавать суперпозицией одевающего $\vec{E}_d$ и $\vec{E}_p$ пробного полей:

© Н. И. Шамров, 2007

$$E = i\sum_{f=a,b} \bar{E}_f \exp(-i\omega_f t) + \text{к. с.}, \qquad (3)$$

каждое из которых в общем случае представляет собой набор плоских волн $E_{f,k}$, распространяющихся вблизи направления $\mathbf{k}_f$

$$\bar{E}_f = \sum_{\mathbf{k}} E_{f,\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{kr}) + \text{к. с.}, (f = d,p) \qquad (4)$$

Поляризацию всех волн будем считать направленной вдоль оси $OZ$.

Используя представление (2) и приближение вращающейся волны, можно получить уравнение Шредингера для коэффициентов $c_{s,k}$. Оно имеет вид

$$\dot{c}_{a,k} = \frac{d}{\hbar}\sum_{k'}[\bar{E}_{p,k'}\exp(-i\delta\omega t) + \bar{E}_{d,k'}]\, c_{b,k+k'}\exp(-i\Delta\omega t) - i\frac{W_{a,k}}{\hbar}c_{a,k},$$

$$\dot{c}_{b,k} = -\frac{d}{\hbar}\sum_{k'}[E_{p,k'}\exp(i\delta\omega t) + E_{d,k'}]\, c_{a,k-k'}\exp(-i\Delta\omega t) - i\left(\frac{\Gamma_R}{2} + \frac{W_{b,k}}{\hbar}\right)c_{b,k}, \qquad (5)$$

где $\Delta\omega = (\omega_b - \omega_a) - \omega_d$ — расстройка электронного резонанса, $\delta\omega = \omega_d - \omega_p$, $W_{s,k}$ — кинетическая энергия атома, обладающего импульсом в электронном состоянии $\phi_s$ $(s = a,b)$, $\Gamma_R$—радиационная константа возбужденного электронного состояния атома, описывающая спонтанное рассеяние света в произвольных направлениях, $d$ — матричный элемент дипольного момента перехода, черта означает комплексное сопряжение.

Поля, входящие в уравнения (5), образованы внешними полями $E^e_{d,k}$, $E^e_{p,k}$ и полями $E'_{d,k}$, $E'_{p,k}$, генерируемыми волнами поляризованности среды

$$P(\mathbf{r},t) = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\sum_{\mathbf{kk'}} c^{(i)}_{a,\mathbf{k}'}(t)\bar{c}^{(i)}_{a,\mathbf{k}}(t)\langle a;\mathbf{k}|\hat{d}_i\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)|b;\mathbf{k}'\rangle + \text{к.с.} \qquad (6)$$

Здесь $N$ — полное число атомов в конденсате, $\hat{d}_i$ — оператор электронного дипольного момента, $c^{(i)}_{a,k}$, $c^{(i)}_{b,k}$ — коэффициенты разложения для $i$-того атома.

Используя волновое уравнение и считая коэффициенты разложения атомов конденсата одинаковыми, в приближении медленно меняющихся амплитуд получим

$$i\frac{(k^2 - k_d^2)}{2k_d}E'_{d,k} + \frac{1}{c}\frac{\partial E'_{d,k}}{\partial t} = \frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{k'}\bar{c}_{a,k'}c_{b,k+k'},$$

$$i\frac{(k^2 - k_p^2)}{2k_d}E'_{p,k} + \frac{k_p}{ck_d}\frac{\partial E'_{p,k}}{\partial t} = \frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp[-i(\delta\omega + \Delta\omega)t]\sum_{k'}\bar{c}_{a,k'}c_{b,k-k'}, \qquad (7)$$

$$\dot{c}_{a;m,n} = \frac{d}{\hbar}\left(\sum_{n'}\bar{E}_{p,n'}c_{b;m,n-n'}\exp(-i\delta\omega t) + \sum_{m',n'}E_{d;m',n'}c_{b;m-m',n+n'}\right)\times$$
$$\exp(-i\Delta\omega t) - i\frac{W_{a;m,n}}{\hbar}c_{a;m,n},$$

$$\dot{c}_{b;m,n} = -\frac{d}{\hbar}\left(\sum_{n'}\bar{E}_{p,n'}c_{a;m,n-n'}\exp(i\delta\omega t) + \sum_{m',n'}E_{d,m',n'}c_{b;m-m',n-n'}\right)\times$$
$$\exp(i\Delta\omega t) - i\left(\frac{\gamma_R}{2} + \frac{W_{b;m,n}}{\hbar}\right)c_{b;m,n}, \qquad (8)$$

$$i\frac{(2k_m^2 - k_d^2)}{2k_d}E'_{d,m} + \frac{1}{c}\frac{\partial E'_{d,m}}{\partial t} = \frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{m',n'}\bar{c}_{a;m',n'}c_{b;m+m',-n+n'},$$

$$i\frac{(k_n^2 - k_p^2)}{2k_d}E'_{p,n} + \frac{1}{c}\frac{\partial E'_{p,n}}{\partial t} = \frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp[-i(\delta\omega + \Delta\omega)t]\sum_{m',n'}\bar{c}_{a;m',n'}c_{b;m+m',n+n'}, \qquad (9)$$

где величина $\tau_R = c\hbar/\pi\omega_0 d^2 N_0 D$ — сверхизлучательное время, $N_0$ — концентрация атомов, $D$ — поперечный размер конденсата.

Если импульс атома с состояния $|s;\mathbf{k}\rangle$ представить в форме $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} = \hbar(k_m \mathbf{i} + k_n \mathbf{j}) = \hbar(m\mathbf{i} + n\mathbf{j})/D$, где $k_m = 2\pi m/D$, $k_n = 2\pi n/D$ и положить угол $\alpha$ равным 135°, пренебречь дифракцией как одевающего, так и пробного пучков, то уравнения (5), (7) можно записать в явном виде

Дополним уравнения (8), (9) начальными условиями:

$$C_{a;0,0}(0) = 1, \quad C_{n;m,n}(0) = 0 \ (m = n \neq 0), \qquad (10)$$
$$C_{b;m,n}(0) = 0 \ (m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$$

Обратим внимание на то, что решая задачу (8) — (10) и используя разложение (3), (4), мы можем найти поля лишь во внутренней области. Для нахождения полей на выходе из конденсата используем теорему Дирихле. В нашем случае

$$\bar{E}_p(D) = E_p^s \exp(ik_p D) + 2\sum E'_{p,n},$$
$$\bar{E}_d(D) = E_d^s \exp(ik_p D) + 2\sum_{m,n} E'_{d,m} \qquad (11)$$

где $E_p^s, E_d^s$ — амплитуды рассматриваемых полей на входе в конденсат.

Если считать размеры магнитной ловушки большими, т. е. $\lambda_l \ll D$, пренебречь запаздыванием излучения и не учитывать зависимость полей в конденсате от координат, уравнения (8) — (10) переходят в уравнения усиления света в бозе-эйнштейновском конденсате на основе модели среднего поля, предложенной ранее [6].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Anderson M. N., Ensher J. R., Matthews M. R.** [et. al.] // Science. 1995. Vol. 269. P. 198 — 202.
2. **Davis K. V., Mewes M. O., Andrews M. R.** [et. al.] // Phys. Rev. Lett., 1995. Vol. 75. P. 3969 — 3972.
3. **Fried D. G., Killian T. C., Willmann L.** [et. al.] // Phys. Rev. Lett., 1998. Vol. 81. P. 3811 — 3814.
4. **Hau L.V., Busch B. D., Liu C.** // Phys. Rev. A. 1998. Vol. 58. P. R54 — R56.
5. **Inouye S., Low R.F., Gupta S.** [et. al.] // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 4225.
6. **Trifonov E. D.** // Laser Phys. 2002. V. 812. P. 211 — 216.


*Поступила 14.03.07.*

# К МНОГОМОДОВОЙ МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО БИПУЧКА С БОЗЕ-ЭЙНШТЕЙНОВСКИМ КОНДЕНСАТОМ РАЗРЕЖЕННЫХ АТОМАРНЫХ ГАЗОВ: ПРЕДЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД К МОДЕЛИ СРЕДНЕГО ПОЛЯ

**Н. И. Шамров**, доктор физико-математических наук,
**А. Н. Банников**

Проблема взаимодействия лазерного излучения с бозе-эйнштейновским конденсатом (БЭК) различных веществ продолжает оставаться объектом пристального внимания значительного числа исследователей [1 — 4]. В настоящей работе рассматривается эксперимент по облучению конденсата паров натрия, заключенного в магнитную ловушку диаметром $D = 20$ мкм и длиной $L = 200$ мкм и содержащего несколько миллионов атомов, двумя лазерными пучками:

© Н. И. Шамров, А. Н. Банников, 2007

«одевающим» и «пробным» [2]. Частота одевающего луча смещена в красную сторону относительно резонансной частоты перехода $3S_{1/2}$, $F = 1 \to 3P_{3/2}$, $F = 0,1,2$ на $\Delta\omega = 1,7$ Ггц, а частота пробного поля, в свою очередь, меньше частоты одевающего луча на $\delta\omega = 91$ кгц. Оба пучка лежат в плоскости, перпендикулярной оси вытянутости конденсата, и пересекают друг друга под углом 135°. Основной результат эксперимента состоял в обнаружении усиления пробного луча при включенном одевающем луче. Усиление наиболее заметно для относительно слабого пробного пучка. При относительно высокой интенсивности одевающего луча зафиксировано остаточное излучение на частоте пробного луча после прекращения облучения им конденсата. Кроме того, наблюдалось запаздывание пробного импульса на выходе, что интерпретировалось как уменьшение групповой скорости света.

Теория взаимодействия лазерного бипучка с БЭК разреженных атомарных газов, предложенная авторами [5; 6], позволила объяснить на качественном уровне ряд эффектов, указанных выше. Однако она не учитывает зависимости интенсивности волн от координаты. Конденсат эволюционирует в некотором среднем по образцу поле. Основные уравнения многомодовой модели этого явления представлены в [7].

шей одевающей $\mathbf{E}_d$ и пробной $\mathbf{E}_p$ волн одинаковой поляризации $e$, распространяющихся перпендикулярно направлению вытянутости конденсата (ось $OZ$) и образующих между собой (в плоскости $XOY$) угол в 135°:

$$\mathbf{E} = i \sum_{f=d,p} \sum_{\mathbf{k}} E_{f,\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{kr}) \exp(-i\omega_f t)\, \mathbf{e} + \text{к. с.} \qquad (1)$$

Оно складывается из внешнего $\mathbf{E}^e_f$ и вторичного $\mathbf{E}^s_f$ полей ($f = d, p$).

Волновая функция произвольного состояния атома представляется в виде разложения

$$\Psi = \sum_{s=a,b;\mathbf{k}} c_{s,\mathbf{k}} \,|\, s;\mathbf{k} >, \qquad (2)$$

где $|\, s;\mathbf{k} > = V^{-1/2} \exp(i\mathbf{kr})\phi_s$ — волновая функция атома с определенным импульсом $\hbar\mathbf{k} = \hbar(k_m \mathbf{i} + k_n \mathbf{j})$, находящегося либо в основном ($s = a$), либо в возбужденном ($s = b$) электронном состояниях, а $c_{s,\mathbf{k}}$ — соответствующие коэффициенты разложения, зависящие от времени: $V$ — объем конденсата, $k_m = 2\pi m / D$, $k_n = 2\pi n / D$, $(m, n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots)$.

В пренебрежении дифракцией как одевающего, так и пробного излучений получаются следующие уравнения для коэффициентов разложения $c_{s,\mathbf{k}}$ ($s = a, b$) и Фурье-компонент полей $E_{f,\mathbf{k}}$ ($f = d, p$):

$$\frac{dc_{a;m,n}}{dt} = \frac{d}{\hbar}\left( \sum_{n'} \bar{E}_{p,n'} c_{b,m,n+n'} \exp(-i\delta\omega t) + \sum_{m',n'} E_{d,m',n'} c_{b,m-m',n-n'} \right) \times$$
$$\exp(-i\Delta\omega t) - i\frac{W_{a,m,n}}{\hbar} c_{a;m,n} \qquad (3)$$

$$\frac{dc_{b;m,n}}{dt} = -\frac{d}{\hbar}\left( \sum_{n'} \bar{E}_{p,n'} c_{b,m,n-n'} \exp(i\delta\omega t) + \sum_{m',n'} E_{d,m',n'} c_{b;m-m',n-n'} \right) \times$$
$$\exp(i\Delta\omega t) - i\left( \frac{\Gamma_R}{2} + \frac{W_{b,m,n}}{\hbar} \right) c_{b,m,n}, \qquad (4)$$

$$i\frac{(k_n^2 - k_p^2)}{2k_d} E'_{p,n} + \frac{1}{c}\frac{\partial E'_{p,n}}{\partial t} = \frac{2\hbar}{dD\tau_g} \exp[-i(\delta\omega + \Delta\omega)t] \sum_{m',n'} \bar{c}_{a;m',n'} c_{b,m+m',n+n'} \qquad (5)$$

$$i\frac{(2k_m^2 - k_d^2)}{2k_d} E'_{d,m} + \frac{1}{c}\frac{\partial E'_{d,m}}{\partial t} = \frac{2\hbar}{dD\tau_g} \exp(-i\Delta\omega t) \sum_{m',n'} \bar{c}_{a;m',n'} c_{b;m+m',-m+n'} \qquad (6)$$

В соответствии с предложенной моделью полное поле в конденсате задается суперпози-

где черта означает комплексное сопряжение, $k_f = \omega_f / c$ — волновое число, $d$ — матричный

элемент дипольного момента перехода, $\Gamma_R$—радиационная константа, $W_{ab}$ — кинетическая энергия отдачи атома, — некоторое характерное время.

Покажем, что при определенных условиях уравнения (3) — (6) переходят в уравнения, описывающие модель взаимодействия лазерного бипучка с БЭК в приближении среднего поля [5].

Вклад спектральной компоненты с волновым числом $k_{l,n}$ в соответствующее поле определяется степенью ее близости к центру спектра с волновым числом $k_p$. Чем больше диаметр ловушки $D$, тем ближе они находятся к центру и тем плотнее они располагаются. Другими словами, с ростом размера $D$ общая спектральная ширина компонент $E_{l,n}$ уменьшается.

При достаточно больших поперечных размерах конденсата можно считать

$$\frac{k_n^2-k_p^2}{2k_p}=\begin{cases}k_n-k_p, & n\geq 0,\\ -(k_n+k_p), & n<0.\end{cases} \tag{7}$$

В этом случае из уравнения (5) для пробного поля, учитывая что $k_p/k_d \approx 1$, имеем:

$$\sum_{n=0}^{\infty} i(k_n-k_p)E'_{p,n}\exp(ik_n y)-$$
$$-\sum_{n=1}^{\infty} i(k_n+k_p)E'_{p,n}\exp(ik_n y)+\frac{1}{c}\sum_{n=-\infty}^{\infty}\frac{\partial E'_{p,n}}{\partial t}\exp(ik_n y)= \tag{8}$$
$$=\frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp[-i(\delta\omega+$$
$$+\Delta\omega t)]\sum_{n=-\infty}^{\infty}\exp(ik_n y)\sum_{m',m'=-\infty}^{\infty}\bar{c}_{a;m',n'}c_{b;m',n+m'}$$

Введем амплитуду $E_p$ пробного поля: $\mathbf{E}_p=\mathbf{e}[iE_p\exp(-i\omega_p t-ik_p y)+к.с.]$. Тогда, добавляя в первую сумму левой части уравнения (8) члены ряда $n<0$, его можно переписать в виде

$$\frac{\partial E'_p}{\partial y}+\frac{1}{c}\frac{\partial E'_p}{\partial t}-2i\sum_{n=1}^{\infty}k_n E'_{p,n}\exp[i(k_n-k_p)y]=$$
$$=\frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp[-i(\delta\omega+ \tag{9}$$
$$+\Delta\omega t)]\sum_{n}\exp[(k_n-k_p)y]\sum_{m',n'}c_{a;m',n'}c_{b;m',n+n'}$$

Пусть для фиксированного $D$ при некоторых $n=n_p$ число $k_n=2\pi n/D$ ближе всех к волновому числу $k_p$, т. е. выполняется соотношение $2\pi n_p/D<k_p<2\pi(n_p+1)/D$, где $n_p$ — целая часть от $D/\lambda_p$. При этих условиях, пренебрегая быстрыми пространственными осцилляциями, последнему уравнению можно придать следующий окончательный вид:

$$\frac{\partial E'_p}{\partial y}+\frac{1}{c}\frac{\partial E'_p}{\partial t}=$$
$$=\frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp[-i(\delta\omega+\Delta\omega)t]\sum_{m',n'}\bar{c}_{a;m',n'}c_{b;m',n_p+m'} \tag{10}$$

Аналогично для одевающего поля при приближении $|k_n|\approx k_d/\sqrt{2}$ имеем:

$$\frac{2k_n^2-k_d^2}{2k_d}\approx\begin{cases}\sqrt{2}k_n-k_d, & m\geq 0,\\ -(\sqrt{2}k_n+k_d), & m<0.\end{cases} \tag{11}$$

Введем амплитуду $E_d$ одевающего поля: $\mathbf{E}_d=\mathbf{e}\{iE_d\exp[-i\omega_d t+ik_d(x-y)/\sqrt{2}]+к.с.\}$ Тогда из уравнения (6) после преобразований, аналогичных предыдущему, получим:

$$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{\partial E'_d}{\partial x}-\frac{\partial E'_d}{\partial y}\right)+\frac{1}{c}\frac{\partial E'_d}{\partial t}-$$
$$-2\sum_{m=-1}^{\infty}i\sqrt{2}k_m E'_{d,m}\exp\left[i\left(k_m-\frac{k_d}{\sqrt{2}}\right)(x-y)\right]=$$
$$=\frac{2\hbar}{dD\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{m}\exp\left[i\left(k_m- \tag{12}\right.\right.$$
$$\left.\left.-\frac{k_d}{\sqrt{2}}\right)(x-y)\right]\sum_{m',n'}\bar{c}_{a;m',n'}c_{b;m+m',-m+n'}$$

Если в уравнениях (10) и (12) пренебречь запаздыванием и проинтегрировать по пространственным координатам, то придем к выражениям

$$E'_p(y,t)=$$
$$=\frac{2\hbar}{dD\tau_R}y\exp[-i(\delta\omega+\Delta\omega t)]\sum_{m,n}c_{a;m,n}c_{b;m,n+n_p} \tag{13}$$

$$E'_d(x-y,t)=$$
$$=\frac{2\hbar}{dD\tau_R}\frac{x-y}{\sqrt{2}}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{m,n}\bar{c}_{a;m,n}c_{b;m+m_d,n-m_d} \tag{14}$$

Мы видим, что поля $E'_p$ и $E'_d$ изменяются по линейному закону. Примем приближение, со-

гласно которому поля $E_p$ и $E_d$, действующие на атомы конденсата, оцениваются в среднем. В этом случае в формуле (13) необходимо заменить $y \to D/2$, а в формуле (14) — $x \to D\sqrt{2}/2$, $y \to -D\sqrt{2}/2$. В результате придем к выражениям:

$$E_p' = \frac{\hbar}{d\tau_R}\exp[-i(\delta\omega + \Delta\omega t)]\sum_{m,n}\bar{c}_{a;m,n}c_{b;m,n+m_p} \quad (15)$$

$$E_d' = \frac{\hbar}{d\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{m,n}\bar{c}_{a;m,n}c_{b;m+m_d,n-n_d} \quad (16)$$

Если теперь использовать полные поля $E_f = E_f^e + E_f'$ и воспользоваться условием эксперимента $D\dot{E}_f^e/2c << E_f^e$ $(f = d,p)$, то полевые уравнения можно переписать так:

$$\frac{D}{2c}\dot{E}_p = E_p^e - E_p + \frac{\hbar}{d\tau_R}\exp[-i(\delta\omega + \Delta\omega t)]\sum_{m,n}\bar{c}_{a;m,n}c_{b;m,n+m_p} \quad (17)$$

$$\frac{D}{2c}\dot{E}_d = E_d^e - E_d \frac{\hbar}{d\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{m,n}\bar{c}_{a;m,n}c_{b;m+m_d,n-n_d} \quad (18)$$

Рассмотрим теперь, как преобразуются уравнения для амплитуд когерентных состояний в приближении среднего поля.

Примем в формулах (3) и (4) в суммах по $n'$ и $m'$ вклад только одной доминирующей гармоники, т. е. $E_{p;n'} = E_p\delta_{n',n_p}$ и $E_{d;m',n'} = E_d\delta_{m',m_d}\delta_{n',n_d}$. В таком случае придем к следующим уравнениям:

$$\dot{c}_{a;m,n} = \frac{d}{\hbar}[\bar{E}_p\exp(-i\delta\omega t)c_{b;m,n+n_p} + \bar{E}_d c_{b;m-m_d,n+n_d}]\exp(-i\Delta\omega t) - i\frac{W_{a;m,n}}{\hbar}c_{a;m,n} \quad (20)$$

$$\dot{c}_{b;m,n} = -\frac{d}{\hbar}[E_p\exp(i\delta\omega t)c_{a;m-m_p,n} + E_d c_{a;m,n-n_d}]\exp(i\Delta\omega t) - \left(\frac{\Gamma_R}{2} + i\frac{W_{b;m,n}}{\hbar}\right)c_{b;m,n} \quad (19)$$

Уравнения (17) — (20) можно записать в общем виде:

$$\dot{c}_{a,\mathbf{k}} = \frac{d}{\hbar}[\bar{E}_d c_{b,\mathbf{k}+\mathbf{k}_d} + \bar{E}_p\exp(-i\delta\omega t)c_{b,\mathbf{k}-\mathbf{k}_p}]\exp(-i\Delta\omega t) - i\frac{W_k}{\hbar}c_{a,\mathbf{k}} \quad (21)$$

$$\dot{c}_{b,\mathbf{k}} = -\frac{d}{\hbar}[E_d c_{a,\mathbf{k}-\mathbf{k}_d} + E_p\exp(-i\delta\omega t)c_{a,\mathbf{k}-\mathbf{k}_p}]\exp(i\Delta\omega t) - i\left(\frac{\Gamma_R}{2} + \frac{W_k}{\hbar}\right)c_{b,\mathbf{k}} \quad (22)$$

$$\frac{D}{2c}\dot{E}_p = E_p^e - E_p + \frac{\hbar}{d\tau_R}\exp[-i(\delta\omega + \Delta\omega t)]\sum_{\mathbf{k}}\bar{c}_{a;\mathbf{k}}c_{b;\mathbf{k}+\mathbf{k}_p} \quad (23)$$

$$\frac{D}{2c}\dot{E}_d = E_d^e - E_d = \frac{\hbar}{d\tau_R}\exp(-i\Delta\omega t)\sum_{\mathbf{k}}\bar{c}_{a;\mathbf{k}}c_{b;\mathbf{k}+\mathbf{k}_d} \quad (24)$$

В качестве начальных условий для системы уравнений (21) — (24) примем

$$c_{a,\mathbf{k}}(0) = 0, \quad c_{b,\mathbf{k}}(0) = 0 \ (\mathbf{k} \neq 0); \quad c_{a,0}(0) = 1 \quad (25)$$

Уравнения (21) — (24) в пренебрежении запаздыванием при замене $c_{a,\mathbf{k}} = C_{a,\mathbf{k}}$, $c_{b,\mathbf{k}} = C_{b,\mathbf{k}}\exp(i\Delta\omega t)$ переходят в уравнения, ранее приводимые в [5; 6].

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Inouye S., Chikkatur A. P., Stamper-Kurn D. M.** [et. al.] // Science. 1999. Vol. 285. P. 571.
2. **Inouye S., Low R.F., Gupta S.** [et. al.] // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 85. P. 4225.
3. **Schneble D., Yoshio T., Boyd M.** [et. al.] // Science. 2003. Vol. 300. P. 475.
4. **Schneble D., Campbell G.K., Streed E.** [et. al.] // Phys. Rev. A, 2004. Vol. 69. P.041601-1 (R).
5. **Trifonov E. D.** // Laser Phys. 2002. Vol. 812. P. 211.
6. **Трифонов Е. Д., Шамров Н. И.** // ЖЭТФ. 2004. Т. 126. С. 54.


*Поступила 14.03.07.*

# ФАКТОР ПРОСТРАНСТВЕННОЙ КОНФИГУРАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОНА $D_3^-$ В СПЕКТРАХ ПРИМЕСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КВАЗИНУЛЬМЕРНОЙ СТРУКТУРЫ

**В. Д. Кревчик**, доктор физико-математических наук,
**А. В. Разумов**

В последние годы развитие полупроводниковой наноэлектроники имеет устойчивую тенденцию к дальнейшей миниатюризации, где ключевую роль начинают играть молекулярные состояния. Такие состояния, полученные в квантовых точках, например, с помощью технологии δ-легирования [2], являются удобными объектами для исследования их электронных и оптических свойств. Действительно, квантовая точка в этом случае интегрирует в себе как атомные, так и молекулярные процессы, которые могут быть использованы при разработке кубитов, а также фотоприемников с широкой полосой чувствительности. Ввиду размерного ограничения важную роль начинает играть вид пространственного расположения атомов, формирующих молекулу в квантовой точке. Цель данной работы состоит в теоретическом изучении влияния вида пространственной конфигурации трехатомного молекулярного иона на термы и оптические свойства структур с квантовыми точками.

**Термы молекулярного иона $D_3^-$.** Рассматривается полупроводниковая сферическая квантовая точка (КТ) радиусом $R_0$. Последующие вычисления проводятся в сферической системе координат с началом в центре КТ. Для описания одноэлектронных состояний в КТ используется потенциал конфайнмента в виде осцилляторной сферической ямы:

$$V_0(r) = \frac{m^* \omega_0^2 r^2}{2}, \qquad (1)$$

где $m^*$ — эффективная масса электрона; $\omega_0$ — характерная частота удерживающего потенциала КТ $r \le R_0$.

В приближении эффективной массы гамильтониан в выбранной модели определяется следующим выражением:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi}\right) + \frac{m^*}{2}\omega_0^2 r^2 \qquad (2)$$

Собственные значения $E_{n,m,l}$ и соответствующие волновые функции $\psi_{n,l,m}$ гамильтониана имеют вид:

© В. Д. Кревчик, А. В. Разумов, 2007

$$E_{n,m,l} = \hbar\omega_0\left(2n + |m| + l + \frac{3}{2}\right); \qquad (3)$$

$$\Psi_{n,l,m}(\mathbf{r}) =$$

$$= C_{nl}\left(\frac{r}{a}\right)^l \exp\left(-\frac{r^2}{2a^2}\right)\frac{\Gamma\left(l+\frac{3}{2}\right)}{\Gamma\left(l+\frac{3}{2}+n\right)} L_n^{l+\frac{1}{2}}\left(\frac{r^2}{a^2}\right)\times$$

$$\times\sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}\cdot\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta)\exp[im\varphi] \qquad (4)$$

Здесь $C_{nl} = \sqrt{2n!\Gamma(l+n+3/2)/a^3}/\Gamma(l+3/2)$ — множитель нормировки; $L_n^{l+1/2}(r^2/a^2)$ — обобщенные полиномы Лагерра; $P_l^m(\cos\theta)$ — присоединенные функции Лежандра первого рода; $n$, $l$ и $m$ — радиальное, орбитальное и магнитное квантовые числа соответственно; $r$, $\theta$, $\varphi$ — сферические координаты.

Трехцентровой потенциал, моделируется суперпозицией потенциалов нулевого радиуса мощностью $\gamma_i = 2\rho\hbar/(\alpha i m^*)$, $i = 1,2$, который в сферической системе координат определяется как

$$V_\delta = \sum_i^3 \gamma_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)[1 + (\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)\nabla_r], \qquad (5)$$

Уравнение Липпмана — Швингера для связанного состояния запишется в виде

$$\Psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{a1}, \mathbf{R}_{a2}, \mathbf{R}_{a3}) =$$

$$= \int d\mathbf{r}_1 G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1; E_\lambda) V_\delta(\mathbf{r}_1; \mathbf{R}_{a1}, \mathbf{R}_{a2}, \mathbf{R}_{a3})\times \qquad (6)$$

$$\times \Psi_\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{a1}, \mathbf{R}_{a2}, \mathbf{R}_{a3}).$$

После подстановки (5) в (6) получим (7)

$$\begin{cases}(\gamma_1 a_{11} - 1)c_2 + \gamma_2 a_{12} c_2 + \gamma_3 a_{13} c_3 = 0,\\ \gamma_1 a_{21} c_1 + (\gamma_2 a_{22} - 1)c_2 + \gamma_3 a_{23} c_3 = 0,\\ \gamma_1 a_{31} c_1 + \gamma_2 a_{32} c_2 + (\gamma_3 a_{33} - 1)c_3 = 0;\end{cases} \qquad (9)$$

здесь

$$c_1 = (\hat{T}_1\Psi_\lambda)(\bar{R}_1, \bar{R}_1, \bar{R}_2); \quad c_2 = (\hat{T}_2\Psi_\lambda)(\bar{R}_2, \bar{R}_1, \bar{R}_2);$$

$$c_3 = (\hat{T}_3\Psi_\lambda)(\bar{R}_3, \bar{R}_2, \bar{R}_3); \quad a_{ij} = (\hat{T}_i G)(\bar{r}, \bar{R}; E_\lambda).$$

В случае, когда $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = \gamma$, из (9) получим

$$\frac{1}{\gamma^3} - (a_{11} + a_{22} + a_{33})\frac{1}{\gamma^2} -$$

$$(a_{23}a_{32} + a_{12}a_{21} + a_{13}a_{31} - a_{22}a_{33} - a_{11}a_{22} -$$

$$- a_{11}a_{33})\frac{1}{\gamma} - (a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + \qquad (10)$$

$$+ a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} -$$

$$- a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33}) = 0$$

Рассматривая уравнение (10) как алгебраическое уравнение третьей степени относительно $1/\gamma$, путем подстановки $1/\gamma = y + (a_{11} + a_{22} + a_{33})/3$ можно привести его к «неполному» виду: $y^3 + py + q$, где коэффициенты $p$ и $q$ даются выражениями вида

$$p = -(a_{11} + a_{22} + a_{33})^2/3 - (a_{23}a_{32} + a_{12}a_{21} +$$

$$+ a_{13}a_{31} - a_{22}a_{33} - a_{11}a_{22} - a_{11}a_{33})$$

$$q = -2(a_{11} + a_{22} + a_{33})^3/27 - (a_{11} + a_{22} + a_{33})(a_{23}a_{32} +$$

$$+ a_{12}a_{21} + a_{13}a_{31} - a_{22}a_{33} - a_{11}a_{22} - a_{11}a_{33})/3 -$$

$$-(a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} -$$

$$- a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33})$$

$$\Psi_\lambda(r, \varphi, \theta, r_1, \varphi_1, \theta_1, r_2, \varphi_2, \theta_2, r_3, \varphi_3, \theta_3) = \gamma_1 G(r, \varphi, \theta, r_1, \varphi_1, \theta_1; E_\lambda)\times$$

$$\times(\hat{T}_1\Psi_\lambda)(r_1, \varphi_1, \theta_1; r_1, \varphi_1, \theta_1, r_2, \varphi_2, \theta_2, r_3, \varphi_3, \theta_3) + \qquad (7)$$

$$+ \gamma_2 G(r, \varphi, \theta, r_2, \varphi_2, \theta_2, E_\lambda)(\hat{T}_1\Psi_\lambda)(r_2, \varphi_2, \theta_2; r_1, \varphi_1, \theta_1, r_2, \varphi_2, \theta_2, r_3, \varphi_3, \theta_3) +$$

$$+ \gamma_3 G(r, \varphi, \theta, r_3, \varphi_3, \theta_3, E_\lambda)(\hat{T}_1\Psi_\lambda)(r_3, \varphi_3, \theta_3; r_1, \varphi_1, \theta_1, r_2, \varphi_2, \theta_2, r_3, \varphi_3, \theta_3),$$

где $\hat{T}_i = \lim_{r\to R_i}[1 + (\bar{r} - \bar{R}_i)\bar{\nabla}_r]$ (8)

Действуя оператором $\hat{T}_i$ на обе части соотношения (7), получим систему алгебраических уравнений вида:

Коэффициенты $a_{ii}$ и $a_{ij}$ определены как

$$a_{ii} = -\frac{\beta}{(2\pi)^2\sqrt{\pi}E_d a_d^2}\sqrt{\beta\eta_0^2+\frac{3}{2}} - \frac{(2\pi)^{-3/2}}{\beta^{-1/2}a_d^3E_d}\int_0^1 dy\, y^{\beta\eta_0^2-3/2}[(1-y^2)^{-3/2}e^{-\frac{R_i^2(1-y)}{2\beta a_d^2(1+y)}} - \left[\ln\left(1/y\right)\right]^{-3/2}],$$

и

$$a_{ij} = -\frac{(2\pi)^{3/2}}{\beta^{\frac{1}{2}}a_d^3E_d}\int_0^1 dy\, y^{\beta\eta_0^2+3/2}[(1-y^2)^{-3/2}\exp\left[-\frac{(R_i^2+R_j^2)(1-y^2)+2yR_iR_j\left[\sin\theta_i\sin\theta_j\cos(\varphi_i-\varphi_j)+\cos\theta_i\cos\theta_j\right]}{\beta a_d^2(1-y^2)}\right]-$$

$$-\frac{e^{-\frac{R_i^2+R_j^2}{4\beta a_d^2\ln\left[\frac{1}{y}\right]}}}{\left[\ln\left(1/y\right)\right]^{-3/2}}] - \frac{\beta}{(2\pi)^2\sqrt{\pi}E_d a_d^2}\frac{e^{-\sqrt{\eta_0^2-\frac{3}{2\beta}}|R_i-R_j|}}{|R_i-R_j|}$$

В результате получаем три дисперсионных уравнения, описывающих один $g$-терм и два $u$-терма соответственно:

$$\frac{1}{\gamma}-\frac{a_{11}+a_{22}+a_{33}}{3} = \sqrt[3]{-\frac{q}{2}+\sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3+\left(\frac{q}{2}\right)^2}}+\sqrt[3]{-\frac{q}{2}-\sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3+\left(\frac{q}{2}\right)^2}} \qquad (11)$$

$$\frac{1}{\gamma}-\frac{a_{11}+a_{22}+a_{33}}{3} = -\frac{\sqrt[3]{-\frac{q}{2}+\sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3+\left(\frac{q}{2}\right)^2}}+\sqrt[3]{-\frac{q}{2}-\sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3+\left(\frac{q}{2}\right)^2}}}{2}\pm \qquad (12)$$

$$\pm i\frac{\sqrt[3]{-\frac{q}{2}+\sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3+\left(\frac{q}{2}\right)^2}}-\sqrt[3]{-\frac{q}{2}-\sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3+\left(\frac{q}{2}\right)^2}}}{2}\sqrt{3}$$

На рис. 1 представлена зависимость термов молекулярного иона $D_3^-$ от вида его пространственной конфигурации в КТ. Как видно из рис. 1, энергия связи электрона $\left|E_\lambda^{QD}\right|$ зависит от вида пространственной конфигурации примесной молекулы в КТ, при этом меняется и величина расщепления между $g$- и $u$-термами. Рис. 1, *а* и рис. 1, *б* соответствуют случаю расположения $D^0$-центров в КТ-центрах соответственно в виде равнобедренного и равностороннего треугольников. Видно, что в случае равностороннего треугольника антисимметричные $u_1$- и $u_2$-термы вырождены в один антисимметричный $u$-терм. В случае расположения $D^0$-центров в виде регулярной цепочки симметрично относительно центра КТ вырождение между $g$- и $u$-термами снимается (см. рис. 1,*в*), что связано с преимущественной локализацией электрона на центрированном доноре.

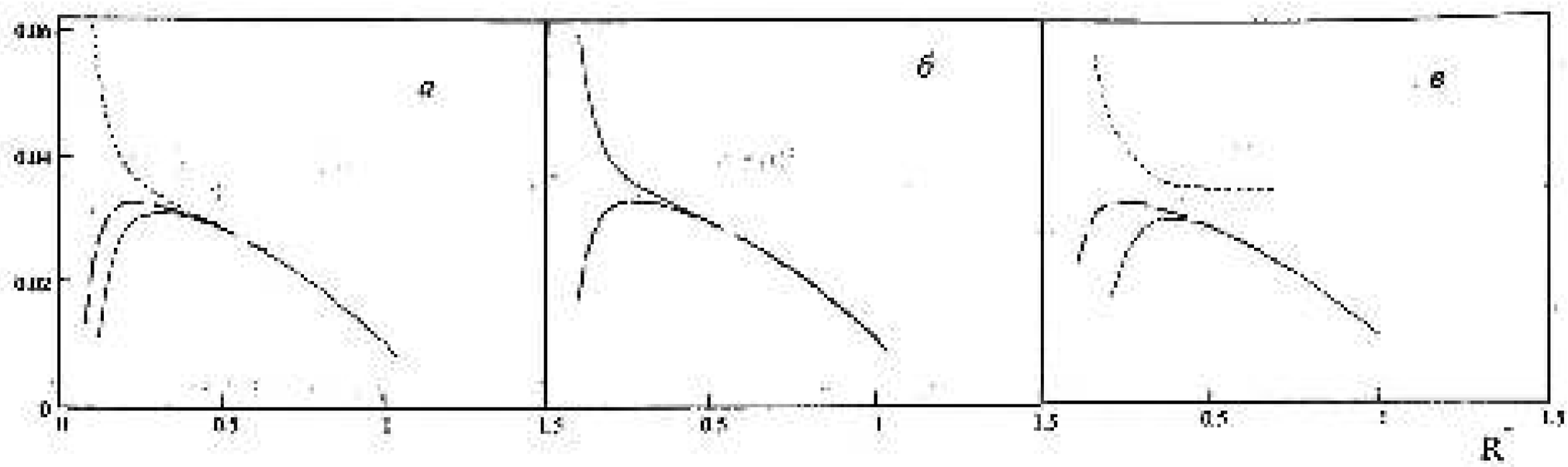



*Рисунок 1*

***Зависимость энергии связи $\left|E_\lambda^{QD}\right|$ электрона от расстояния между $D_0$-центрами, при $E_1 = 0{,}0036$ эВ; $R_0 = 195$нм; $U_0 = 0{,}1$ эВ; а — расположение $D_0$-центров в виде равнобедренного треугольника; б — расположение $D_0$-центров в виде равностороннего треугольника; в — расположение $D_0$-центров в виде регулярной цепочки симметрично относительно центра КТ***

**Оптические свойства квазинульмерных молекулярных состояний.** Рассмотрим примесное поглощение света структурой, представляющей собой прозрачную диэлектрическую матрицу с синтезированными в ней КТ. Предполагается, что в каждой КТ содержится $D_3^-$-центр.

Эффективный гамильтониан взаимодействия с полем световой волны с единичным вектором поляризации $\vec{e}_\lambda$ и волновым вектором $\vec{q}$ определяется выражением

$$\hat{H}_{im} = -i\lambda_0\hbar\left(\frac{2\pi\hbar^2\alpha^*}{\varepsilon\omega m^{*2}} I_0\right)^{1/2} exp\left(i\vec{q}\vec{r}\right)\left(\vec{e}_\lambda\vec{\nabla}_r\right), \tag{13}$$

где $\lambda_0$ — коэффициент локального поля; $I_0$ — интенсивность света; $\omega$ — его частота; $\varepsilon$ — статическая диэлектрическая проницаемость; $\alpha^*$ — постоянная тонкой структуры с учетом диэлектрической проницаемости материала КТ.

Пусть $D^0$-центры локализованы в точках $\vec{R}_1 = (R, \pi/2, 0)$, $\vec{R}_2 = (0, 0, 0)$, $\vec{R}_3 = (R, \pi/2, \pi)$ (см. вставку на рис. 2) и $\vec{R}_1 = (R, \pi/2, 0)$, $\vec{R}_2 = (R, \pi/2, \pi/2)$, $\vec{R}_3 = (R, \pi/2, 3\pi/2)$, (см. вставку на рис. 2,б). В этом случае волновая функция $\Psi_\lambda^{(QD)}(r, \varphi, \theta; r_1, \varphi_1, \theta_1; r_2, \varphi_2, \theta_2; r_3, \varphi_3, \theta_3)$ связанного электрона, при выбранном расположении $D^0$-центров, определяется соответственно выражениями вида

$$\Psi_\lambda^{(QD)}\left(r, \varphi, \theta; R, \frac{\pi}{2}, 0; 0, 0, 0; R, \frac{\pi}{2}, \pi\right) =$$

$$= C_1 \int_0^1 dy\, y^{\beta\eta_0^2 - \frac{3}{2}} (1 - y^2)^{-\frac{3}{2}} \times$$

$$\left[\exp\left[-\frac{R^2(1+y^2)}{2a^2(1-y^2)} + \frac{2yrR}{(1-y^2)a^2}\sin\theta\cos\phi\right] + 1 + \right.$$

$$\left. + \exp\left[-\frac{R^2(1+y^2)}{2a^2(1-y^2)} - \frac{2yrR}{(1-y^2)a^2}\sin\theta\cos\phi\right]\right] \times \tag{14}$$

$$\times \exp\left[-\frac{r^2(1+y^2)}{2a^2(1-y^2)}\right]$$

$$\Psi_\lambda^{(QD)}\left(r, \varphi, \theta; R, \frac{\pi}{2}, 0; R, \frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}; R, \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}\right) =$$

$$= C_2 \int_0^1 dy\, y^{\beta\eta_0^2 - \frac{3}{2}} (1 - y^2)^{-\frac{3}{2}} \times$$

$$\left[\exp\left[-\frac{R^2(1+y^2)}{2a^2(1-y^2)} + \frac{2yrR}{(1-y^2)a^2}\sin\theta\sin\varphi\right] + \right.$$

$$\left. + \exp\left[-\frac{R^2(1+y^2)}{2a^2(1-y^2)} + \frac{2yrR}{(1-y^2)a^2}\sin\theta\cos\varphi\right] + \right. \tag{15}$$

$$\left. + \exp\left[-\frac{R^2(1+y^2)}{a^2(1-y^2)} - \frac{2yrR}{(1-y^2)a^2}\sin\theta\sin\varphi\right]\right] \exp\left[-\frac{r^2(1+y^2)}{2a^2(1-y^2)}\right]$$

где нормировочные множители $C_1$ и $C_2$ определяются как

$$C_1 = a^{3/2}\left(8\beta\pi^{3/2}\left[-\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{\Gamma\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2} + \frac{9}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2} + \frac{5}{4}\right)\Gamma\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2} + \frac{3}{4}\right)} \times\right.\right.$$

$$\times\left(\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2}+\frac{5}{4}\right)\left[\Psi\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2}+\frac{9}{4}\right)-\Psi\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2}+\frac{3}{4}\right)\right]-1\right)-$$

$$-2\exp\left(-\frac{R^{*2}}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2}+\frac{1}{4}\right)\times G\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2}+\frac{1}{4},\frac{1}{2};R^{*2}\right)-$$

$$-\frac{1}{2}R^{*2}\exp\left(-R^{*2}\right)\Gamma\left(\beta\eta_0^2+\frac{3}{2}\right)G\left(\beta\eta_0^2+2,\frac{3}{2};R^{*2}\right)-$$

$$-\frac{1}{2}B\left(\beta\eta_0^2+\frac{3}{4},\frac{1}{2}\right)F_1\left(\frac{1}{2},\beta\eta_0^2+2;-R^{*2}\right)\Bigg]\Bigg]^{-\frac{1}{2}} \quad (16)$$

и

$$C_3=\alpha^{*/2}\left(-8\beta\pi^{*/2}\left[\frac{3}{4}B\left(\beta\eta_0^2+\frac{3}{2},\frac{1}{2}\right)F_1\left(\frac{1}{2},\beta\eta_0^2+2;-R^{*2}\right)+\right.\right.$$

$$+\exp\left(-\frac{R^{*2}}{2}\right)\Gamma\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2}+\frac{1}{4}\right)G\left(\frac{\beta\eta_0^2}{2}+\frac{1}{4},\frac{1}{2};R^{*2}\right)+ \quad (17)$$

$$\left.\left.+\frac{1}{2}R^{*2}\exp\left(-R^{*2}\right)\Gamma\left(\beta\eta_0^2+\frac{3}{2}\right)G\left(\beta\eta_0^2+2,\frac{3}{2};R^{*2}\right)\right]\right)^{1/2}$$

Матричные элементы $M^{(s)}_{\varrho\rho,\lambda}$, определяющие величину силы осциллятора дипольных оптических переходов электрона из $D_3^-$-состояния $\Psi^{(\varrho\rho)}_{\lambda s}(r,\varphi,\theta;r_1,\varphi_1,\theta_1;r_2,\varphi_2,\theta_2;r_3,\varphi_3,\theta_3)$ центра в состояния $\Psi_{n,m,l}(r,\varphi,\theta)$ дискретного спектра КТ, для поперечной по отношению к плоскости, в которой расположены примесные центры, поляризации $\vec{e}_{\lambda s}$ света (вектор поляризации направлен вдоль оси $z$ прямоугольной системы координат), запишутся следующим образом:

$$M^{(s)}_{\varrho\rho,\lambda}=i\lambda_0\sqrt{\frac{2\pi\alpha^*}{\omega}}I_0\left(E_{n,m,l}-E_{0\lambda}\right)\times \quad (18)$$

$$\times\left\langle\Psi_{n,m,l}(r,\varphi,\theta)\left|\left(\vec{e}_{\lambda s},\vec{r}\right)\right|\Psi_2^{(\varrho\rho)}(r,\varphi,\theta;r_1,\varphi_1,\theta_1;r_2,\varphi_2,\theta_2;r_3,\varphi_3,\theta_3)\right\rangle$$

Окончательно выражения для коэффициентов поглощения $K_e(\omega)$ и $K_h(\omega)$ рассматриваемой структуры с КТ можно представить в виде:

$$K_e(\omega)=\lambda_0^3\alpha^*9N_0a_0^2\pi^{\frac{1}{2}}\sum_{n=0}^{M}\sum_{l=1}^{K}P\left(\frac{\eta_0^2\left(2n+l+\frac{3}{2}\right)}{2\left(X-\eta_0^2\right)}\right)\frac{n!(2l+1)X^{\left(2n+l+\frac{3}{2}\right)}}{\Gamma\left(l+n+\frac{3}{2}\right)\left(X-\eta_0^2\right)^3}C_1C_N\times \quad (19)$$

$$\times\left[\sum_{j=0}^{l/2}\sum_{m_1=0}^{n}\sum_{m_2=0}^{l+m_1}\binom{n+1+\frac{1}{2}}{n-m_1}\binom{m_1-1+\frac{1}{2}}{m_1+j-m_2}R^{*2m_2}\exp\left[-\frac{R^{*2}}{2}\right]2^{-m_1}(j+m_1)!\Gamma\left(\frac{1}{2}-j+1\right)\frac{(-1)^{j+m_1}}{j!m_1!m_2!}\times\right.$$

$$\left.\times\frac{(2l-2j)!}{(l-2j)!(l-j)!}B\left(\frac{\eta_0^2\left(2n+l+\frac{3}{2}\right)}{2\left(X-\eta_0^2\right)}-m_2+\frac{5}{4},m_1+n_1-m_2+2\right)\right]^2$$

$$K_h(\omega)=\lambda_0^3\alpha^*N_0a_0^2\pi^{\frac{1}{2}}\sum_{n=0}^{M}\sum_{l=1}^{K}P\left(\frac{\eta_0^2\left(2n+l+\frac{3}{2}\right)}{2\left(X-\eta_0^2\right)}\right)\frac{n!(2l+1)X^{\left(2n+l+\frac{3}{2}\right)}}{\Gamma\left(l+n+\frac{3}{2}\right)\left(X-\eta_0^2\right)^3}C_1C_N\times$$

$$\times\left[\sum_{j=0}^{l/2}\sum_{m_1=0}^{n}\sum_{m_2=0}^{l+m_1}\binom{n+1+\frac{1}{2}}{n-m_1}\binom{m_2+1+\frac{1}{2}}{m_2+j-m_2}2R^{*2m_2}\exp\left[-\frac{R^{*2}}{2}\right]2^{-m_1-1}(j+m_2)!\Gamma\left(\frac{1}{2}-j+1\right)\frac{(-1)^{j+m_1}}{j!m_1!m_2!}\times\right. \quad (20)$$

$$\times\frac{(2l-2j)!}{(l-2j)!(l-j)!}B\left(\frac{\eta_0^2\left(2n+l+\frac{3}{2}\right)}{2\left(X-\eta_0^2\right)}+m_2+\frac{5}{4},m_1+n_1-m_2+2\right)+$$

$$\left.+\frac{c_2}{c_1}\frac{\pi\sqrt{\pi}}{3^{\sim}}\delta_{L1}\sum_{m_1}^{n}\binom{n+\frac{3}{2}}{n-m_1}\frac{(2m_1+3)!}{2^{m_1+1}m_1!}B\left(\frac{\eta_0^2\left(2n+\frac{5}{2}\right)}{2\left(X-\eta_0^2\right)}+\frac{5}{4},m_1+2\right)\right]^2$$

где $N = [A_1]$ — целая часть выражения $A_1 = \left(\frac{3}{2}\beta^*\left(X - \eta_0^2\right) - 2n - \frac{3}{2}\right)$; $M = [A_2]$ — целая часть выражения $A_2 = \frac{3}{4}\beta^*\left(X - \eta_0^2\right) - \frac{5}{4}$; коэффициенты $c_1$ и $c_2$ определяются системой (9); $P(u)$ — функция распределения радиуса КТ Лифшица — Слезова [2].

$$P(u) = \begin{cases} \dfrac{3^4 e u^2 \exp[-1/(1-2u/3)]}{2^{5/3}(3+u)^{7/3}(3/2-u)^{13/3}}, & u < 3/2 \\ 0, & u > 3/2 \end{cases} \qquad (21)$$

При этом правила отбора таковы, что оптические переходы из $g$-состояния $D_3^-$-центра оказываются возможными лишь в состояния КТ с магнитным числом $m = 0$ и нечетным значением орбитального квантового числа $l = 2n1+1$.

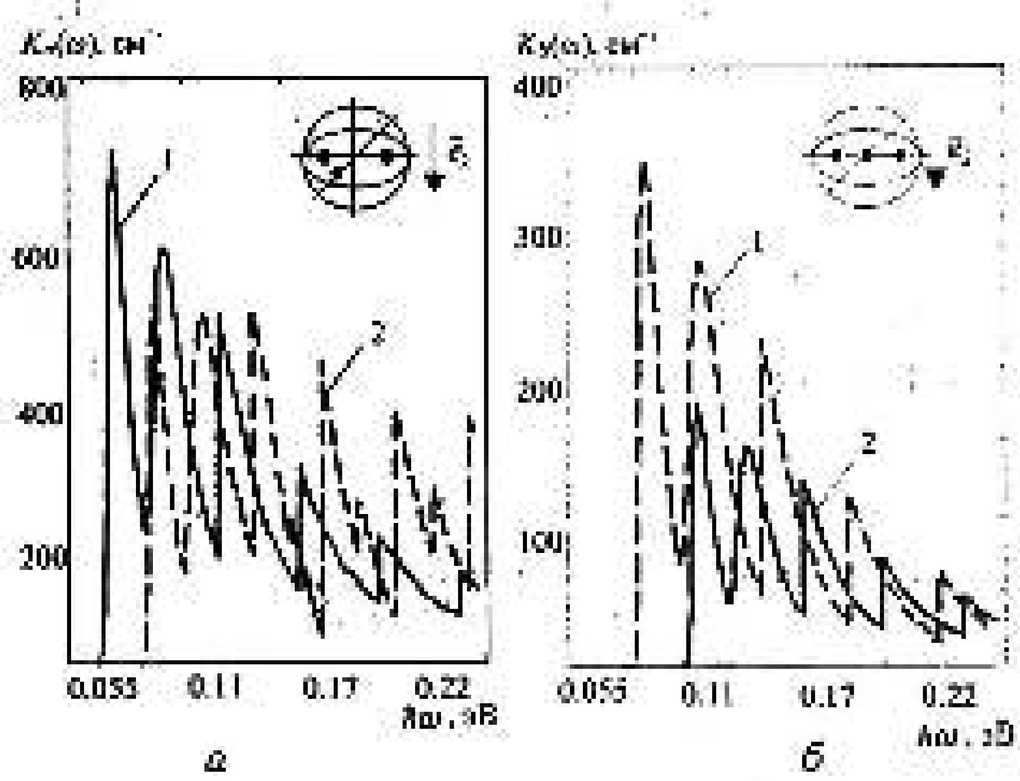



*Рисунок 2*

***Спектральная зависимость коэффициента примесного поглощения при фотоионизации $D_3^-$-центров в квазинульмерной структуре; $U_0 = 0{,}1$ эВ; $R_0 = 65$ нм, для различных значений $R_a$: 1 – $R_a = 20$нм, 2 – $R_a = 13$нм (а — пространственная конфигурация $D_3^-$ центров в виде равнобедренного треугольника, б — пространственная конфигурация в виде регулярной цепочки)***

На рис. 2 представлены спектральные зависимости коэффициента примесного поглощения с учетом различной пространственной конфигурации $D_0$-центров в КТ. Можно видеть, что переход от пространственной конфигурации $D_0$-центров в виде регулярной цепочки (см. рис. 2, а) к конфигурации в виде равнобедренного треугольника (см. рис. 2, б) сопровождается значительным уменьшением (примерно на порядок) величины коэффициента поглощения, что связано с существенным влиянием границ системы. Действительно, если в первом случае электронная волновая функция локализована в основном в центре КТ, то во втором случае электронные состояния с равной вероятностью распределены на трех $D_0$-центрах, расположенных вблизи границ КТ. Следует отметить, что уменьшение расстояния $R$ между $D_0$-центрами приводит к усилению интерференционных эффектов. Это видно из рис. 3, где представлена зависимость квадрата модуля волновой функции-состояния от расстояния между $D_0$-центрами, в случае их расположения в вершинах равностороннего треугольника (см. рис 3, *а,б*).

Таким образом, в работе показано существенное влияние вида пространственной конфигурации $D_3^-$ центра в КТ на $g$- и $u$-термы и оптические свойства квазинульмерных структур $D_3^-$-центрами. Это важно для интегрирования в КТ атомных и молекулярных свойств, которые могут быть использованы при разработке кубитов и фотоприемников с достаточно широкой полосой чувствительности.

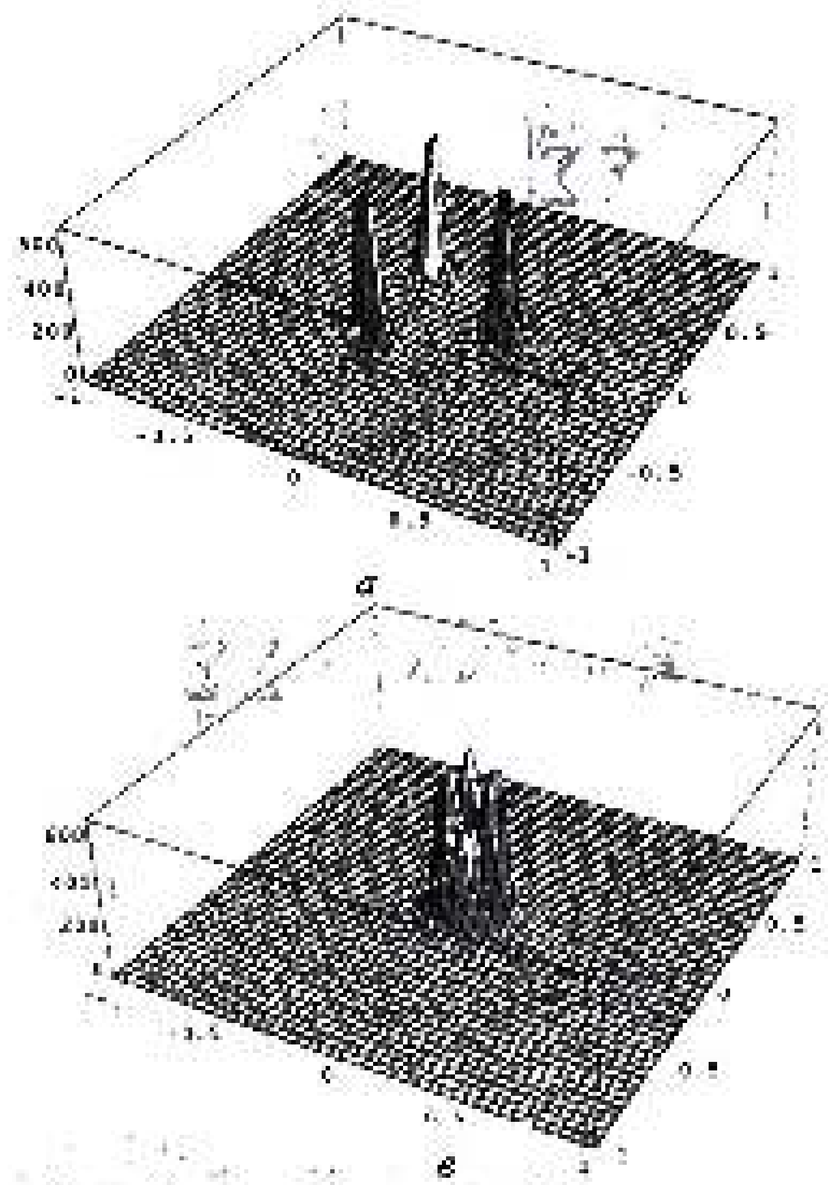



*Рисунок 3*

***Эволюция квадрата модуля волновой функции электрона $|\Psi_\lambda|^2$ локализованного на $D_3^-$-центра, в зависимости от расстояния между $D_0$-центрами: а — $R^*0 = 1$, $R^* = 0{,}3$, б — $R^*0 = 1$, $R^* = 0{,}1$***

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Лифшиц И. М.** О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов / И. М. Лифшиц, В. В. Слезов // ЖЭТФ. 1958. Т. 35, вып. 2(8). С. 479 — 492.
2. **Шик А. Я.** Полупроводниковые структуры с δ-слоями (обзор) / А. Я. Шик // ФТП. 1992. Т. 26. № 7. С. 1161 — 1181.


*Поступила 14.03.07.*

# УСИЛЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ПОЛЯ В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВЕРХРЕШЕТКАХ*

**К. Н. Алексеев**, кандидат физико-математических наук,
**Н. Н. Хвастунов**,
**А. В. Шорохов**, кандидат физико-математических наук

Полупроводниковые сверхрешетки привлекают к себе большое внимание благодаря потенциальной возможности использования их в качестве генератора и детектора терагерцевого электромагнитного излучения (0,3— 10 ТГц) [8; 11]. Необходимость в таких устройствах вызвана быстрым прогрессом терагерцевой науки и технологии в различных областях знаний [5]. Классические работы [2; 4] стимулировали большую теоретическую активность, посвященную нелинейному взаимодействию высокочастотного электрического поля с минизонными электронами СР. В этих работах было показано, что нелинейные свойства СР дают возможность генерации ТГц-излучения в области отрицательной дифференциальной проводимости (ОДП). Одним из наиболее интересных предложений было использовать частотное умножение для генерации высокочастотного излучения [3; 7]. В то же время система является нестабильной к формированию высоко- и низкочастотных доменов в этом режиме [1]. В результате домены могут сильно подавить усиление на ТГц-частотах или сильно уменьшить эффективность усиления в сравнении с предсказаниями теории.

Следовательно, необходимо так модифицировать классическую схему блоховского осциллятора, чтобы избежать возникновения доменов (или подавить уже появившиеся электрические домены), но при этом сохранить усиление. Чтобы избежать эффектов, связанных с ОДП-нестабильностями, мы предлагаем использовать переменное поле накачки вместо приложенной постоянной разности потенциалов и рассматривать усиление на гармониках накачки. Сильное переменное поле в этом случае при определенных условиях подавляет нестабильности волн пространственного заряда (ВПЗ) внутри сверхрешетки и в тоже время является источником энергии для генерации и усиления гармоник. Детальный анализ этой схемы дан в [10], где было показано, что квазистатическое поле накачки может полностью подавить домены в СР.

Однако домены могут возникать в СР и в чисто переменном поле в динамическом случае благодаря нестабильности системы к малым флуктуациям постоянного поля. Причина этого лежит в создании горячих электронов с отрицательной эффективной электронной массой. В нашем случае необходимое условие формирования доменов в СР такое же, как и условие абсолютной отрицательной проводимости (АОП) с произвольно малой приложенной разностью потенциалов. В этом случае регионы усиления шире, чем регионы ОДП, и мы можем использовать эту схему блоховского осциллятора для усиления ТГц-излучения. Интерес к данной теме возрос благодаря недавним экс-

* *Работа поддержана грантом Президента России для молодых кандидатов наук (МК-4804.2006.2)*

© К. Н. Алексеев, Н. Н. Хвастунов, А. В. Шорохов, 2007

перментальным результатам, касающимся генерации микроволнового излучения в СР, в частности, наблюдалась третья гармоника накачки частотой 100 ГГц [9].

Итак, в данной работе мы рассматриваем СР под действием электрического поля

$$E(t) = E_0 + E_1\cos(\omega_1 t) + E_2\cos(\omega_2 t), \qquad (1)$$

где $E_0$ — постоянное электрическое поле ($E_0 << E_1$), $E_p = E_1(\cos\omega_1 t)$ — поле накачки и $E_{pr} = E_2(\cos\omega_2 t)$ — пробное поле. Заметим, что в реальных условиях пробное поле является модой резонатора, настроенного на желаемую ТГц-частоту.

Решение уравнения Больцмана для случая бихроматического поля. В этой главе мы представляем точное решение уравнения Больцмана для случая бихроматического поля (1). Мы используем стандартное приближение сильной связи для дисперсионного соотношения электронов, принадлежащих к одной минизоне:

$$\varepsilon(p) = \frac{\Delta}{2}\left[1 - \cos\left(\frac{pd}{\hbar}\right)\right]. \qquad (2)$$

где $\Delta$ — ширина минизоны; $d$ — период сверхрешетки; $p$ — квазиимпульс.

Уравнение Больцмана допускает точное решение. В результате мы получим синус $K(\omega_2)$ и косинус $J(\omega_2)$ компоненты тока. Мы определяем компоненты тока в СР под действием пробного поля как:

$$J(\omega_2) = 2q\langle V(t)\cos(\omega_2 t)\rangle_t = \frac{2q}{T}\int_0^T V(t)\cos(\omega_2 t)dt, \qquad (3)$$

$$K(\omega_2) = 2q\langle V(t)\sin(\omega_2 t)\rangle_t = \frac{2q}{T}\int_0^T V(t)\sin(\omega_2 t)dt, \qquad (4)$$

где $q = -e$ — заряд электрона; $V(t)$ — минизонная электронная скорость, усреднение $\langle\ldots\rangle_t$ проводится по времени; и $T = 2p/\omega_2 = 2p/\omega_1$ — общий период пробного поля и поля накачки.

Ниже мы везде пишем ток в безразмерных единицах $I = qV_0 n_0 I_1/2I_0$, где $V_0 = \Delta d/2\hbar$ — максимальная скорость электрона в минизоне; $n_0$ — электронная плотность; $I_n$ — модифицированная функция Бесселя аргумента $\Delta/2T$; $T_l$ — решеточная температура.

Косинус компонента тока описывает генерацию и усиления тока в СР:

$$J = \sum_{l_1,l_2=-\infty}^{\infty}\sum_{r_2=-\infty}^{\infty} J_{l_1}(\beta_1)J_{l_2}(\beta_2)J_{l_1+l_2}(\beta_3)\left[J_{l_1-(r_2+1)m}(\beta_1) + J_{l_1-(r_2-1)m}(\beta_1)\right]\frac{(\Omega_0 + l_1\omega_1 + l_2\omega_2)\tau}{1 + (\Omega_0 + l_1\omega_1 + l_2\omega_2)^2\tau^2} \qquad (5)$$

Синус-компонента тока отвечает за его фазу

$$K = \sum_{l_1,l_2=-\infty}^{\infty}\sum_{r_2=-\infty}^{\infty} J_{l_1}(\beta_1)J_{l_2}(\beta_2)J_{l_1+l_2}(\beta_3)\left[J_{l_1-(r_2+1)m}(\beta_1) - J_{l_1-(r_2-1)m}(\beta_1)\right]\frac{1}{1 + (\Omega_0 + l_1\omega_1 + l_2\omega_2)^2\tau^2} \qquad (6)$$

В выражениях (5) и (6) $\Omega_0 = qdE_0/\hbar$ — блоховская частота; $\beta_i = \Omega_i/\omega_i$, $\Omega_i = qdE_i/\hbar$, $i = 1,2$. Заметим, что синус-компонента тока равна нулю в квазистатическом пределе $\omega_{1\tau} << 1$ ($\tau$ — время релаксации).

Рассмотрим малосигнальное приближение $E_1 >> E_2$. В этом пределе необходимо взять только определенные комбинации функций Бесселя в (5) и (6). В результате получим выражение для поглощения в виде суммы трех слагаемых

$$J = J^{bcm} + \frac{\beta_2}{2}\left(A^{coh} + A^{incoh}\right) \qquad (7)$$

Здесь $J^{bcm}$ является функцией только поля накачки и дает главный вклад в общий ток в малосигнальном приближении. Слагаемое $J^{bcm}$ является по сути просто выражением для $m$-й гармоники тока через сверхрешетку.

$$J^{bcm} = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} J_{l_1}(\beta_1)\left[J_{l_1-m}(\beta_1) + J_{l_1+m}(\beta_1)\right]\frac{(\Omega_0 + l_1\omega_1)\tau}{1 + (\Omega_0 + l_1\omega_1)^2\tau^2} \qquad (8)$$

Слагаемое $A^{coh}$ описывает параметрическое усиление пробного поля благодаря когерентному взаимодействию полей накачки и пробы

$$A^{coh} = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} J_{l_1}(\beta_1)\left[J_{l_1-2m}(\beta_1) - J_{l_1+2m}(\beta_1)\right]\frac{(\Omega_0 + l_1\omega_1)\tau}{1 + (\Omega_0 + l_1\omega_1)^2\tau^2} \qquad (9)$$

а слагаемое $A^{incoh}$ описывает непараметрические эффекты:

$$A^{incoh} = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} J_{l_1}^2(\beta_1)\left[\frac{(\Omega_0 + l_1\omega_1 + \omega_2)\tau}{1+(\Omega_0 + l_1\omega_1 + \omega_2)^2\tau^2} - \frac{(\Omega_0 + l_1\omega_1 - \omega_2)\tau}{1+(\Omega_0 + l_1\omega - \omega_2)^2\tau^2}\right] \quad (10)$$

Важно заметить, что $A^{incoh}$ играет существенную роль в стабилизации нестабильностей волн пространственного заряда в СР и описывает поглощение излучения свободными электронами. В пределе слабых полей $A^{incoh}$ переходит в хорошо известную формулу Друде.

Рассмотрим далее случай нулевого постоянного поля $E_0 = 0$. В этом случае:

$$J^{coh} = \left[1-(-1)^{l}\right]\sum_{l_1=-\infty}^{\infty} J_{l_1}(\beta_1)J_{l_1-l}(\beta_1)\frac{l\omega\tau}{1+l^2\omega_1^2\tau^2} \quad (11)$$

Из формулы (11) следует, что $J^{coh} = 0$ для четных гармоник. Следовательно, генерация четных гармоник запрещена и ток в СР возникает только благодаря параметрическому и непараметрическому взаимодействию полей накачки и пробы. Усиление (поглощение) определяется конкуренцией $A^{coh}$ и $A^{incoh}$, которые имеют следующий вид при $E_0 = 0$:

$$A^{coh} = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} J_{l_1}(\beta_1)J_{l_1-2l}(\beta_1)\frac{l\omega_1\tau}{1+l_1^2\omega_1^2\tau^2} \quad (12)$$

$$A^{incoh} = \sum_{l_1=-\infty}^{\infty} J_{l_1}^2(\beta_1)\frac{(l_1\omega_1 + \omega_2)\tau}{1+(l_1\omega_1 + \omega_2)^2\tau^2} \quad (13)$$

Некогерентная и когерентная компоненты поглощения определяют линейный отклик системы на действие внешнего пробного поля. В виду этого сумма данных компонент непосредственно связана с дифференциальной проводимостью

$$\sigma(\omega_2) = \frac{qd}{2\hbar\omega_2}\left(A^{coh} - A^{incoh}\right) \quad (14)$$

Хорошо известно, что коэффициент поглощения пропорционален действительной части проводимости:

$$\alpha(\omega_2) = \frac{4\pi \operatorname{Re}\sigma(\omega_2)}{c\sqrt{\varepsilon}} \quad (15)$$

где $\varepsilon$ — действительная часть диэлектрической проницаемости; $c$ — скорость света.

Следовательно, сумма когерентной и некогерентной компонент тока связана коэффициентом поглощения следующим соотношением

$$\alpha(\omega_2) = \frac{\omega_p^2}{2\omega_2}\frac{\sqrt{\varepsilon}}{c}\left(A^{coh} + A^{incoh}\right) \quad (16)$$

где $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n_0 V_0 d/\varepsilon\hbar}$ — плазменная частота.

Напомним, что интенсивность света связана с коэффициентом поглощения следующей формулой:

$$I \quad (E_2)^2 e^{-\alpha L}, \quad (17)$$

где $E_2$ — пробное поле, $L$ — длина СР.

Из (17) видно, что при $\alpha < 0$ возникает усиление. Заметим, что из-за малости $L$ усиление также является слабым. Однако мы можем использовать резонатор, чтобы увеличить усиление. В этом случае волна много раз отразится и путь в (17) может быть большим. Это ведет к усилению гармоник. Детальный анализ этой схемы лежит за пределами цели данной работы.

**Усиление гармоник.** Рассмотрим более детально коэффициент поглощения. На рисунке (1) показана зависимость коэффициента поглощения от частоты поля накачки. Видно, что в довольно широком интервале частот поглощение отрицательно, а значит, мы имеем усиление излучения.

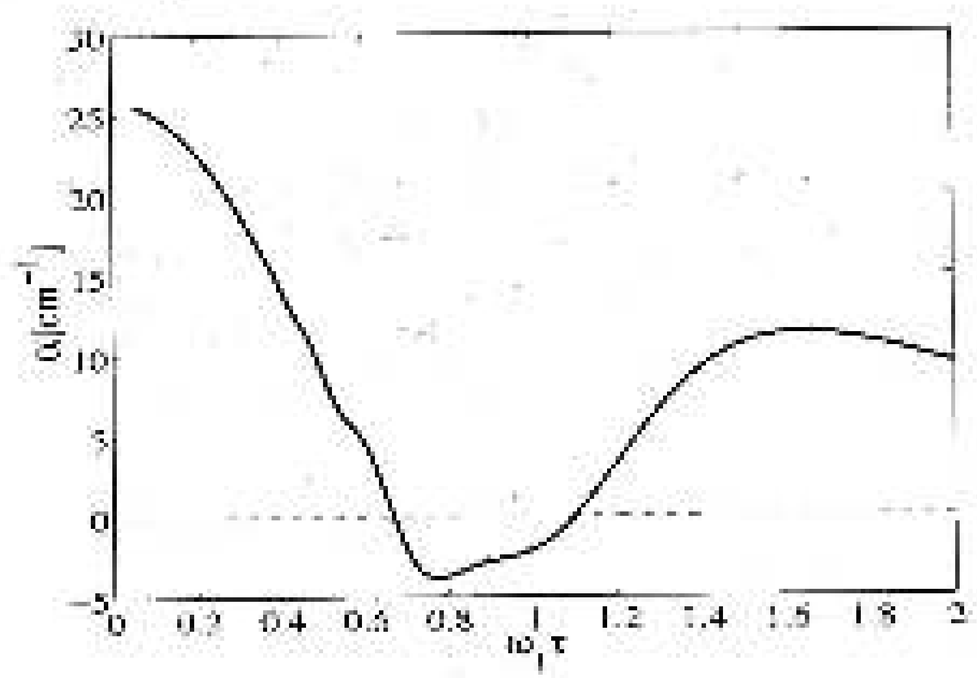



*Рисунок 1*

***Усиление 4-й гармоники***

Для вычисления коэффициента поглощения частоты мы рассмотрели $GaAs/AlAs$ СР с периодом $d$ = 6,2 нм и шириной минизоны $\Delta$ = 24,4 мэВ. Максимальная скорость $V_0$ = 1,5·107 см/с, концентрация электронов $n_0$ = 2·1016 см³. Заметим, что в малосигнальном приближении коэффициент поглощения для нечетных гармоник на порядок величины больше, чем для четных.

Выше уже было отмечено, что поглощение может разрушаться в области АОП благодаря малым флуктуациям постоянного тока. Игнатов и Романов показали [7], что если электроны находятся под действием поля $E(t) = E_0 + E_1(\cos\omega_1 t)$, то постоянная составляющая тока в случае $E_0 << E_1$ имеет вид:

$$R = J_{dc} = \Omega_1\tau\left[J_0^2(\beta_1) + 2\sum_{i=1}^{\infty}\frac{1-l_1^2\omega_1^2\tau^2}{\left(1+l_1^2\omega_1^2\tau^2\right)^2}\right] \qquad (18)$$

Из формулы (18) видно, что вблизи нулей функции Бесселя и, следовательно, постоянный ток может быть отрицательным. Первый нуль возникает в окрестности точки $\beta_1 = 2{,}41$. Следовательно, в этом случае возникает АОП, так как существует ток электронов в направлении противоположном приложенному полю. Что, в свою очередь, означает возникновение нестабильностей в СР. Заметим, что существование АОП связано с существованием отрицательной электронной массы в СР. Если мы вычислим среднюю энергию электрона в СР, то получим:

$$\langle\varepsilon(p)\rangle = \frac{\Delta}{2}\left[1 - J_0^2(\beta_1) + O\left(\frac{1}{\omega_1^2\tau^2}\right)\right] \to \frac{\Delta}{2} \qquad (19)$$

вблизи нулей функции Бесселя. В этом случае мы имеем «горячие» электроны, потому что электронное распределение сильно неравновесное и они не имеют времени, чтобы релаксировать вниз минизоны. Рассматривая флуктуацию энергии $\langle\varepsilon(p)\rangle + \delta\varepsilon$, мы получим для электронной массы $m(\langle\varepsilon(p)\rangle + \delta p) < 0$ при $J_0^2(\beta_1) \approx 0$. Следовательно, АОП обусловлена отрицательностью электронной массы. Физически это означает, что горячие электроны ведут к АОП и спонтанной генерации постоянного тока. В результате система является нестабильной к малым флуктуациям тока. Возможно, этим объясняется отрицательный результат в попытке наблюдать АОП в рамках минизонного транспортного режима.

Выше было отмечено, что благодаря нелинейному характеру минизонного транспорта возможно получить усиление гармоник поля накачки, если коэффициент поглощения пробного поля отрицателен. В [10] было показано, что если поле накачки квазистатическое, то не существует никаких нестабильностей, связанных с АОП. В случае же, если взаимодействие электронов с сигнальным полем динамическое, то регионы АОП могут разрушать усиление. Однако, замечательно, что регионы усиления шире, чем регионы АОП, и мы можем одновременно достичь усиления и избежать нестабильностей, связанных с АОП.

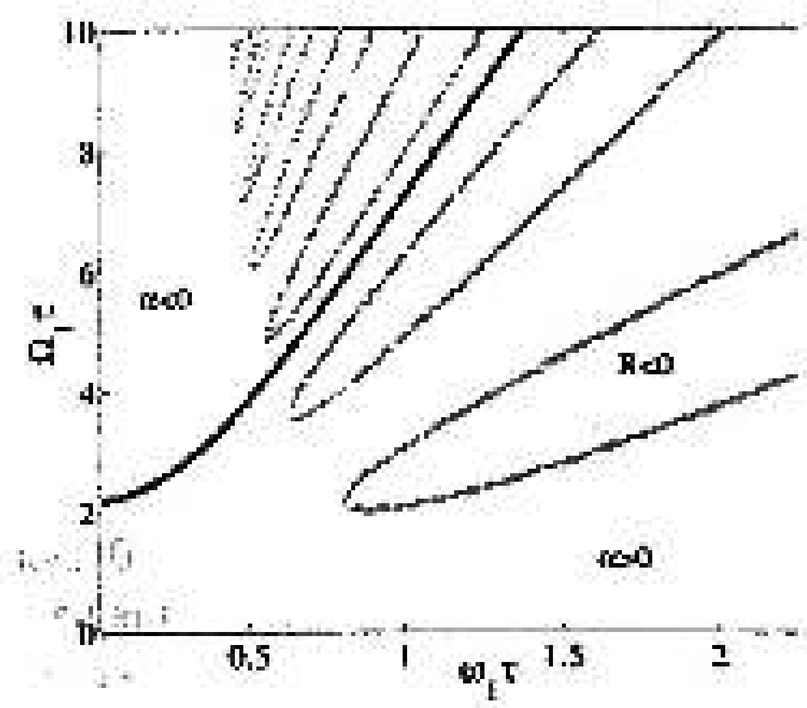



*Рисунок 2*
***Регионы АОП и усиление 3-й гармоники***

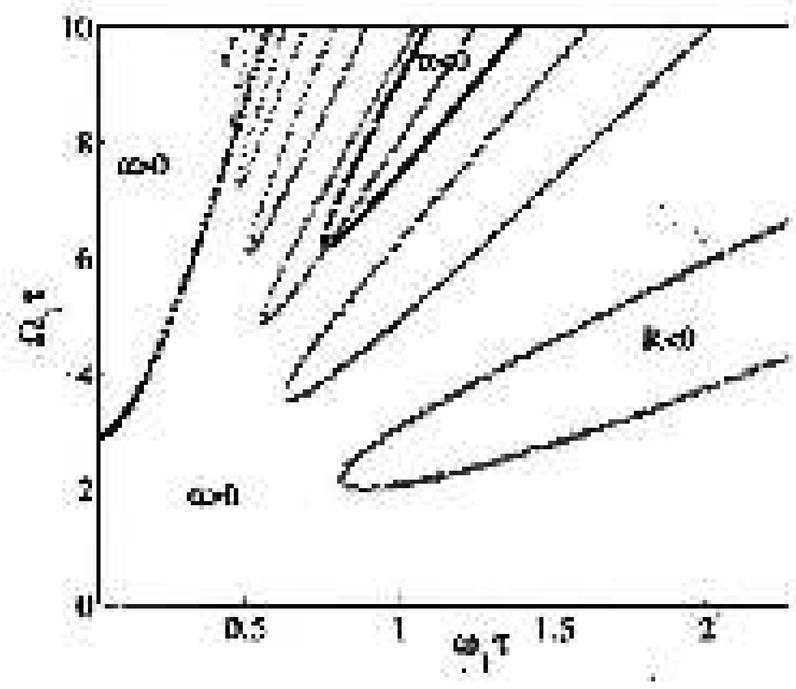



*Рисунок 3*
***Регионы АОП и усиление 5-й гармоники***

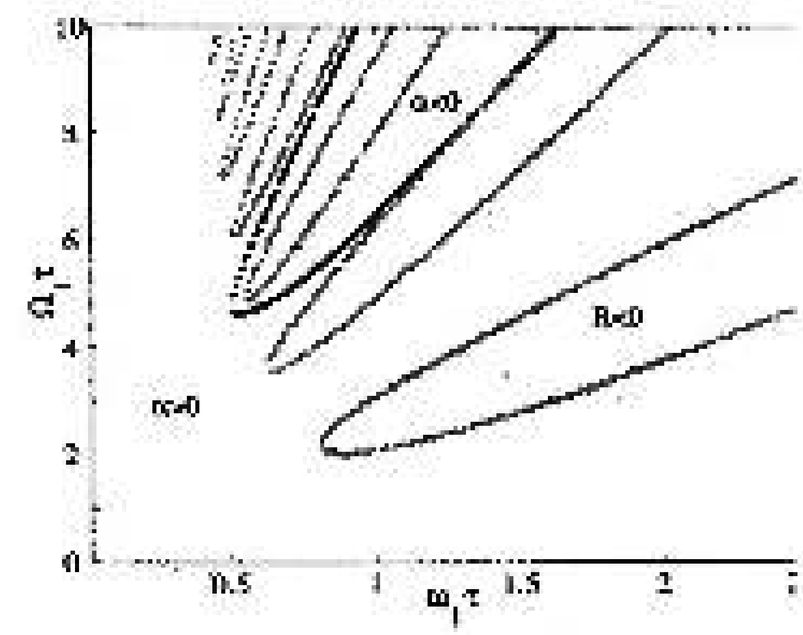



*Рисунок 4*
***Регионы АОП и усиление 4-й гармоники***

На рис. 3 и 4 показано сравнение областей усиления нечетных гармоник и регионов АОП. Регионы с $\alpha < 0$ соответствуют усилению $n$-й. Регионы, где $R < 0$ соответствуют АОП. Заметим, что регионы усиления уменьшаются с ростом номера гармоники. Видно, что в квазистатическом пределе не существует никаких нестабильностей.

Для четных гармоник хорошо известно, что их генерация запрещена благодаря симметрии системы, однако четные гармоники могут возникать благодаря спонтанным произвольно малым флуктуациям внутреннего поля. Это ведет, в свою очередь, к возникновению внутри СР малого постоянного поля, которое разбивает симметрию системы и разрешает генерацию четных гармоник. В этом случае следует считать, что пробное поле является флуктуацией внутреннего поля и, если мы облучаем СР только полем накачки, мы должны на выходе получить малый сигнал четных гармоник. Чтобы определить усиление, мы должны измерить четные гармоники в режиме АОП вблизи границы усиления и затем измерить их в регионе усиления при слегка сдвинутой амплитуде накачки. Разница между этими двумя измерениями даст коэффициент усиления.

Важно отметить, что усиление четных гармоник является одним из видов параметрического резонанса [11]. Заметим, что параметрический резонанс является эффектом, связанным с нестабильностью резонансной системы. Достаточно бесконечно малого возмущения, чтобы вызвать резонанс. Параметрический резонанс в нашем случае обусловлен периодической зависимостью электронной массы от энергии. Регионы усиления четвертой гармоники показаны на рис. 4. Заметим, что ни при каких условиях невозможно усиление второй гармоники.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Игнатов А. А., Шашкин В. И.** ЖЭТФ 93, 935 (1987).
2. **Ктиторов С. А., Симин Г. С., Синдаловский В. Я.** ФТТ 13, 2230 (1972).
3. **Павлович В. В.** ФТТ 19, 97 (1977).
4. **Esaki L., Tsu R.** IBM J. Res. Dev. 14, 61 (1970).
5. **Ferguson R., Zhang X. C.** Nature Materials 1, 26 (2002).
6. **Hayashi C.** Nonlinear oscillations in physical systems. (New York: McGraw-hill book company). 1964.
7. **Ignatov A. A., Romanov Yu. A.** Phys. Stat. Sol. (b) 73, 327 (1976).
8. **Platero G., Aguado R.** Phys. Rep. 395, 1 (2004).
9. **Renk K. F., Stahl B. I., Rogl A., Janzen T., Pavel'ev D. G., Koshurinov Yu. I., Ustinov V., Zhukov A.** Phys. Rev. Lett. 95, 126801 (2005).
10. **Alekseev K. N., Gorkunov M. V., Demarina N. V., Hyart T., Alexeeva N. V., Shorokhov A. V.** Europhys. Lett. 73, 934 (2006) к cond-matt/0601066.
11. **Wacker A.** Semiconductor Superlattices: A model system for nonlinear transport / A. Wacker // Phys. Rep. 2002. Vol. 357. P. 1.


*Поступила 14.03.07.*

# ОКСИДЫ НА ОСНОВЕ ЩЗМ И РЗЭ ДЛЯ СВЕТОТЕХНИКИ И ЭЛЕКТРОНИКИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**Т. М. Зорина**,
**К. Н. Нищев**, кандидат физико-математических наук

Одной из актуальных задач физического материаловедения является создание новых материалов для конструкционных элементов источников света (ИС). Оптимальный выбор конструкционных материалов в конечном счете определяет срок службы ИС. Практика показывает, что срок службы газоразрядных ИС в основном определяется долговечностью катодного узла. Основными направлениями работ, целью которых является увеличение срока службы катодов, традиционно являются: 1) поиск оптимальной геометрии катодов; 2) разработка оптимальных химических составов эмиссионных материалов (введение добавок MgO, $ZrO_2$ или цирконата магния в состав тройного оксида, применение в качестве эмиттеров оксидов РЗЭ или их механических смесей [4]).

Ранее было установлено, что в системах оксид бария — оксид РЗЭ существуют соединения составов $Ba_3Ln_4O_9$ и $BaLn_2O_4$ с высокими температурами конгруэнтного плавления. Рассматривалась возможность использования этих соединений в качестве термоэмиттеров [9; 10; 14]. В [15] изучались эмиссионные свойства соединений $Ba_3Ln_2O_6$, полученных методом твердофазного спекания. При этом было показано, что данные соединения обладают рядом преимуществ по сравнению с тройным оксидом BaO:SrO:CaO, традиционно применяющимся в качестве термоэмиссионного материала. Такими преимуществами являются: более высокая термостойкость, низкая скорость испарения BaO. Основным недостатком данных соединений как основы термоэмиттеров является их высокая работа выхода (3 — 4 эВ).

Термоэмиссионные свойства вышеназванных соединений могут быть улучшены путем оптимизации методики синтеза. В качестве более совершенной методики синтеза соединений $Ba_3Ln_4O_9$ нами был применен метод химического соосаждения. Основным преимуществом данного метода синтеза является возможность получения материалов с более высокой степенью однородности состава, которая достигается за счет перемешивания компонентов на атомно-молекулярном уровне [1; 2; 13]. Разработанная нами технология синтеза высокотемпературных керамик для катодных покрытий составов $Ba_3Ln_4O_9$ и $(BaSrCa)_3Ln_4O_9$ заключалась в следующем [3; 5; 6]. Смесь водных растворов хлоридов солей осаждаемых металлов и двукратный избыток осадителя (для получения $Ba_3Ln_4O_9$ осадителем является 0,3 М водный раствор $(NH_4)_2C_2O_4$ $(BaSrCa)_3Ln_4O_9$ 2,5 М раствор $(NH_4)_2CO_3$) одновременно по каплям с определенной скоростью поступают в реакционный сосуд. В этом случае pH реакционной смеси остается постоянным в процессе осаждения, ведущемся при постоянном перемешивании. Образовавшийся осадок малорастворимых соединений ЩЗМ и РЗЭ (карбона-

© Т. М. Зорина, К. Н. Нищев, 2007

тов или оксалатов) отфильтровывается, промывается на фильтре холодной дистиллированной водой, ацетоном, высушивается на воздухе, измельчается, компактируется и подвергается обжигу на воздухе при температуре 1 200° С в течение 2 ч. Затем продукт обжига измельчается, из порошка прессуются неплотные компакты, которые помещаются в молибденовые ампулы с завинчивающейся крышкой в засыпку из соответствующего оксида РЗЭ. Окончательный синтез эмиссионного материала осуществляется в вакууме при температуре 1 450 — 1 500 °С в течение 20 мин. Постоянство значения pH в процессе осаждения, кальцинирование полученных осадков из компактов, а не из порошка, применение засыпки и герметичных ампул позволяют сохранить стехиометрию оксидных соединений. Стехиометрия может быть нарушена вследствие того, что часть ионов ЩЗМ не осаждается при изменении pH, а также из-за высокой летучести оксидов ЩЗМ (особенно BaO) в процессе термообработки продукта совместного осаждения. Важно отметить, что метод химического соосаждения, в отличие от традиционной методики твердофазного спекания, позволяет получать керамики с хорошо воспроизводимыми свойствами. Данный факт иллюстрируется рис. 1, где представлены температурные зависимости удельного сопротивления керамик составов $Ba_3Yb_4O_9$ и $Ba_3Dy_4O_9$, полученных соосаждением в разные годы. Из рис. 1 видно, что данные керамические образцы имели практически одинаковые значения удельного электрического сопротивления, тогда как проводимость керамических образцов оксидов РЗЭ, полученных твердофазным спеканием, может отличаться на порядки [1].

Синтезированные методом совместного осаждения соединения $Ba_3Ln_4O_9$ (Ln = Y, Sc, Dy, Yb) [3] нами идентифицировались методами рентгеновской порошковой дифрактометрии, петрографии и химического анализа. Их теплофизические и эмиссионные свойства исследовались в соответствии с комплексной методикой оценки параметров катодов газоразрядных ИС низкого давления [12] в лампах низкого давления мощностью 40 Вт (ЛБ — 40), изготовленных в лабораторных условиях. В соответствии с этой методикой измерялись: величина тока термоэмиссии ($I_m$), температура катодного пятна ($T_m$). Скорость расходования эмиссионного материала оценивалась по интенсивности излучения спектральной линии бария (IBa) (Ba = = 455, 4 нм), величина катодного падения потенциала ($U_к$), характеризующего стойкость к ионной бомбардировке, — по интенсивности линии Ar (Ar = 420 нм). Средние значения теплофизических и электрических характеристик экспериментальных ламп приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

| Состав эмиттера | $I_m$, А | | $T_m$, К | | $I_{Ba}$, отн. ед. | $I_{Ar}$, отн. ед. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $I_m$ | $\Delta I_m$ | $T_m$ | $\Delta T_m$ | | |
| $Ba_3Y_4O_9$ | 0,020 | 0,003 | 1 330 | 20 | 26 | 32 |
| $Ba_3Dy_4O_9$ | 0,019 | 0,004 | 1 360 | 28 | 28 | 32 |
| $Ba_3Yb_4O_9$ | 0,030 | 0,006 | 1 320 | 20 | 19 | 17 |
| $Ba_3Sc_4O_9$ | 0,037 | 0,003 | 1 310 | 30 | 27 | 13 |
| $BaO{\cdot}SrO{\cdot}CaO + 5\ \%\ ZrO_2$ | 0,095 | 0,005 | 1 270 | 15 | 46 | 33 |

Из данных табл. 1 следует, что по току термоэмиссии соединения $Ba_3Ln_4O_9$ уступают тройному оксиду, однако по термостойкости они значительно его превосходят. Меньшая величина $U_к$ свидетельствует о большей стойкости соединений $Ba_3Ln_4O_9$ к ионной бомбардировке. Из этого факта можно сделать вывод о том, что эмиттеры на базе данных соединений могут быть более долговечными.

Преследуя цель совместить хорошие эмиссионные свойства тройного оксида с высокой термостойкостью оксидов РЗЭ, мы синтезировали сложные керамики $(BaSrCa)_3Ln_4O_9$, где Ln = Y, Sc, Dy, Yb [5]. Для исследования термоэмиссионных свойств полученных соединений в виде покрытий на вольфрамовом носителе измерялась их работа выхода. Результаты этих измерений приведены в табл. 2.

*Таблица 2*

***Температурная зависимость работы выхода электрона из соединений $(BaSrCa)_3Ln_4O_9$***

| Соединение | Температурный интервал, °С | $\varphi(T)$, эВ |
|---|---|---|
| $(BaSrCa)_3Y_4O_9$ | 1 180 — 1 500 | $\varphi = 2{,}6 + 1{,}6\cdot10^{-3}\,T$ |
| $(BaSrCa)_3Dy_4O_9$ | 1 150 — 1 550 | $\varphi = 2{,}05 + 1{,}4\cdot10^{-3}\,T$ |
| $(BaSrCa)_3Yb_4O_9$ | 1 150 — 1 500;<br>500 — 1 700 | $\varphi = 2{,}6 + 4\cdot10^{-4}\,T$<br>$\varphi = 2{,}6 + 1{,}6\cdot10^{-3}\,T$ |
| $(BaSrCa)_3Sc_4O_9$ | 1 250 — 1 550;<br>550 — 1 700 | $\varphi = 2{,}5 + 4\cdot10^{-4}\,T$<br>$\varphi = 2{,}5 + 1{,}6\cdot10^{-3}\,T$ |

При исследовании температурной зависимости удельного электрического сопротивления соединений $Ba_3Ln_4O_9$ и $(BaSrCa)_3Ln_4O_9$ нами было обнаружено, что данные соединения обладают отрицательным температурным коэффициентом удельного электрического сопротивления, т. е. являются полупроводниками. Следовательно, при использовании этих материалов в качестве эмиттеров отпадает необходимость процесса активирования катода, при котором диэлектрик, каковым является оксид (BaO·SrO·CaO), переводится в состояние полупроводника.

В табл. 3 приведены данные измерения эмиссионных параметров $(BaSrCa)_3Ln_4O_9$.

300 К — 1 000 К на установке с чувствительностью $2 \times 10^{-5}$ см$^3$/г. На данной установке нами были изучены температурные зависимости статической магнитной восприимчивости исследуемых соединений. При этом было доказано, что:

1) соединения $Ba_3Yb_4O_9$ и $(BaCaSr)_3Yb_4O_9$ в интервале температур 300 К $\leq T \leq$ 1 000 К являются парамагнитными, причем температурная зависимость их магнитной восприимчивости хорошо описывается законом Кюри. Замещение части ионов Ba ионами Ca и Sr не приводит к заметному изменению магнитного состояния ионов $Yb^{3+}$ в данной системе;

2) замещение двух третей ионов Ba ионами Ca и Sr в системе $Ba_3Dy_4O_9$ приводит к возрастанию парамагнитной восприимчивости соединения примерно на 20 %, что может быть объяснено возрастанием температурно-независимого парамагнетизма Ван — Флека ионов Dy. Вместе с тем изменяется характер температурной зависимости магнитной восприимчивости соединения. Зависимость $\chi(T)$ соединения $Ba_3Dy_4O_9$ описывается законами Кюри — Вейса с константой $\Theta = 55 \pm 5$ К. Аналогичная зависимость для соединения $(BaCaSr)_3Dy_4O_9$

*Таблица 3*

***Данные измерения эмиссионных параметров $(BaSrCa)_3Ln_4O_9$***

| Состав материала | $I_H$, А | $T_{ка}$, К | $I_{ка}$ отн. ед. | $I_{ан}$ отн. ед. |
|---|---|---|---|---|
| $(BaSrCa)_3Y_4O_9$ | 0,08 | 1 300 | 30 | 40 |
| $(BaSrCa)_3Dy_4O_9$ | 0,065 | 1 320 | 55 | 48 |
| $(BaSrCa)_3Yb_4O_9$ | 0,090 | 1 220 | 50 | 50 |
| $(BaSrCa)_3Sc_4O_9$ | 0,090 | 1 220 | 50 | 40 |

Из данных табл. 3 следует, что соединения $(BaSrCa)_3Ln_4O_9$ уступают тройному оксиду, но превосходят его по термической стойкости.

Поскольку в состав данных соединений входят магнитноактивные ионы, важная информация об их состоянии может быть получена путем исследования магнитных свойств синтезированных материалов. Исследования статических магнитных свойств полученных соединений нами проводились методами Фарадея и Торпа — Сенфтла в интервале температур

описывается законом Кюри. Полученные результаты указывают на переход магнитоактивных ионов Dy при синтезе $(BaCaSr)_3Dy_3O_8$ в состояние изолированных парамагнитных ионов.

3) при исследовании $(BaCaSr)_8Sc_4O_8$ обнаружены две фазы соединений с кардинально различными магнитными свойствами: фаза 1 содержится в основном в образцах серии А (светлых) и характеризуются значительным температурно-независимым парамагнетизмом Ван — Флека; фаза 2 содержится в основном в образцах серий В (желтые) и С (темно-серые) и является диамагнитной. Незначительное увеличение диамагнетизма образцов серий В и С с увеличением температуры связывается с уменьшением парамагнетизма нестехиометрического $Sc^0$ или $Sc^{2+}$ в этих образцах.

Описанная выше методика химического соосаждения была применена нами и для синтеза керамики $YBa_2CuO_{7-\delta}$, обладающей свойством высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП-керамики) [5]. При синтезе ВТСП-керамик смесь водных растворов хлоридов иттрия, бария, меди, взятых в соотношении, соответствующем стехиометрии соединения, по каплям при непрерывном перемешивании прибавлялась к осадительно-водному раствору $(NH_4)_2C_2O_4$, взятому в двойном избытке. В конце осаждения добавлялось 100 мл насыщенного раствора $H_2C_2O_4$ и перемешивание реакционной смеси продолжалось в течение 2 ч. Выпавший осадок отделялся от маточного раствора фильтрованием, осадок промывался на фильтре 1 % раствором щавелевой кислоты, высушивался на воздухе. Полученный светло-голубой осадок измельчался и кальцинировался на воздухе при 890 — 920° С в течение 60 — 90 мин. Полученный осадок представлял собой чрезвычайно гомогенную систему, при термолизе которой образование соединения происходило из твердого раствора оксалатов, минуя стадию образования отдельных оксидов, что было нами установлено по результатам дифференциального термического анализа (ДТА).

В процессе синтеза нами не наблюдалось диссоциации индивидуального оксида меди и значительной потери кислорода, что позволяло производить синтез в атмосфере, не обогащенной кислородом. При этом содержание кислорода в конечном продукте находилось на уровне, обеспечивающем сверхпроводящие свойства некоторых керамических образцов вплоть до 124 К. По данным ДТА установлено, что на воздухе соединение $YBa_2Cu_3O_7$ образуется при 900° С (четкий экзоэффект). Керамические образцы получаются спеканием на воздухе плотных компактов продукта кальцинирования при 920 — 940° С в течение 20 мин.

Метод соосаждения позволяет точно варьировать состав и получать материал с заданными свойствами. Связь «состав—структура—свойство» четко проявляется при синтезе керамик $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с различным содержанием Y. Для исследования сверхпроводящих свойств полученных керамик нами проводились магнитные и резистивные измерения.

Резистивные измерения осуществлялись по стандартной четырехзондовой методике с использованием индиевых электродов. В качестве измеряемого параметра, характеризующего температурную зависимость электрического сопротивления керамик, была выбрана относительная величина $r(T) = R(T) / R(T_0)$, где $R(T_0)$ — электрическое сопротивление образца при $T = 273$ К.

Многочисленными экспериментами установлено, что по характеру зависимости $r(T)$ при $T > T_c$, где 84 К $\leq T_c \leq$ 93 К, образцы, синтезированные в весьма близких условиях, в зависимости от относительного содержания иттрия могут быть разделены на три группы:

1) группу А составляют образцы с типично металлическим характером зависимости $r(T)$ при $T > T_c$ (рис. 1). Содержание Y в этих образцах 1,00—1,03 — Y 1,00-1,03 $Ba_2Cu_3O_{6,5+\delta}$;

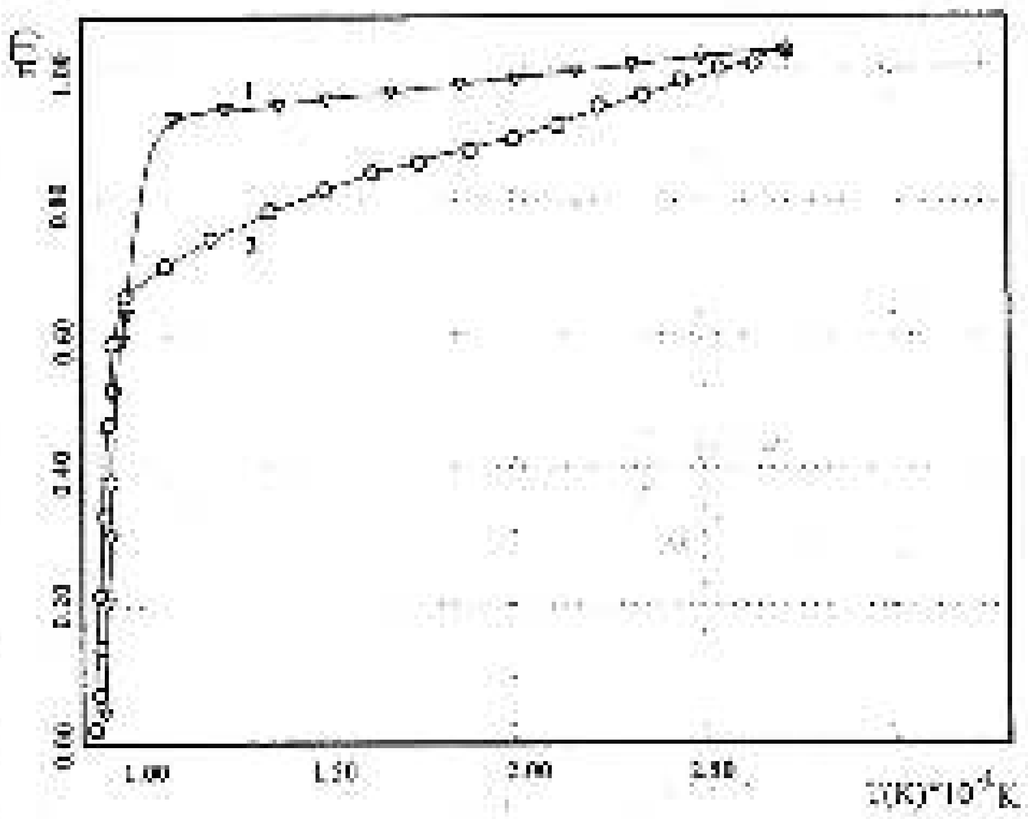



*Рисунок 1*

***Зависимость электрического сопротивления ВТСП группы А от температуры (1 — образец № 4, 2 — образец № 2)***

2) к группе В могут быть отнесены образцы, обнаруживающие при $T > T_c$ зависимость $r(T)$, свойственную полупроводниковым материалам (рис. 2). Содержание Y в образцах этой серии составляло 1,14—1,18 ч-атом ($Y_{1,14-1,18}Ba_2Cu_3O_{6,5+\delta}$).

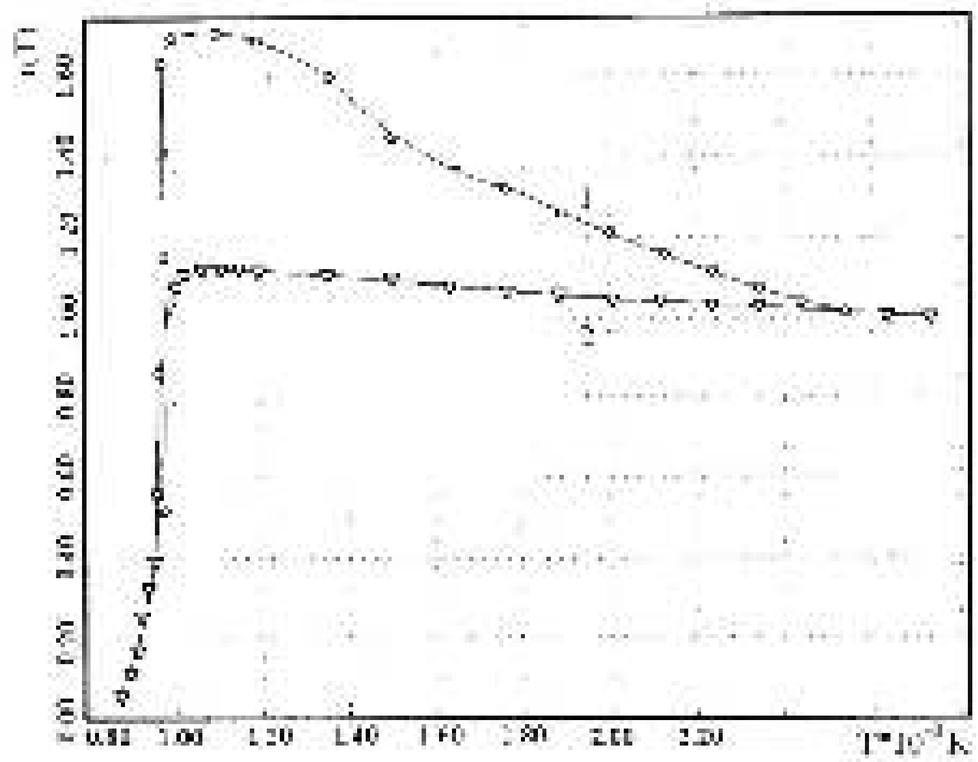


*Рисунок 2*
***Зависимость электрического сопротивления ВТСП группы В от температуры (1 — образец № 7, 2 — образец № 8)***

Остальные образцы составляли условную группу С, характерным для которой является наличие практически нулевого (в пределах чувствительности наших измерений) температурного коэффициента электросопротивления (ТКЭ) при $T > T_c$ (рис. 3). Состав образцов этой серии соответствовал формуле $Y_{1,05-1,14}Ba_2Cu_3O_{6,5+\delta}$.

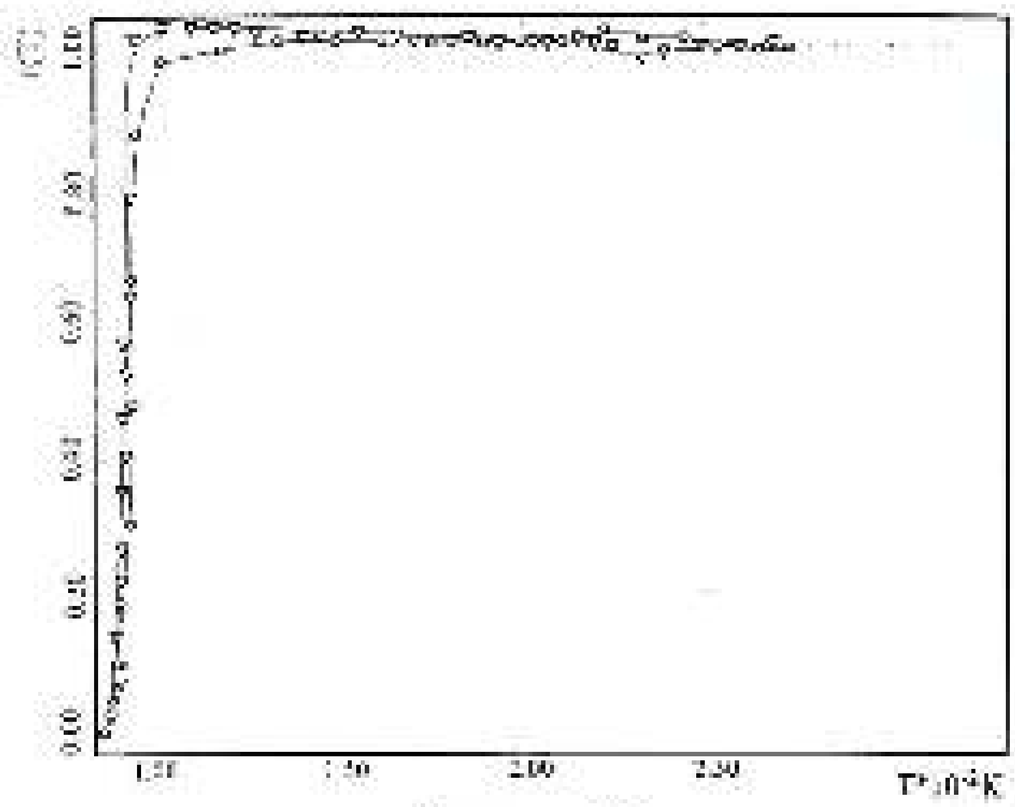


*Рисунок 3*
***Зависимость электрического сопротивления ВТСП группы С от температуры (о — образец № 1, Δ — образец № 6)***

Возможность получения вышеназванным методом керамики, одновременно обладающей свойствами высокотемпературного сверхпроводника и практически нулевым ТКЭ при $T > T_c$, несомненно, представляет практический интерес.

Рентгенографически установлено, что, несмотря на существенно различные электрические свойства исследуемых образцов, все они при комнатной температуре находились в орторомбической фазе.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Байкевич В. М.** Получение и основные свойства высокотемпературных проводящих материалов на основе хромитов La и Y / В. М. Байкевич, Р. Я. Попильский, М. А. Андрианов, Е. Д. Резникова, А. В. Сасиновский // Труды Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева. 1982. Вып. 123. С. 15.

2. **Глушкова В. Б.** Совместно осажденные соединения бария и титана и образование из них титанатов бария / В. Б. Глушкова, Т. В. Лимарь // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1976. Т. 12, № 6. С. 1068.

3. **Дубок В. А.** Материал для эмиссионного покрытия катодов газоразрядных источников света низкого давления / В. А. Дубок, Т. М. Зорина, В. С. Пронькина, Е. В. Конаков, В. И. Королев // АС СССР. № 930424. Бюл. № 19. 1982 (ДСП).

4. **Емельянов Н. И.** О прижигании окислов редкоземельных элементов в катодах ламп высокого давления / Н. И. Емельянов, Ю. А. Корочков, В. Н. Рудов // Светотехника. 1973. № 1. С. 14 — 16.

5. **Зорина Т. М.** Материал для эмиссионного покрытия катодов / Т. М. Зорина, В. Б. Грицкевич, А. П. Соловьев, В. С. Пронькин, Е. В. Конаков, В. И. Королев // АС СССР №1274524. 1985 (в открытой печати не публиковалось).

6. **Зорина Т. М.** Способ получения керамического материала / Т. М. Зорина, В. А. Дубок, В. Б. Грицкевич, А. П. Соловьев, В. С. Пронькин // АС СССР. № 1533266. 1989.

7. **Зорина Т. М.** Способ получения высокотемпературного сверхпроводника $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / Т. М. Зорина, К. Н. Нищев, В. Б. Грицкевич [и др.] // АС СССР №1628743. 1990.

8. **Зорина Т. М.** Высокотемпературный сверхпроводящий материал / Т. М. Зорина, К. Н. Нищев, В. М. Кяшкин [и др.] // Патент РФ на изобретение. № 2137235. 1999.

9. **Лопато Л. М.** Физико-химическое взаимодействие окислов диспрозия, иттрия и иттербия с окисью бария / Л. М. Лопато, И. М. Майстер, А. Н. Шевченко // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1972. Т. 8, № 5. С. 861 — 864.

10. **Майстер И. М.** Некоторые физико-химические свойства соединений, образованных окислами редкоземельных элементов и бария / И. М. Майстер, Л. М. Лопато // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1973. Т. 9, № 1. С. 64 — 47.

11. Новые материалы из оксидов и фторсиликатов / под ред. С. Г. Тресвятского. Киев: Наукова думка. С. 6.

12. **Охонская Е. В.** Комплексная методика оценки параметров катодов газоразрядных ламп низкого давления / Е. В. Охонская, Г. Н. Рохмин, С. П. Репенов // Светотехника. 1973. № 13. С. 1 — 4.

13. **Сыч А. М.** Синтез и ИК-спектры титанониобатов гадолиния, тербия, диспрозия / А. М. Сыч, В. Г. Кленус // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1974. Т. 10, № 4. С. 634.

14. **Тресвятский С. Г.** Диаграммы состояния систем $Y_2O_3$–SrO и $Yb_2O_3$–SrO / С. Г. Тресвятский, Л. М. Лопато, А. Е. Кущевский, А. В. Шевченко // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 10. С. 1808 — 1811.

15. **Юдинская Н. В.** Синтез и исследование термической устойчивости и эмиссионной способности скандатов бария / Н. В. Юдинская, М. В. Парохова, Л. Н. Лыкова, Б. А. Левитский // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1975. № 10. С. 1805 — 1808.

*Поступила 14.03.07.*

# МОДЕЛИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СТЕКЛА $Ni_{85}Zr_{15}$ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

**Т.Н. Мунищина**, кандидат физико-математических наук

Аморфные материалы по своему строению представляют собой неупорядоченные системы. К настоящему времени установлено существование микронеоднородностей (кластеров) во многих аморфных материалах. Такие данные получены для аморфных сплавов Ni-Zr различными экспериментальными методами: нейтронографическим [6; 7], рентгеновской дифракцией [10], методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [5]. Кроме того, применялись методы компьютерного моделирования по исследованию атомной структуры Ni-Zr сплавов [4]. Последний метод является наиболее информативным при исследовании мелкомасштабных неоднородностей (0,1—0,3 нм), наблюдающихся в аморфных материалах.

В данной работе приведены результаты исследования атомной структуры модельного бинарного аморфного сплава $Ni_{85}Zr_{15}$. Выявлены характерные «некристаллические» элементы структуры металлического стекла, играющие определенную роль в стабилизации аморфного состояния, а также проанализирована связь структуры и физических свойств этого сплава на микроуровне.

Методика исследования структурных образований большого масштаба в аморфных материалах с помощью взаимного расположения простейших атомных конфигураций подробно изложена в работе [9]. Там же обоснован выбор тетраэдрической упаковки в качестве простейшего элементарного образования для изучения однокомпонентных аморфных материалов. При этом два тетраэдра оказываются объединенными в кластер при наличии у них общей грани. В структурах однокомпонентных кристаллов присутствуют только одиночные тетраэдры (ГЦК) и их пары (ГПУ), поэтому кластеры из трех и более тетраэдров являются существенно некристаллическими образованиями, характерная черта которых — наличие осей симметрии несовместных с кристаллическим порядком. В слу-

© Т. Н. Мунищина, 2007

чае аморфного сплава $Ni_{85}Zr_{15}$ область стеклообразования включает в себя упорядоченную фазу $Ni_5Zr$, которая характеризуется тетраэдрическими плотноупакованными структурами Франка—Каспера, что позволяет проводить исследования бинарного аморфного сплава также с помощью тетраэдрической упаковки.

Выделение кластеров осуществлялось с помощью процедуры Делоне, позволяющей разбить всю систему на так называемые симплексы Делоне (СД) — четверки атомов, каждый из которых является ближайшим соседом трех других.

В данной работе из всех симплексов Делоне выделялись правильные тетраэдры. При этом использовался критерий тетраэдричности симплекса Делоне, предложенный в работе [8]:

$$T = \sum_{i>j} (l_i - l_j)^2 / 15 l_{CP}^2 < 0.01. \qquad (1)$$

где $l_i$ — длина ребра симплекса, $l_{CP}$ — средняя длина ребра рассматриваемого симплекса, $i, j$ — $\in 1 \pm 6$. Идеальному тетраэдру соответствует величина $T$, равная нулю. Анализ результатов распределения симлексов Делоне по тетраэдричности для модельного бинарного стекла $Ni_{85}Zr_{15}$ показал, что тетраэдрические СД объединены в один класс при $T < 0{,}01$.

Для выявления корреляции между локальными геометрическими и физическими характеристиками введена геометрическая величина, названная мерой икосаэдричности $I_i$, значение которой определяет, в построении скольких тетраэдрических СД участвует данный атом. Например, если ни один симплекс Делоне, в который входит атом $i$, не удовлетворяет критерию (1), то $I_i = 0$, а если атом находится в центре слабо искаженного икосаэдра, то $I_i = 20$. При этом из рассмотрения исключались одиночные тетраэдры и их пары, характерные для кристаллических структур, и учитывались лишь кластеры из трех и более тетраэдров, которые в дальнейшем называются некристаллическими. Такие кластеры из трех и более тетраэдров были обнаружены при структурном анализе модельной жидкости [1].

Исследуемое модельное стекло $Ni_{85}Zr_{15}$ получено методом молекулярной динамики с использованием многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия. Процессы плавления и аморфизации модельного сплава осуществлены для системы из 864 частиц (735 атомов никеля и 129 атомов циркония) [9].

Полученная в результате закалки из расплава атомная конфигурация состоит из атомов двух сортов, имеющих разные атомные радиусы ($2r_{Ni} = 0{,}25$ нм, $2r_{Zr} = 0{,}32$ нм). В общем случае атомы могут образовывать симплексы Делоне пяти типов Ni–Ni–Ni–Ni, Ni–Ni–Ni–Zr, Ni–Ni–Zr–Zr, Ni–Zr–Zr–Zr и Zr–Zr–Zr–Zr. В исследуемом металлическом стекле наблюдаются симплексы только первых двух типов в соотношении 1 : 1,5. Отдельно взятый симплекс Ni–Ni–Ni–Ni представляет собой идеальный тетраэдр, а Ni–Ni–Ni–Zr — искаженный тетраэдр. Для анализа слабо искаженных СД был выбран критерий $T \leq 0{,}01$ (1). В пользу такого критерия говорит сравнение результатов для однокомпонентной и двухкомпонентной структур, а также схожесть распределений по тетраэдричности для Ni–Ni–Ni–Ni и Ni–Ni–Ni–Zr симплексов.

Выделив подмножество тетраэдрических СД, проанализируем их взаимное расположение. Как и в модельном аморфном никеле [9], в сплаве $Ni_{85}Zr_{15}$ тетраэдрические СД объединяются в кластеры. Всего в структуре сплава выявлены 5 182 симплекса Делоне: из них 1 316, или 33 % — тетраэдрических, т. е. удовлетворяющих критерию $T \leq 0{,}01$. В кластеры входит 1109 СД, или 84 %, т. е. подавляющее большинство. Остальные 107 СД изолированы или объединены в пары. Характерными элементами таких кластеров являются кольца из пяти симплексов Делоне и цепочки тетраэдров, т. е. те же элементы, что и в однокомпонентной структуре стекла. Число СД, входящих в кольца, составляет 61 %, а в цепочки — 32 % от тетраэдрических СД. Около 7 % симплексов нельзя отнести ни к кольцам, ни к цепочкам. Такие симплексы Делоне назвали отростками. Атомная конфигурация максимального кластера, обнаруженного в структуре модельного аморфного сплава, как и для аморфного никеля, представляет собой объемное образование.

По химическому составу тетраэдрические симплексы Делоне в кластерах распределены следующим образом: 439 СД, или 40 %—Ni–Ni–Ni–Ni, 670 СД или 60 % — типа Ni–Ni–Ni–Zr. Доля СД типа Ni–Ni–Ni–Zr среди СД, входящих в кольца, равна 55 %, в цепи — 71 %, в отростке — 65 %. Таким образом, смешанные симплексы Делоне предпочтительно образуют цепочечные структуры, а СД из атомов никеля — кольцевые. Около 70 % симплексов Де-

лоне типа Ni–Ni–Ni–Ni и Ni–Ni–Ni–Zr входят в состав колец. Для однокомпонентного стекла доля таких СД не превышает 53 % [2]. Это свидетельствует о том, что атомы циркония способствуют образованию никелевых кластеров с икосаэдрической координацией.

Для атомов модельного бинарного металлического стекла были определены локальный объем и энергия. Результаты расчетов приведены на рис. 1. Сравнивая распределения атомных объемов для никеля и циркония, можно заметить, что дисперсия атомных объемов для циркония вдвое меньше. Распределение энергий атомов отличается большой дисперсией. Это характерно и для чисто никелевого стекла [2]. Цирконий приводит к дополнительному уширению за счет отличия в энергии связи (энергии связи никеля и циркония соответственно равны 4,45 и 6,18 эв).

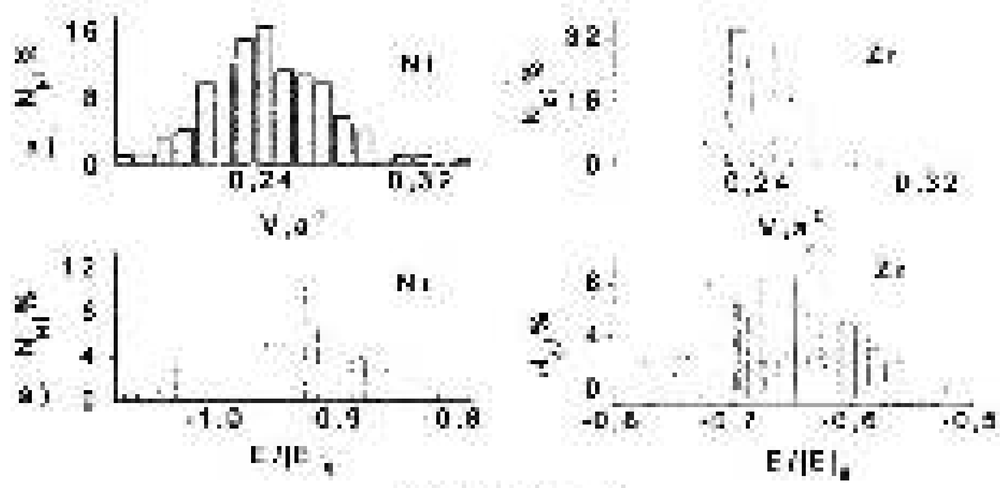



*Рисунок 1*

***Распределение парциальных атомных объемов (а) и энергий (б) в модельном металлическом стекле $Ni_{85}Zr_{15}$, полученном при скорости закалки $v_i = 10^{13}$ К/с. Приведены математическое ожидание MX и дисперсия D: а – MX = 0,22; D = 7,2 (для Ni); MX = 0,25; D = 3,4 (для Zr); б – MX = –0,94; D = 27,6 (для Ni); MX = –0,66; D = 30,4 (для Zr)***

Связь между физическими и геометрическими характеристиками определяли используя понятие о мере икосаэдричности $I$, которая определяет, в построении какого числа тетраэдрических СД принимает участие данный атом. Напомним, что атомы с $I = 0$ заведомо не входят ни в один из тетраэдрических кластеров. При $I = 1$ или $I = 2$ атом может входить как в кластер, так и в прослойку. Значение $I \geq 3$ указывает на принадлежность атома кластеру. Чем больше $I$, тем ближе атомные окружения к икосаэдру, и при $I = 20$ атом находится в центре икосаэдра. Как и для никелевого стекла [10], для сплава проводили усреднение атомных объемов и энергий по атомам с одинаковой мерой икосаэдричности. На рис. 2 приведена гисто-грамма распределения атомов Ni и Zr по степени икосаэдричности. Здесь же даны графики зависимости энергий атомов $E$ и атомных объемов $V$ от степени икосаэдричности.

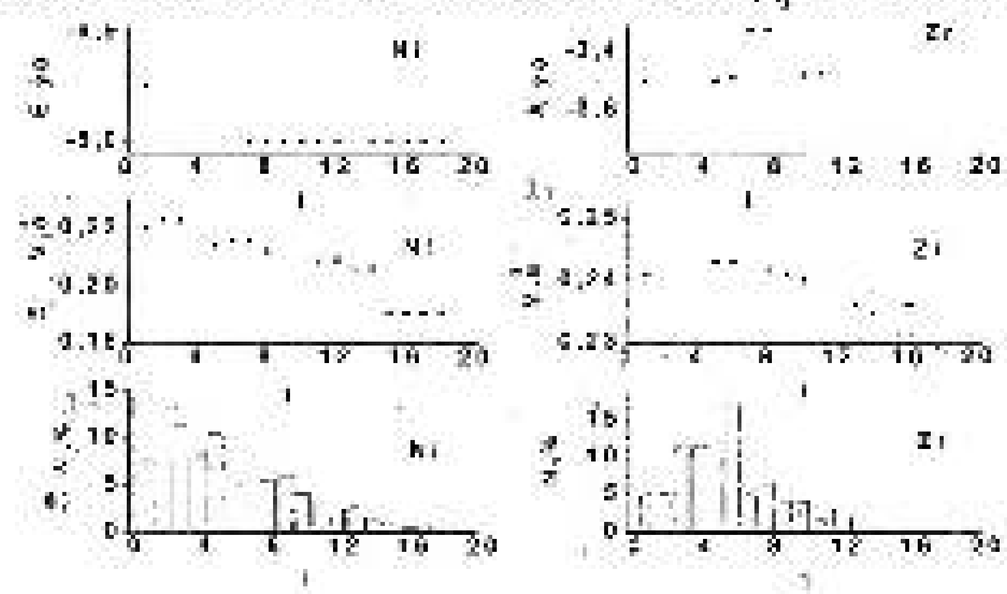



*Рисунок 2*

***Зависимость энергии (а) и объема атомов (б) от степени их икосаэдричности в модельном металлическом стекле $Ni_{85}Zr_{15}$. Гистограмма (в) отражает распределение атомов в расчетной ячейке по степени икосаэдричности***

Сравнивая распределения атомов по степени икосаэдричности (рис. 2, *в*), можно заключить, что доля атомов циркония с $I < 2$ меньше, чем никеля, т. е. атомы циркония преимущественно входят в кластеры. На распределении для циркония отчетливо проявляется пик для 317, т. е. для тех значений $I$, которые соответствуют СД в цепочечных структурах. Доля атомов циркония с $I > 10$, входящих в кольца из симплексов Делоне, не превышает 10 %, а атомов никеля — 20 %. В случае никелевого стекла [2] на долю плотных икосаэдроподобных образований, атомы которых имеют $I > 10$, приходится лишь 12,8 % всех атомов. Из рис. 2, *а*, *б* видно, что атомы Ni и Zr в межкластерной границе обладают повышенными атомными объемами и энергиями. Напротив, кластеры являются более плотными и энергетически выгодными областями системы.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие выводы. Атомную структуру модельного стекла можно представить в виде некристаллических кластеров, разделенных прослойками. Наличие атомов циркония в аморфном сплаве способствует образованию более устойчивых цепочечных структур по сравнению с никелевым стеклом. Машинные расчеты подтвердили, что кластеры обладают минимумом энергии, чем и обусловлено их существование в неупорядоченных системах.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Медведев Н. Н.** Структура простых жидкостей как перколяционная проблема на сетке Вороного / Н. Н. Медведев, В. П. Волынин, Ю. И. Наберухин // Ж. Стр. Хим. 1989. Т. 30, № 2. С. 96 — 105.

2. **Михайлин А. И.** Исследование структуры модельного стекла $Ni_{63}Zr_{15}$ методом молекулярной динамики / А. И. Михайлин, Т. Н. Мунжина // Использование математических методов и компьютерного моделирования в изучении электронного строения атомов и структуры твердых тел. Межвуз. сб. научн. статей. Саранск, 2002. С. 72 — 75.

3. **Михайлин А. И.** Характеристики локальной структуры в модели аморфного никеля / А. И. Михайлин, Т. Н. Мунжина // Использование математических методов и компьютерного моделирования в изучении электронного строения атомов и структуры твердых тел. Межвуз. сб. научн. статей. Саранск, 1999. С. 87 — 95.

4. **Нургазиев Р.** Атомные механизмы процессов аморфизации сплавов типа переходный металл-металлоид и металл-металл / Р. Нургазиев, В. Чудинов // ФиХС. 1998. Т 24. С. 618 — 627.

5. **Cowlam N.** Transition metal-metalloid glass with 1st neighbor metalloid atoms / N. Cowlam, C. S. Wu, P. P. Gardner, H. A. Davies // J. Non. — Cryst. Sol. 1984. Vol. 61/62, Pt. 1. P. 337 — 342.

6. **Kai K.** Low temperature specific heat of V-substituted Ni-Zr (V) metallic glass / K. Kai, T. Nomoto, T Fukunaga [et.al]. // J. Non-Cryst. Sol. 1990. Vol.117/118, № 1. P. 359 — 382.

7. **Lefevre S.** A neutron diffraction determination of short-rande order in Ni 63,7 Zr 36,3 glass / S. Lefevre, A. Quivy, J. Bigot [et. al]. // J. Phys. F. 1985. Vol. 15, № 5. L. 99 — 103.

8. **Nose N.** Amorphous phase formation in the zirconium — poor of (Fe,Co,Ni)−Zr systems / N. Nose, T. Masumoto// Sci. Rep. Ritu. 1980. Vol. 28, № 2. P. 232 — 241.

9. **Sadoc J. F.** Theoretical calculation of close-packed random structures of one two sizes hard spheres — applications to amorphous metallic alloys /J. F. Sadoc, J. Dixmier, A. Guiner // Act. Cryst. A. 1972. Vol. 28. № 9. P.S. 133 — 135.

10. **Wagh A. S.** Thermal properties of amorphous materials at low temperatures / A. S. Wagh // J. Phys. Chem. Solids. 1981. Vol. 42, № 33. P. 185 — 191.


*Поступила 14.03.07.*

# МЕХАНИЗМ ЗАКРЕПЛЕНИЯ СПИНОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СВР В ДВУХСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ С ОРТОРОМБИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИЕЙ

**М. А. Бакулин**,
**А. М. Зюзин**, доктор физико-математических наук,
**В. В. Радайкин**, кандидат физико-математических наук

Для возбуждения спин-волнового резонанса (СВР) в магнитной пленке необходимо закрепление спинов на одной или обеих границах слоя возбуждения.

В настоящее время известны и подробно исследованы несколько механизмов закрепления спинов: закрепление, обусловленное наличием поверхностной анизотропии, динамический и диссипативный механизмы закрепления.

Степень закрепления спинов в первом случае описывается с помощью одного трудно измеряемого и плохо контролируемого параметра — константы поверхностной анизотропии, которая является интегральной характеристикой намагниченности, поля анизотропии и толщины поверхностного слоя и не учитывает зависимость степени закрепления от величины и направления магнитного поля [4].

© М. А. Бакулин, А. М. Зюзин, В. В. Радайкин, 2007

Динамический механизм закрепления спинов [4; 5] связан с неоднородным (например, скачкообразным) распределением поля однородного резонанса $H_0$ по толщине пленки. Такое распределение поля можно получить в многослойных пленочных структурах с различным значениям эффективного поля одноосной анизотропии или гиромагнитного отношения в слоях.

Характерной особенностью спектров СВР, возбуждение которых обусловлено динамическим механизмом закрепления спинов, является их сильная анизотропность, связанная с зависимостью степени закрепления от направления постоянного магнитного поля $\vec{H}$ относительно плоскости пленки. При изменении угла изменяется также область возбуждения гармонических спиновых волн. В частности, наблюдается сильная зависимость числа возбуждаемых СВ-мод от угла между внешним полем и нормалью к плоскости пленки $\Theta_H$ или от температуры. При некотором значении угла $\Theta_H$ в одноосных пленках, при котором поля однородного резонанса становятся одинаковы, спектр СВР перестает возбуждаться [2].

При возбуждении переменной намагниченности в дву- или трехслойных пленках с сильно различающимися значениями параметра затухания в слоях проявляется еще один механизм закрепления спинов, связанный со специфическими условиями из-за наличия слоя с сильной диссипацией. То обстоятельство, что амплитуда переменной намагниченности $\vec{m}$ или угол прецессии в слое (слоях) с большим значением $(\alpha_d / \alpha_e)$ даже в условиях однородного резонанса в T раз меньше, чем в слое с малым $\alpha\,(\alpha_e)$, должно приводить при возбуждении резонансной прецессии в обменно-связанных слоях к возникновению узла стоячей спиновой волны на границе раздела слоев или вблизи нее. Такой механизм закрепления спинов можно назвать диссипативным. Так как спиновые волны всегда возбуждаются в слое с малым параметром затухания, спектры СВР при данном механизме закрепления изотропны.

Целью настоящей работы являлось исследование отличного от вышеописанных механизма закрепления спинов, возникающего при возбуждении резонансной прецессии в двухслойной пленке, обладающей орторомбической анизотропией.

Сущность его заключается в следующем. Как известно, при возбуждении ФМР в случае, когда поле $\vec{H}$ не совпадает с осью анизотропии, при возбуждении резонансной прецессии движение конца вектора $\vec{M}$ совершается по эллиптической траектории [1], (рис. 1). Но так как орторомбическая анизотропия в слоях имеет разный знак, эллипсы повернуты на 90°. В этом случае возникновение резонансной прецессии возможно только в том случае, когда узел спиновой волны располагается на границе слоев. Таким образом, может возникнуть закрепление, механизм возникновения которого отличен от вышеописанных.

Был проведен расчет спектров СВР. При расчете использовалась следующая модель пленки (показана на рис. 1): слои параллельны плоскости $XOY$, граница раздела слоев имеет координату Z = 0. Магнитное поле перпендикулярно плоскости пленок.

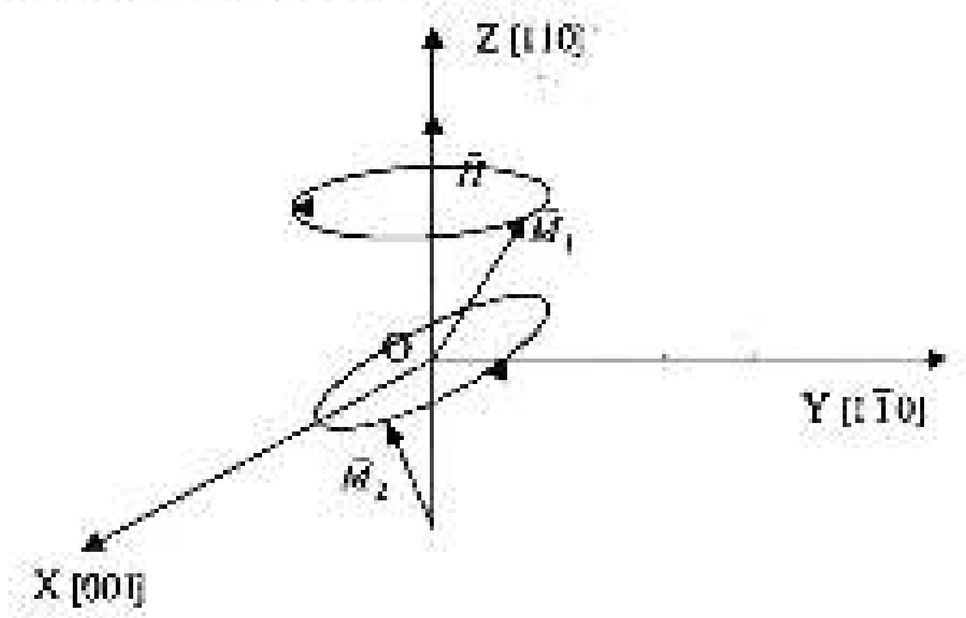



*Рисунок 1*
***Прецессия векторов намагниченности в слоях***

Параметры слоев пленки были подобраны так, чтобы поля однородного резонанса в слоях совпадали:

$H_1^{kc} = 1\,000\ Oe$ $\qquad H_2^{ke} = -1\,000\ Oe$

$H_1^{kr} = -2\,911\ Oe$ $\qquad H_2^{kr} = 500\ Oe$

$d_1 = 1{,}99\ \mu m$ $\qquad d_2 = 2\ \mu m$

$\gamma_1 = 1{,}76 \cdot 10^7\ Oe^{-1}\ s^{-1}$ $\qquad \gamma_2 = 1{,}76 \cdot 10^7\ Oe^{-1}\ s^{-1}$

$4\pi M_1 = 1\,760\ Gs$ $\qquad 4\pi M_2 = 1\,760\ Gs$

$A_1 = 3{,}7 \cdot 10^{-7}\ erg\ cm^{-1}$ $\qquad A_2 = 3{,}7 \cdot 10^{-7}\ erg\ cm^{-1}$

Затухание при расчете не учитывалось. Спиновые волны в слоях предполагались гармоническими.

$$\bar{m}_1 = \bar{m}_1^0 \cos(k_1(z - d_1));$$
$$\bar{m}_2 = \bar{m}_2^0 \cos(k_2(z + d_2)); \qquad (1)$$

При расчете были использованы следующие граничные условия:

$$\frac{\bar{m}_1}{M_1} = \frac{\bar{m}_2}{M_2}\bigg|_{z=0} \qquad \frac{A_1}{M_1}\frac{\partial \bar{m}_1}{\partial z} = \frac{A_2}{M_2}\frac{\partial \bar{m}_2}{\partial z}\bigg|_{z=0}, \qquad (2)$$

которые были преобразованы к виду:

$$A_1\beta_1 k_1 tg\left(k_1 d_1\right) + A_2\beta_2 k_2 tg\left(k_2 d_2\right) = 0;$$

и дисперсионные соотношения, соответствующие данной ориентации пленки:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma_i}\right)^2 = \left[H + H_i^{ku} + \frac{2A_i}{M_i}k_i^2\right] \times \left[H + H_i^{kr} + H_i^{ku} + \frac{2A_i}{M_i}k_i^2\right], \qquad (3)$$

где $i$ — номер слоя, $H_i^{ku}$ — эффективное поле одноосной анизотропии, $H_i^{kr}$ — поле орторомбической анизотропии, $A_i$ — константа обмена, $M_i$ — намагниченность слоя, $\beta_i$ — параметр эллиптичности, $d_i$ — толщина слоя.

Параметр эллиптичности определялся из уравнения движения намагниченности:

$$\beta = \frac{m_y}{m_x} = \frac{H + H^{kr} + \frac{2A}{M}k^2}{i\frac{\omega}{\gamma}}.$$

Расчет производился по следующей схеме: для каждого значения напряженности поля из выражения (3) определялись значения волнового вектора и параметра эллиптичности для каждого слоя и проверялись граничные условия.

Полученное распределение переменной намагниченности по толщине пленки для первых четырех мод представлено на рисунках.

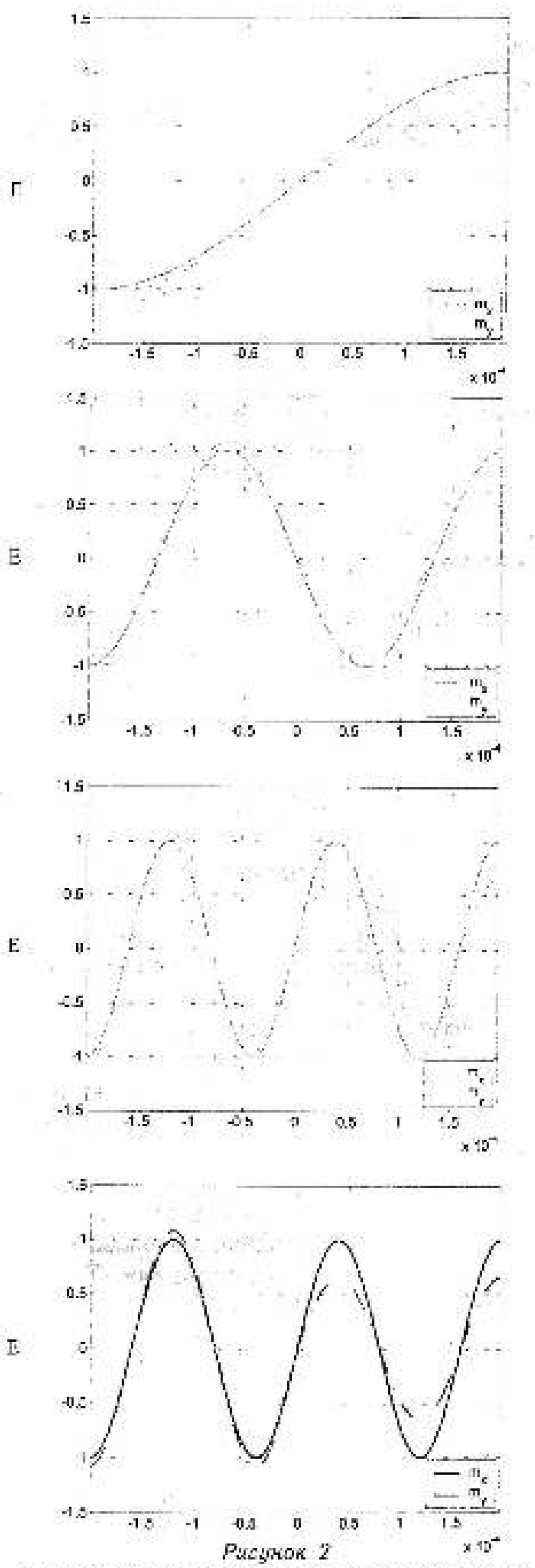



*Рисунок 2*

***Распределение переменной намагниченности по толщине пленки***

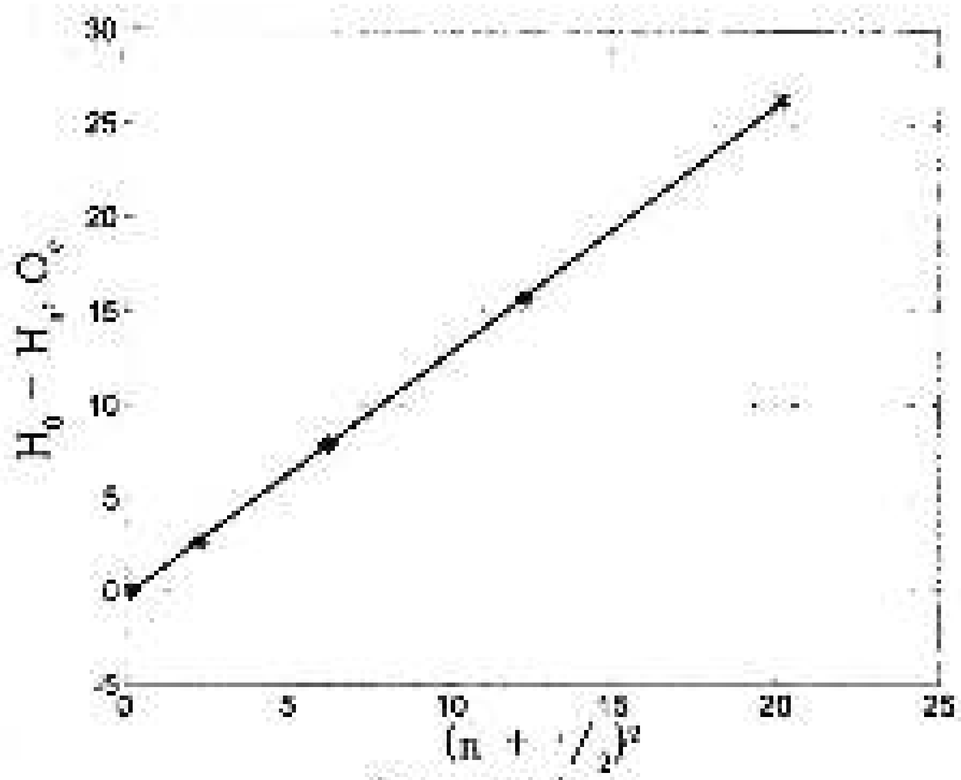



*Рисунок 3*
*Дисперсионная кривая*

Как следует из рис. 3, закон дисперсии спиновых волн имеет квадратичный характер.

Данный механизм закрепления спинов проявляется в чистом виде только при равенстве резонансных полей в разных слоях. При других условиях рассмотренный механизм будет выступать добавочным к другим механизмам закрепления спинов.

Таким образом, в двухслойной пленке с орторомбической анизотропией возможно возбуждение СВР, обусловленного рассмотренным выше механизмом закрепления спинов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Ваньков В. Н.** Интенсивность и ширина линии ФМР в пленках с орторомбической магнитной анизотропией / Ваньков В. Н., Зюзин А. М. ЖТФ. 1992. Т. 62, вып. 5. С. 119 — 129.

2. **Зюзин А. М.** Анизотропия спектров спин-волнового резонанса при диссипативном механизме закрепления спинов. / Зюзин А. М., Сабаев С. Н., Радайкин В. В., Куляпин А. В. ФТТ. Т. 44, вып. 5. Л, 2002. С. 893 — 897.

3. **Hoekstra B.** Spin-wave resonance spectra in inhomogenous bubble garnet films B. Hoekstra, R. P. Stabele, J. M. Robevtson // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48, № 1. P. 382.

4. **Kittel C.** Exitation of Spin Waves in a Ferromagnet by a uniform RF Field / C. Kitte.l Phys. Rev. 1958. Vol. 110. P. 1295.

5. **Wilts C. H.** Determination of magnetic profiles in implanted garnets using ferromagnetic resonance / C. H. Wilts, S. Prasad / IEEE Trans. Magn. 1981. MAG-17. P. 2405.


*Поступила 14.03.07.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БАРИЙ-БОРАТНЫХ СТЕКОЛ

**О. Б. Петрова**, кандидат химических наук,
**Л. Н. Дмитрук**, кандидат технических наук,
**В. Е. Шукшин**, кандидат физико-математических наук

В системе $BaO$ — $B_2O_3$ возможно получать стекла в пределах концентрации $BaO$ до 66,7 моль % [2]. Эти стекла обладают высокой химической стойкостью, большим показателем преломления, малым коэффициентом термического расширения, относительно невысокой температурой плавления.

С другой стороны, в системе $BaO$ — $B_2O_3$ образуется 7 химических соединений состава $BaB_8O_{13}$, $BaB_4O_7$, $BaB_{10}O_{17}$, $BaB_2O_4$, $Ba_2B_2O_5$, $Ba_3B_2O_6$, $Ba_4B_2O_7$ [2, 3]. Метаборат бария $BaB_2O_4$ имеет две полиморфные модификации — высокотемпературную (б), устойчивую выше 925 °С, и низкотемпературную (β). Кристаллы

© О. Б. Петрова, Л. Н. Дмитрук, В. Е. Шукшин, 2007

низкотемпературной нецентросимметричной модификации (β-$BaB_2O_4$ (BBO) широко используются в нелинейной оптике для преобразования частоты лазерного излучения в видимой и УФ-области [1].

Нами изучалась возможность модифицирования свойств барий-боратных стекол путем термообработок при температурах выше температуры стеклования, а также использования такого стекла в качестве матрицы для стеклокристаллического материала, содержащего фторидные кристаллические фазы.

Были синтезированы барий-боратные стекла с соотношением оксидов бария и бора 1,5 : 1, 1 : 1, 1 : 1,5; стекла с таким же соотношением оксидов и добавкой фторида лантана и стекла, легированные Er.

В табл. 1 приведены составы стекол и температуры их синтеза.

*Таблица 1*

***Температуры синтеза стекол***

| № п/п | Состав | Температура синтеза, °C |
|---|---|---|
| 1 | $1{,}5\ BaO \cdot B_2O_3$ | 1 150 |
| 2 | $BaO \cdot B_2O_3$ | 1 200 |
| 3 | $BaO \cdot 1{,}5\ B_2O_3$ | 1 150 |
| 4 | $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}15\ LaF_3$ | 1 250 |
| 5 | $1.5\ BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 1 200 |
| 6 | $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 1 250 |
| 7 | $BaO \cdot 1.5\ B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 1 200 |
| 8 | $BaO \cdot 1.5\ B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 1 200 |

В качестве исходных веществ использовали $B_2O_3$, $Ba_2CO_3$, $LaF_3$ и $ErF_3$ квалификации ОСЧ, масса навески шихты для одного эксперимента составляла примерно 10 г.

Варка стекол осуществлялась в корундовых тиглях с вставкой из платиновой фольги в силитовой печи при температурах 1 150 — 1 250 °C на воздухе в течение 1 — 2 часов. Во всех случаях после синтеза расплавы отливали в форму из стеклоуглерода, нагретую до 200 — 250 °C. Толщина образцов составляла около 8 мм. Отжиг стекол для снятия термических напряжений проводился при $T = 500$ °C.

Характеристические температуры стекол определяли методом ДТА и дилатометрическим методом. Дериватограммы снимали на дифференциальной термопаре, в качестве эталона использовали $\alpha$-$Al_2O_3$; скорость подъема температуры 10 °C/мин. На рис. 1 приведены дериватограммы некоторых стекол.

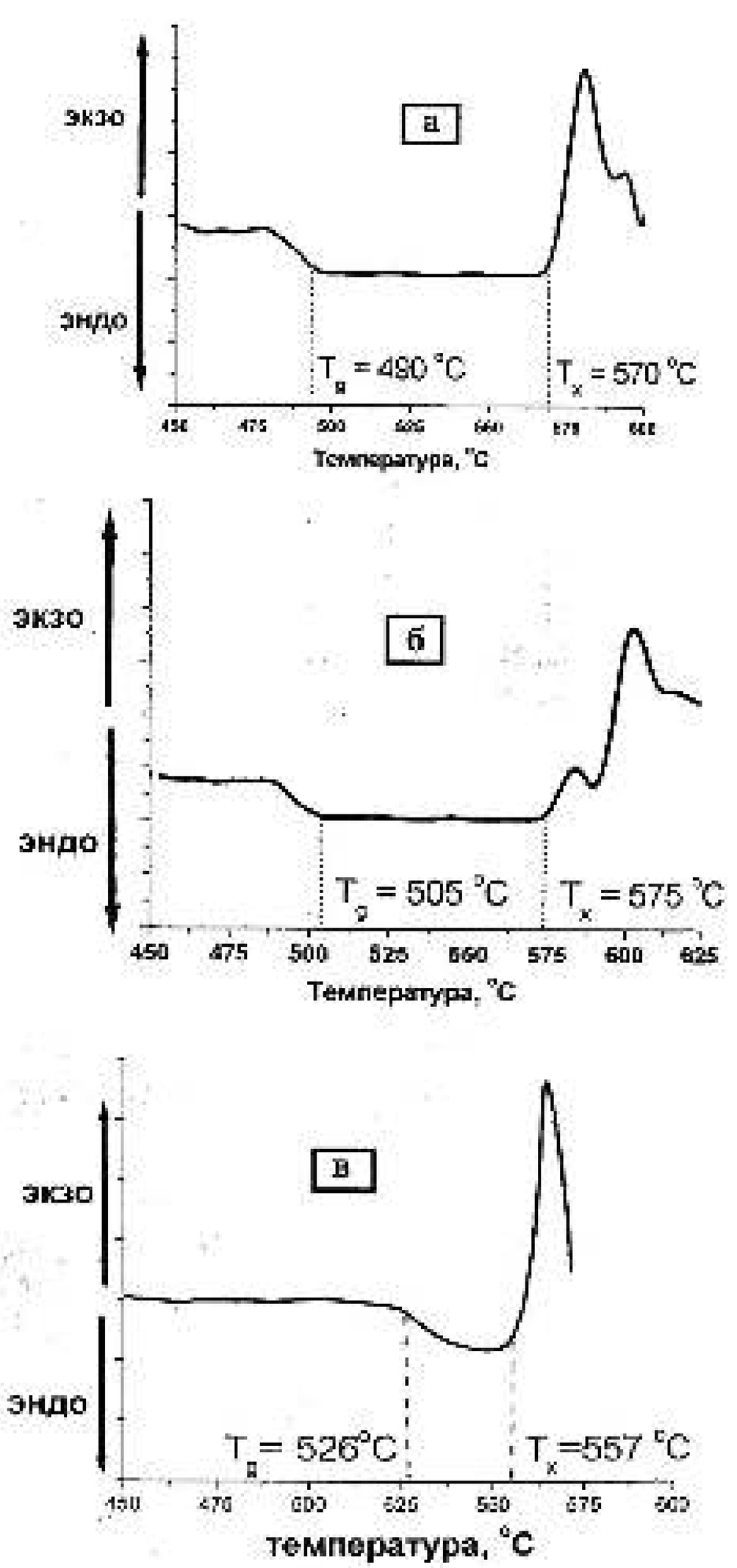



*Рисунок 1*

***Дериватограммы стекол:***

*а — 1,5 BaO B₂O₃,*

*б — BaO B₂O₃ · 0,15 LaF₃,*

*в — BaO · 1,5 B₂O₃ 0,2 LaF₃*

Табл. 2 содержит информацию о характеристических температурах и критерии устойчивости исследуемых стекол.

стекол не изменялся. Материалы не потеряли прозрачности. Кромки оставались острыми (рис. 2).

*Таблица 2*

***Характеристические температуры стекол***

| Состав стекла | Температура, °С | | Устойчивость $\Delta T = Tx - Tg$, °С |
|---|---|---|---|
| | стеклования, $T_g$, | кристаллизации, $T_x$ | |
| $1{,}5\ BaO \cdot B_2O_3$ | 490 | 570 | 80 |
| $BaO \cdot B_2O_3$ | 512 | 585 | 73 |
| $BaO \cdot 1{,}5\ B_2O_3$ | 504 | 578 | 74 |
| $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}15\ LaF_3$ | 505 | 575 | 70 |
| $1{,}5\ BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 508 | 558 | 50 |
| $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 499 | 551 | 50 |
| $BaO \cdot 1{,}5\ B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 526 | 557 | 21 |
| $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3 \cdot 0{,}01\ ErF_3$ | 500 | 549 | 49 |

Из данных таблицы видно, что с введением фторидов температуры кристаллизации стекол уменьшаются, также уменьшается и устойчивость стекол к кристаллизации.

Данные дилатометрического анализа показали близкие значения характеристических температур.

Для получения стеклокристаллических материалов были выбраны температуры термообработки стекол с целью их частичной кристаллизации. Для разных стекол она составила от 550 до 570 °С. Термообработку проводили в печи сопротивления, в тиглях с графитовой засыпкой, в несколько этапов по 4 часа. После каждого этапа образцы осматривали и проводили измерения плотности.

В результате термообработки внешний вид

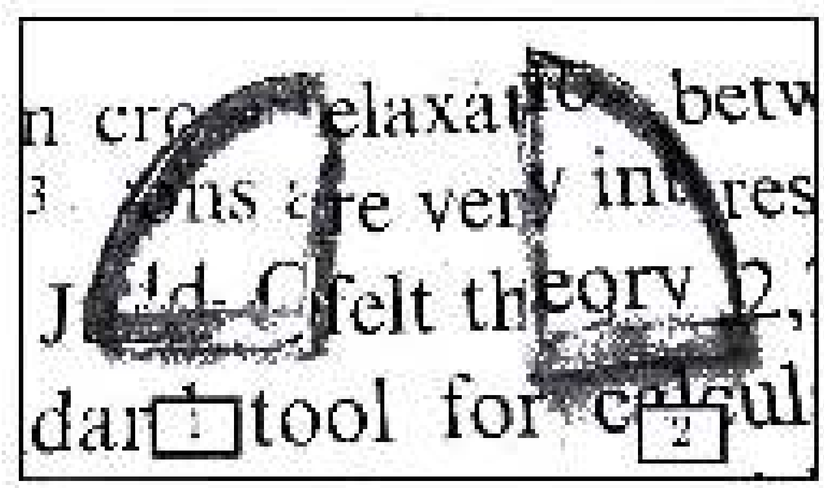



*Рисунок 2*

***Внешний вид образцов состава $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3 0{,}01ErF_3$: 1 — стекло, 2 — стеклокристаллический материал (термообработка 500 °С, 12 ч)***

Плотность образцов определяли гидростатическим взвешиванием (табл. 3). Наблюдается увеличение плотности после термической обработки на каждом этапе.

*Таблица 3*

***Плотность стекол и стеклокристаллических материалов***

| Состав | Плотность, г/см³ | | | | % увеличения |
|---|---|---|---|---|---|
| | до термообработки | 4 ч | 8 ч | 12 ч | |
| $1{,}5\ BaO \cdot B_2O_3$ | 4,30 | 4,32 | 4,35 | 4,36 | 2 |
| $BaO \cdot B2O3$ | 4,22 | 4,25 | 4,28 | 4,30 | 2 |
| $BaO \cdot 1.5\ B_2O_3$ | 3,87 | 3,92 | 3,96 | 3,98 | 3 |
| $BaO \cdot 1{,}5\ B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 2,96 | 3,03 | 3,16 | 3,20 | 8 |
| $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 3,17 | 3,22 | 3,28 | 3,30 | 4 |
| $1{,}5\ BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2\ LaF_3$ | 3,30 | 3,35 | 3,44 | 3,52 | 7 |

Такое увеличение плотности может свидетельствовать о получении кристаллических фаз в стеклах. Данные о плотностях барий-боратных стекол согласуются с литературными данными [2]. Стекла с фторилами РЗЭ имеют меньшие плотности, однако рост плотности за то же время в них выше, чем в барий-боратных стеклах без добавок фторидов. Можно предположить, что фториды являются в данных системах инициаторами кристаллизации.

Микротвердости были измерены на микротвердомере ПМТ-3. Рис. 3 иллюстрирует результаты измерения микротвердости для некоторых составов стекол.

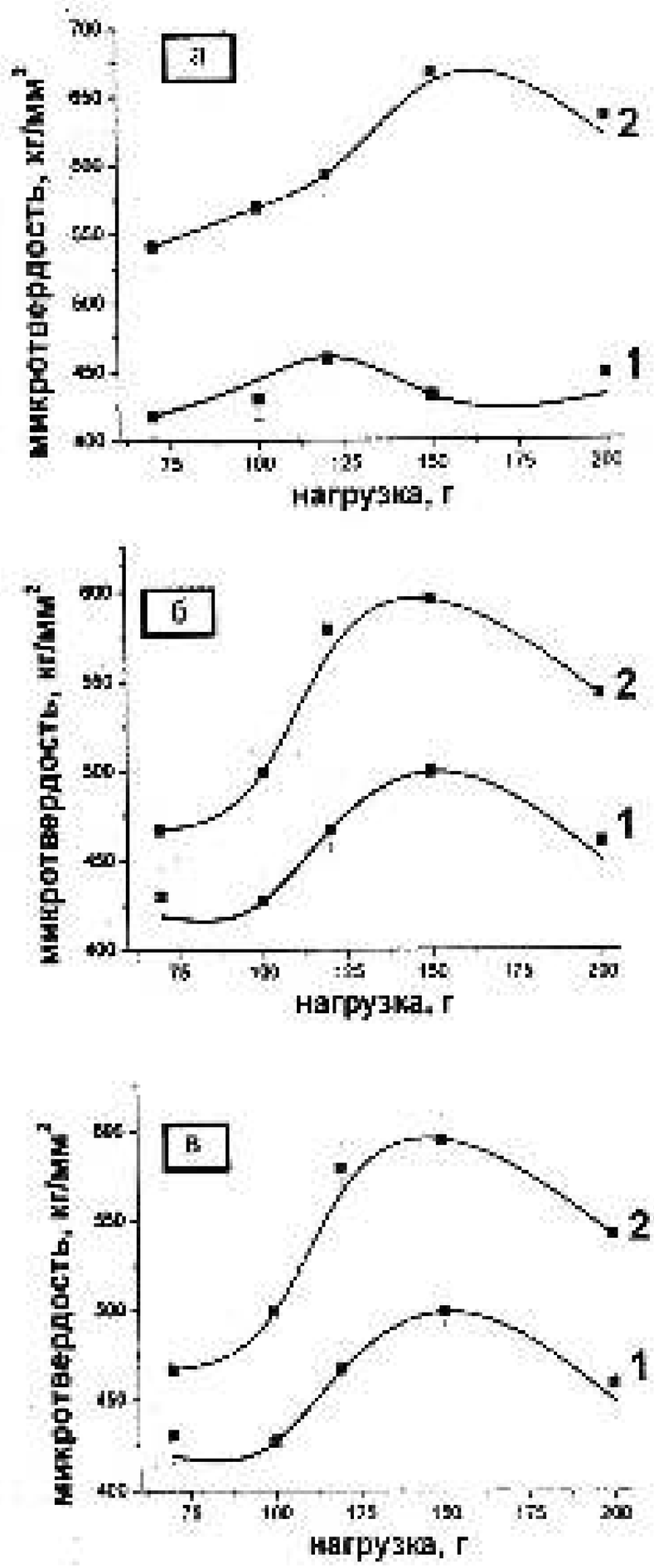



*Рисунок 3*
***Зависимость микротвердости от нагрузки. (1 — стекло, 2 — СКМ).***
***а — $BaO \cdot 1{,}5B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3$; б — $aO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3$; в — $1{,}5BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3$***

Измерения проводились на обеих сторонах плоскопараллельных образцов, для каждой нагрузки делалось по 5 отпечатков, каждый отпечаток измерялся дважды. Средняя погрешность измерений составила ± 15 кг/мм²

В табл. 4 приведены средние значения микротвердости для фторидсодержащих составов до и после термической обработки.

*Таблица 4*
***Результаты измерения микротвердости***

| Состав | Микротвердость, кг/мм² | | % увеличения |
|---|---|---|---|
| | До термообработки | После термообработки | |
| $BaO \cdot 1{,}5B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3$ | 437 | 601 | 27 |
| $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3$ | 457 | 536 | 15 |
| $1{,}5BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3$ | 422 | 613 | 31 |

Термообработка приводит к значительному увеличению средней микротвердости. Это свидетельствует о частичной закристаллизованности исследуемых стекол после термообработки.

Наибольшее значение увеличения микротвердости показывают стекла $1{,}5BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3$, наименьшее — $BaO \cdot B_2O_3 \cdot 0{,}2LaF_3$, что согласуется с данными по увеличению плотности.

После термообработки материал был изучен с помощью РФА.

При термообработке стекол при температурах 550 — 570 °С основной кристаллической фазой в барий-боратных образцах был $\beta$-$BaB_2O_4$. С увеличением температуры термообработки состав фаз усложнялся: появлялись пики ромбической модификации $BaB_8O_{13}$ и $BA_3B_2O_6$.

На рис. 4 приведены рентгенограммы исходного стекла и стеклокристаллического материала для фторид-содержащего состава.

В стекле выделяются в основном две фазы — $LaF_3$ и $\beta$-$BaB_2O_4$. Концентрация метабората бария превосходит концентрацию фторида лантана. Такое соотношение фаз может оказаться полезным для самопреобразования излучения, получаемого во фторидной кристаллической фазе.

После термообработок при высоких температурах (750 °С) образец получается непрозрачным: кристаллизуются барий-боратные фазы — $Ba_3B_2O_6$ и $BaB_8O_{12}$ — и фторид лантана (в меньшей степени). При повышении температуры обработки до 900 °С состав барий-боратных фаз меняется: вместо $Ba_3B_2O_6$ появляются пики $BaB_2O_4$.

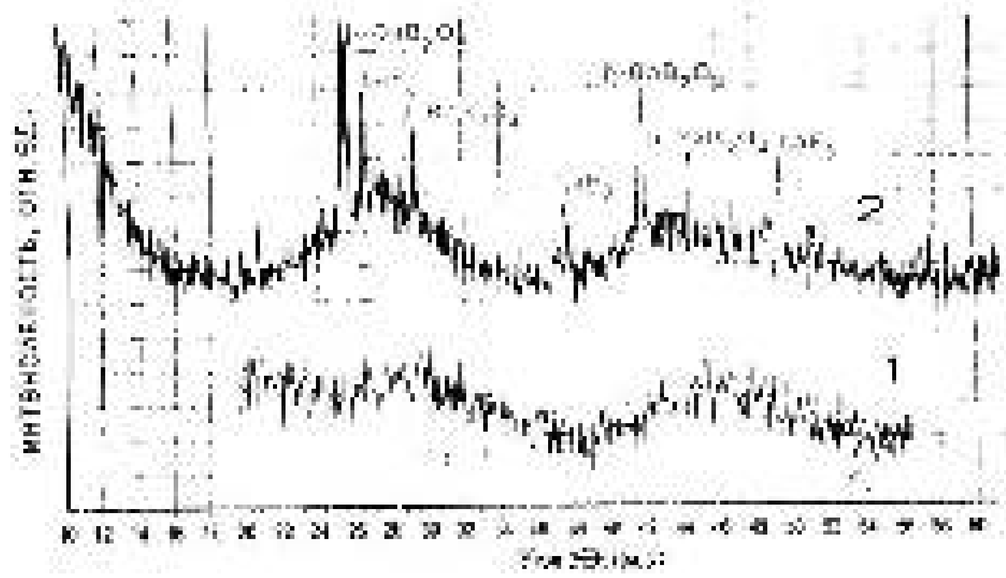



*Рисунок 4*
*Рентгенограммы состава*
*BaO B₂O₃ 0,2 LaF:*
*1) стекла, 2) стеклокристаллического материала (термообработка 550 °С, 12 ч)*

Таким образом, во фторилсодержащих стеклах картина кристаллизации с ростом температуры термообработки также усложняется. Видно, что во всех случаях кристаллизации выделяются различные барий-боратные соединения и фторид лантана.

Спектры КРС снимались с исходного стекла (рис. 5 а, б), с прозрачного образца после термообработки (550 °С, 4 ч) и с порошка закристаллизованного стекла (700 °С, 3 ч).

При кристаллизации стекла начинают появляться широкие полосы в области 460 и 640 см$^{-1}$. Эти полосы относятся к колебаниям бороксольного кольца, состоящего из $[BO_3]$-треугольников и проявляются в спектрах КРС $BaB_2O_4$.

Кристаллические фазы — $BaB_8O_{13}$ (ромбический) и $\beta$-$BaB_2O_4$, которые выделяются в стекле при кристаллизации по данным РФА, в кристаллической структуре имеют $[BO_3]$-треугольники и бороксольные кольца [4]. Таким образом, данные РФА и КРС согласуются.

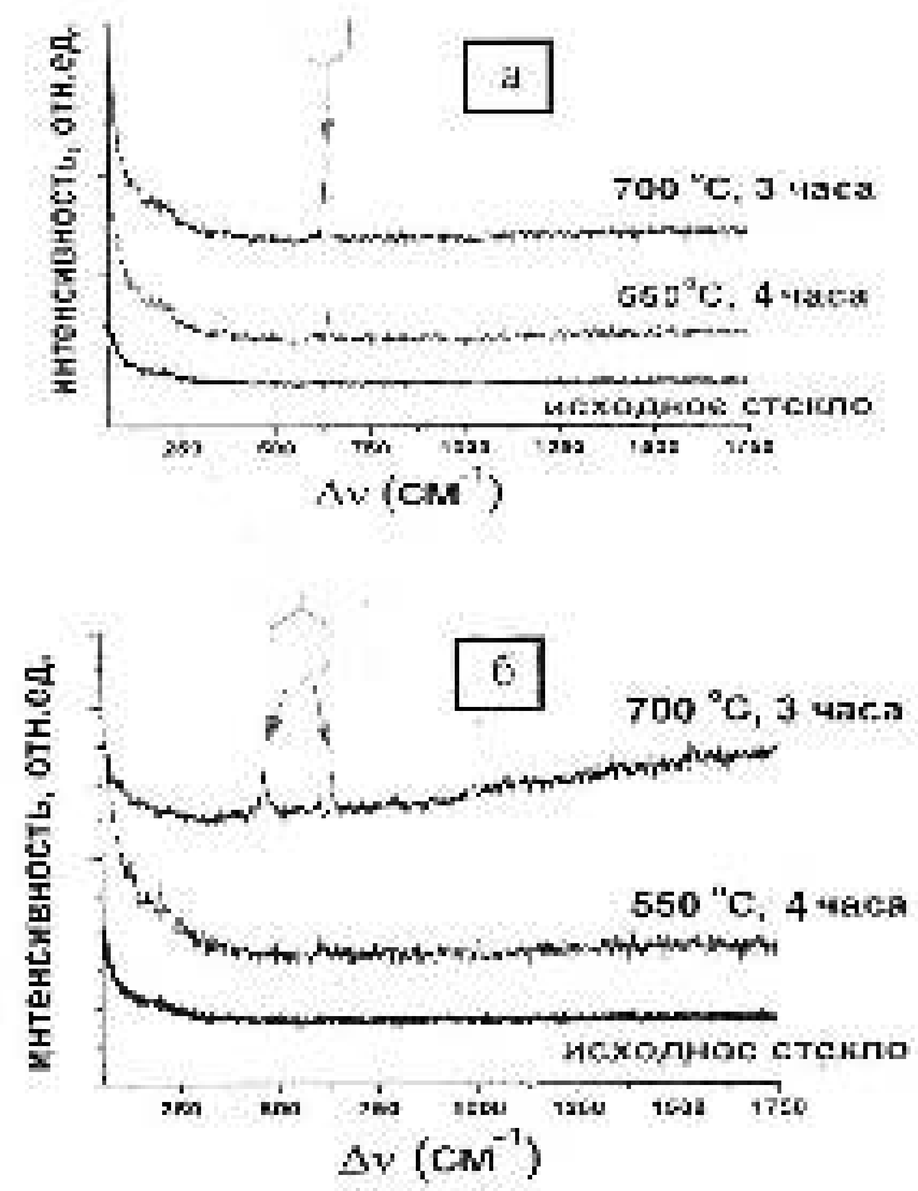



*Рисунок 5*
*Спектры комбинационного рассеяния света в стеклах состава:*
*а — 1,5 BaO B₂O₃,*
*б — 1,5BaO – 1B₂O₃ 0,2 LaF₃*
*1 — исходное стекло 2 — после термообработки 550 °С, 4 ч*
*3 — после термообработки 700 °С, 3 ч*

На рис. 6 приведен спектр пропускания материалов состава $BaO{\cdot}B_2O_3{\cdot}0{,}2LaF_3{\cdot}0{,}01ErF_3$ в видимой и ближней ИК области.

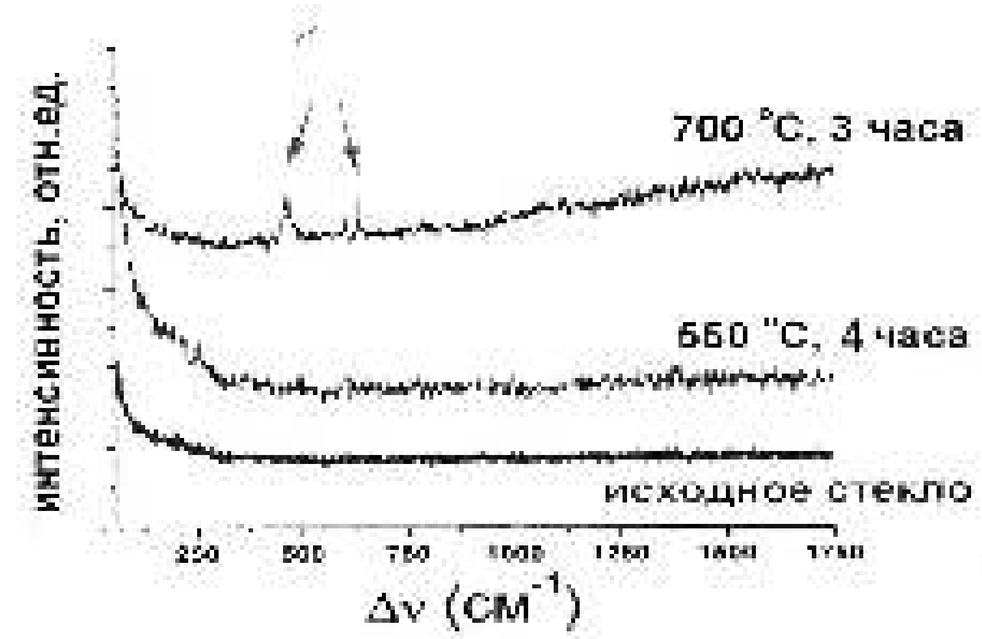



*Рисунок 6*
*Спектр пропускания стекла и стеклокристаллического материала состава $BaO{\cdot}B_2O_3{\cdot}0{,}2LaF_3{\cdot}0{,}01ErF_3$. Толщина образцов 3 мм*

На спектре пропускания как стекла, так и стеклокристаллического материала, отчетливо видны практически все полосы поглощения, характерные для иона $Er^{3+}$ в стеклах [4].

Коротковолновый край пропускания для стекла равен 339 нм, для стеклокристаллического образца — 343 нм. Край пропускания оксифторидного стекла сдвинут в длинноволновую область по сравнению с чистыми барий-боратными стеклами [2].

Снижение пропускания в коротковолновой части спектра после термообработки может служить косвенным подтверждением возникновения в материале большого числа кристаллитов размерами до 100 нм. То, что в районе 700 нм пропускание стекла и стеклокристаллического материала сравнивается и выходит на 100 %, свидетельствует о хорошем качестве стеклокристаллического материала и об отсутствии в нем крупных рассеивающих центров.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в системе $BaO$-$B_2O_3$-$LaF_3$ возможно получение стеклокристаллического материала, по своим механическим и оптическим свойствам отличного от исходного стекла.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Федоров П. П., Каргин Ю. Ф., Боярков В. С., Закалюкин Р. М.** // Журнал Неорганической Химии. 2002. Т. 47. № 7. С. 1150 — 1158.
2. **Kapoor S. Bola George H, Betzen A., Afatigato M., Feller S.** // Journal of Non-Crystalline Solids. 2000. Vol. 270. P. 215 — 222.
3. **Renuka Devi A. Kayasankar C. K.** // Journal of Non-Crystalline Solids. 1996. Vol. 197. P. 111 —128.
4. **Stone J. L. Reszler A., Aka G., Kahn-Harari A.** // Reynolds T. A. Proc. SPIE. 2001. Vol. 4268. P. 175 — 179.


*Поступила 14.03.07.*

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА СТРОЕНИЯ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ, РАСПЛАВЛЕННОМ И СТЕКЛООБРАЗНОМ СОСТОЯНИЯХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ*

**Ю.К. Воронько**, доктор физико-математических наук,
**А.А. Соболь**, кандидат физико-математических наук,
**В. Е. Шукшин**, кандидат физико-математических наук

Разнообразие свойств оксидных материалов обусловливает распространенность их применения в самых различных отраслях науки и техники. Высокие температуры плавления таких материалов создают существенные технологические трудности при контроле качества продукции и происходящих при синтезе процессов. Существенным подспорьем могут служить не разрушающие образец методы исследования строения материалов, такие как спектроскопия комбинационного рассеяния света и люминесценции атомов и молекул в парах над технологическим расплавом.

С 80-х гг. прошлого века в лаборатории «Спектроскопия кристаллов и стекол» Научного центра лазерных материалов и технологий

* *Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ проекта 07-02-00375)*

© Ю. К. Воронько, А. А. Соболь, В. Е. Шукшин, 2007

Института общей физики РАН была разработана методика регистрации спектров КРС оксидных материалов при высоких температурах в кристаллическом, расплавленном и стеклообразном состояниях [1]. На протяжении уже четверти века плодотворно ведутся работы по изучению процессов, протекающих в веществах с прочными комплексными анионами в структуре. Сущность методики заключается в использовании импульсного возбуждения высокой (~10 кВт) мощности и малой (10 нс) длительности и стробированного счета фотонов для отстройки от теплового фона исследуемого образца и создания контраста сигнала КРС над фоном в течение промежутка времени регистрации.

Целью настоящей работы было изучение ранее не исследованных оксидных материалов, представляющих научный и практический интерес: во-первых, силикатов с прочным тетраэдрическим кремний-кислородным анионом (на примере ортосиликата магния); во-вторых, ванадатов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов, в том числе ортованадатов иттрия и гадолиния, с ванадий-кислородными анионами различной степени конденсации; в-третьих, боратов тройной системы $Na_2O—BaO—B_2O_3$ с бор-кислородными треугольниками и их производными.

Благодаря усовершенствованию источника возбуждения излучения и нагревательной ячейки установки, схема которой приведена на рис. 1, стало возможным достижение экстремально высоких температур — 2 200 К.

В качестве источника возбуждения использовался лазер на парах меди. Увеличение мощности и стабильности работы лазера позволило нам использовать и зеленую — 5 105 Е, и желтую — 5 782 Е линии излучения для возбуждения спектров КРС, а для их регистрации при более высоких температурах — стандартную методику отстройки от теплового фона с использованием схемы совпадений. Сокращение времени накопления сигнала упростило регистрацию поляризованных спектров образцов, в том числе в расплавленном состоянии.

Нагревательная ячейка для регистрации спектров КРС образцов в воздушной атмосфере при температурах до 2 000 К представляет собой печь сопротивления из платиново-родиевой проволоки (рис. 2). Температурные измерения осуществляются с помощью термопары. Увеличение температуры регистрации спектров КРС до 2 200 К потребовало использования в нагревательной ячейке нового типа иридиевых или вольфрамовых нагревателей и инертной атмосферы. Температура измерялась с помощью оптического пирометра. Исследуемый образец

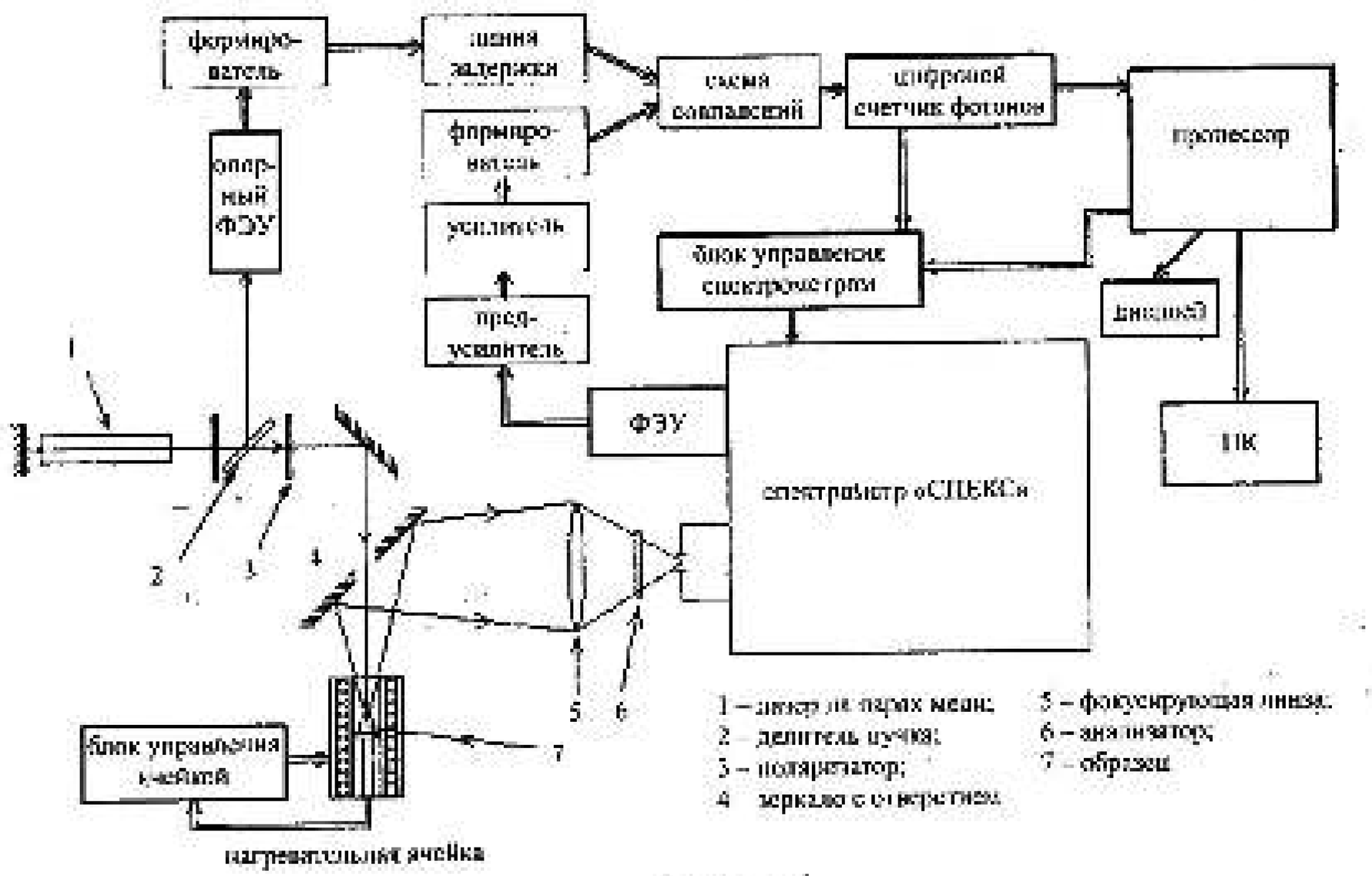



*Рисунок 1*

***Блок-схема экспериментальной установки для исследования спектров КРС при высоких температурах (изображена нагревательная ячейка для регистрации спектров до 1 900 К)***

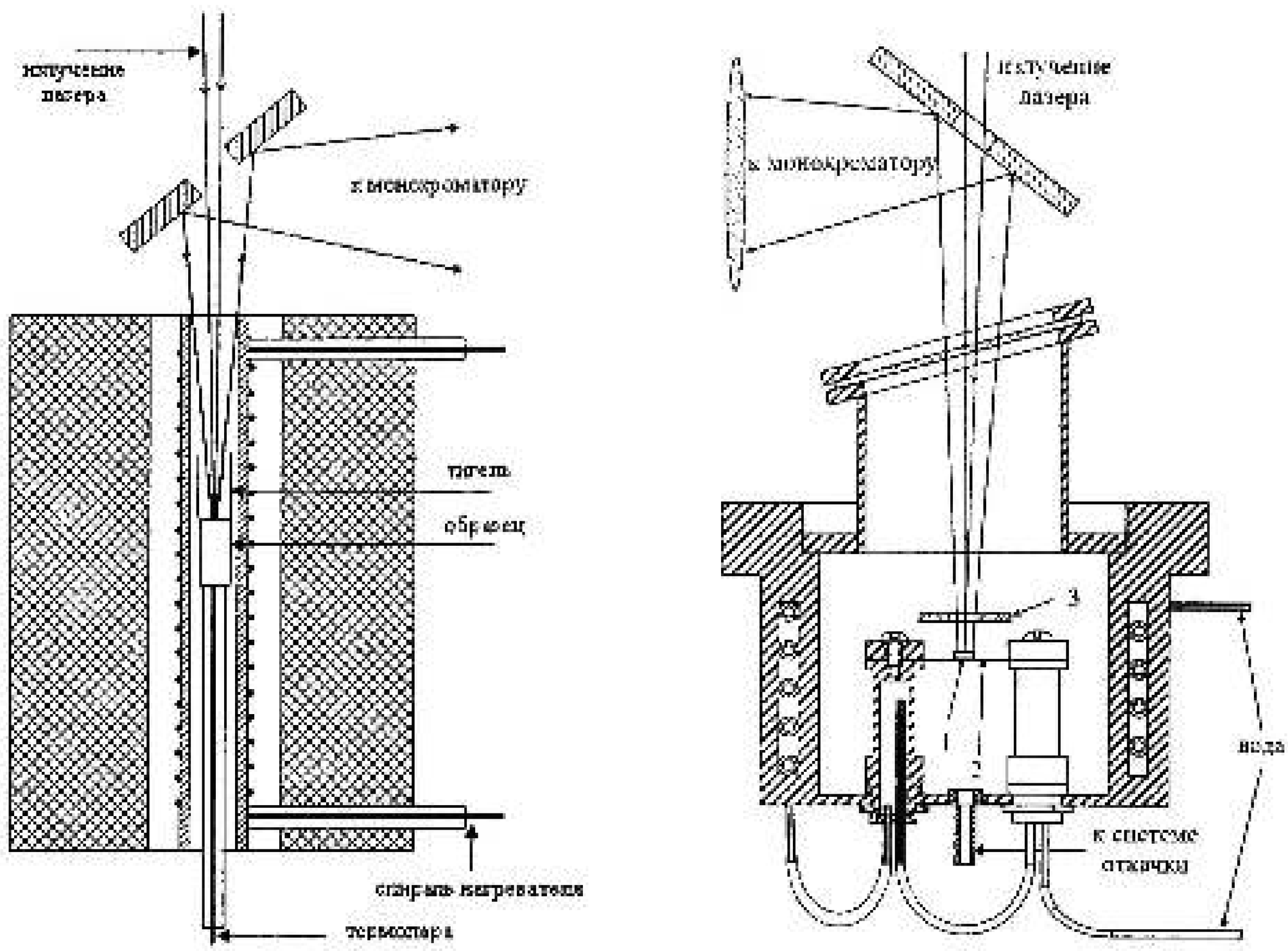



*Рисунок 2*

***Нагревательная ячейка для регистрации спектров КРС при температурах до 1 900 К (слева) и до 2 200 К (справа)***

помещался непосредственно на металлическую полосу нагревателя (см. рис. 2).

Впоследствии было выявлено, что экспериментальная установка позволяет проводить регистрацию спектров люминесценции паров над расплавами исследуемых образцов.

Перейдем к изложению основных полученных результатов. Ортосиликат магния был выбран нами объектом исследования, во-первых, как материал, который интересен в качестве лазерной среды, и, во-вторых, как модель островного силиката, характеризующегося наличием в структуре изолированных $SiO_4$-тетраэдров.

Уже в ранних работах был проведен теоретико-групповой анализ спектров КРС форстерита при комнатной температуре. Наши исследования поведения линий симметрии $A_{1g}$, обозначенных на рис. 3 как *A*, *B* и *C*, и расположенных в высокочастотной области температурных серий спектров КРС, позволили обнаружить новое интересное явление для этого материала— броуновскую переориентацию кремний-

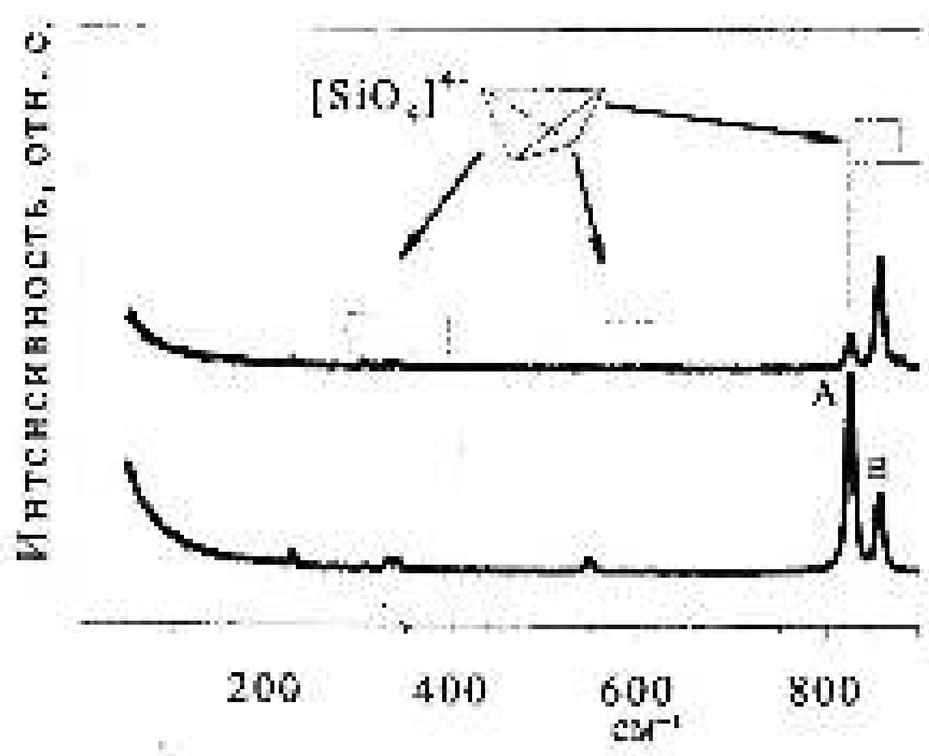



*Рисунок 3*

***Спектры КРС монокристалла $Mg_2SiO_4$ при 300 К в двух геометриях наблюдения: $Y(XX)\bar{Y}$ (1) и $Y(ZZ)\bar{Y}$ (2); $\nu_1 + \nu_2$ — обозначение интервалов внутренних колебаний изолированного $[SiO_4]^{4-}$-тетраэдра; A, B, C — обозначение линий с симметрией $A_{1g}$ в области частот $\nu_1$- и $\nu_2$-колебаний***

кислородных тетраэдров в структуре форстерита, на которую указал необычный характер уширения линии А. Декомпозиция соответствующей области спектров при различных температурах (рис. 4) показала, что закон уширения линии А имеет хорошо аппроксимирующуюся экспонентой нелинейную составляющую. Ширина линий *B* и *C* возрастала линейно, что соответствует обычному уширению за счет ангармонизма (рис. 5).

Ранее в работах Собельмана и Рахова [3; 6; 7] было установлено, что для кристаллов и растворов, содержащих молекулярные комплексы, температурное уширение по экспоненциальному закону линий, отвечающих колебаниям этих комплексов и обладающих существенной анизотропией тензора КР, обусловлено броуновским поворотным движением. Показатель экспоненты позволяет оценить величину потенциального барьера переориентации. Экспоненциальный закон уширения и заметная (по сравнению с линиями *B* и *C*) анизотропия тензора КР линии *A*, о которой можно судить по рис. 5, свидетельствуют о хаотической переориентации $SiO_4$-тетраэдра в структуре форстерита в интервале температур 1 100 — 1 850 К. Наши оценки величины потенциального барьера: 4 580 см$^{-1}$ (55кДж/моль). Аналогичные значения, известные из литературы составляют около 20 для нитратов и 10 кДж/моль для растворов.

Спектру КРС расплава ортосиликата магния при 2 170 К присущи некоторые особенности, не характерные для спектра островного силиката (рис. 6). Помимо полосы *D*, соответствующей полносимметричному колебанию $\nu_1$ свободного тетраэдра, регистрировались полосы *G* и *F* в областях частот, где колебания изолированного тетраэдра отсутствуют. Постепенное охлаждение расплава показало, что он сильно

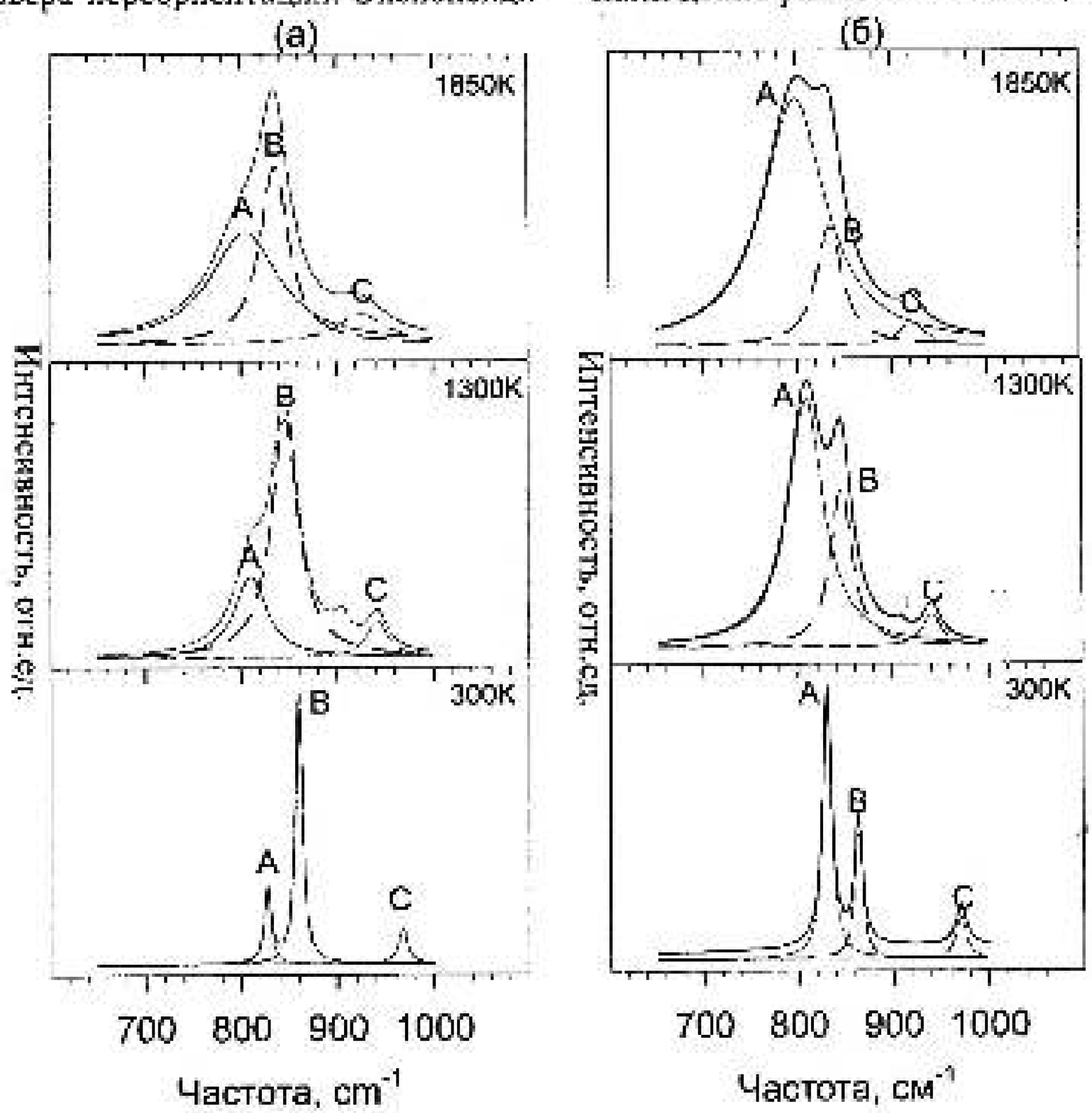



*Рисунок 4*

***Изменение спектров КРС $Mg_2SiO_4$ в высокочастотной области спектра при нагревании в температурном интервале 300—1 850 К при наблюдении в геометриях рассеяния Y(XX) (а) и Y(ZZ) (б). На рис. показана аппроксимация контуров А–, В– и С– линий кривыми Лоренца***

(почти на 600 К) переохлаждается. В спектрах КРС переохлажденного расплава присутствуют те же полосы. Быстрое (не менее 400 К/с) охлаждение приводило к стеклованию расплава, что тоже не характерно для островных силикатов.

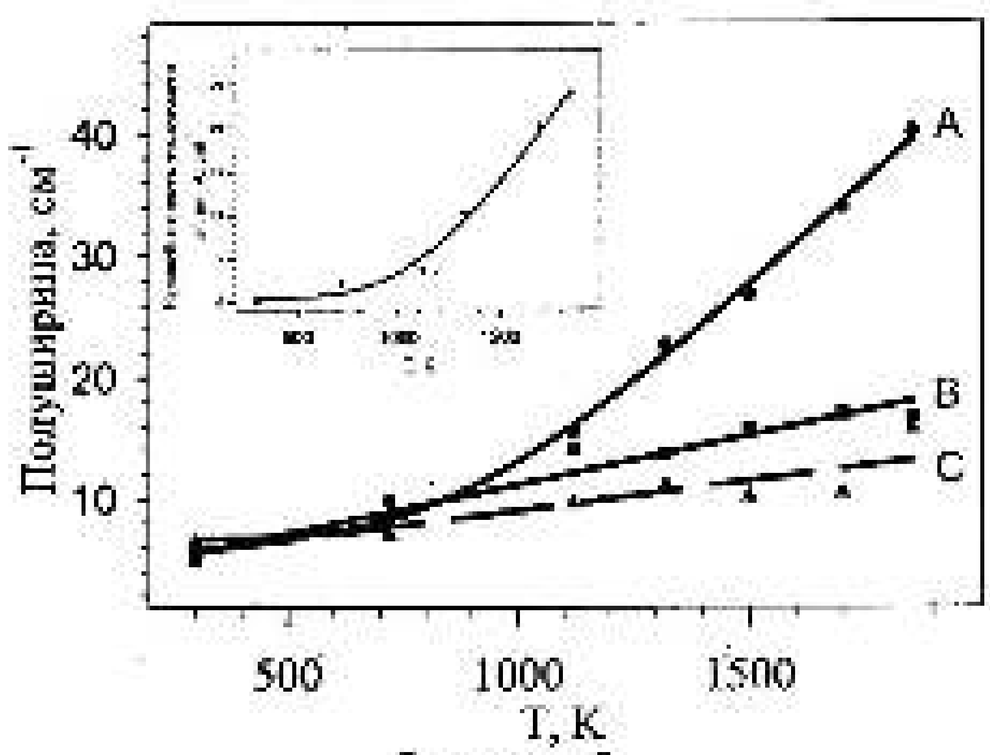



*Рисунок 5*

***Изменение частот полуширин линий A, B и C (см. рис. 4) с температурой в области 800 — 1850 K. На врезке — нелинейная часть зависимости полуширины линии A***

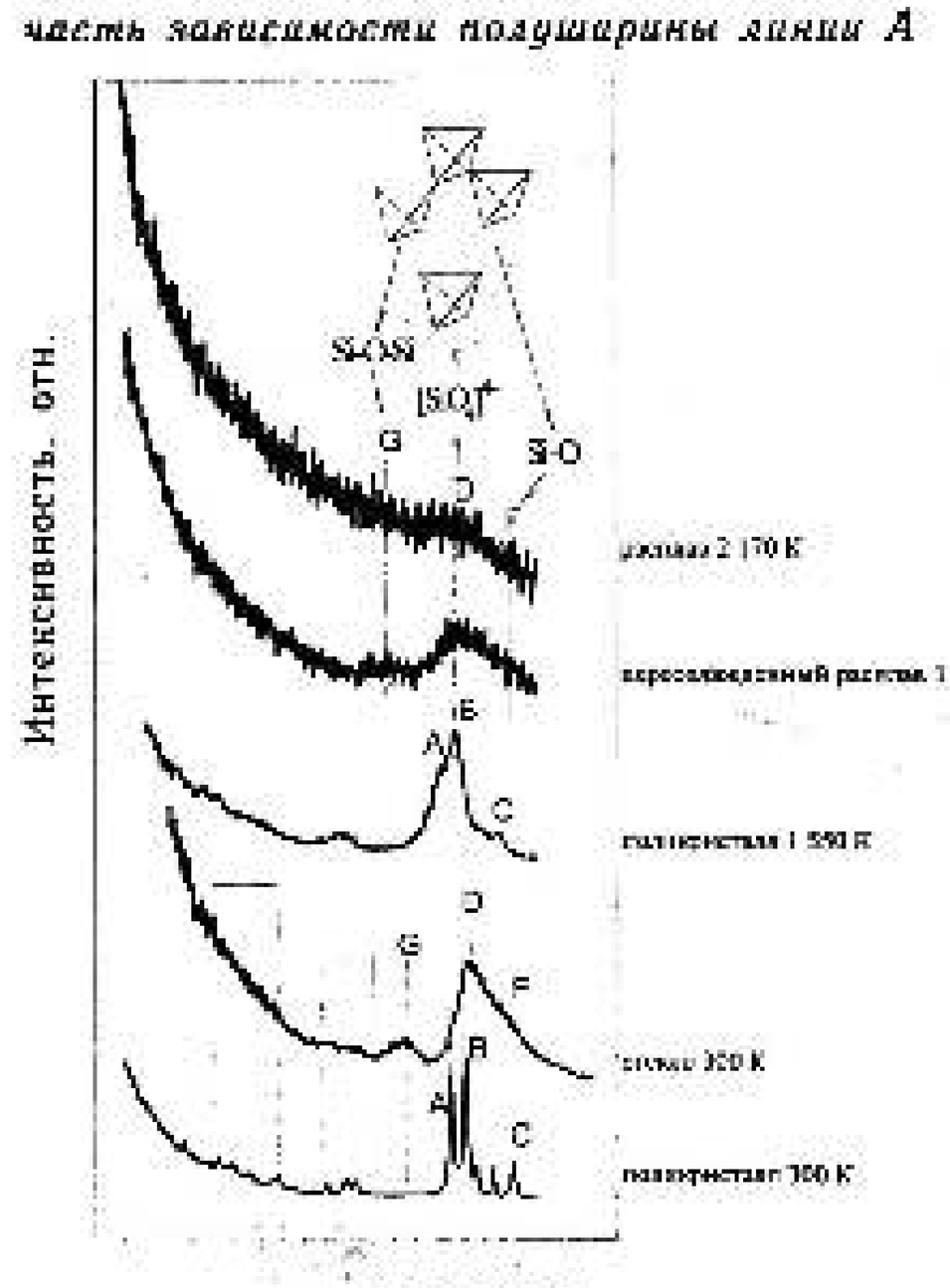



*Рисунок 6*

***Сравнение спектров КРС ортосиликата магния в различных агрегатных состояниях. A, B, C — линии $A_{1g}$-колебаний поликристалла в высокочастотной области; D, F, G-обозначение линий симметричных колебаний в спектре расплава***

Появление не свойственных спектру островного силиката полос *G* и *F* можно объяснить с помощью результатов ранних работ по изучению стекол и расплавов конденсированных силикатов. Из этих работ известно, что структурными единицами в них выступают уже не изолированные кремний-кислородные комплексы, а более сложные, образованные из соединенных вершинами тетраэдров. Характерными особенностями спектров таких сложных анионов являются наличие колебаний мостиковых Si–O–Si и концевых Si–O групп. В наших спектрах КРС стекла и переохлажденного расплава ортосиликата магния полоса *G* лежит в области частот соответствующей мостиковым колебаниям сложных анионов, а полоса *F* — колебаниям концевых групп конденсированных кремний-кислородных фрагментов. Это позволяет утверждать, что в расплаве происходит полимеризация изолированных $SiO_4$-тетраэдров в сложные анионы, что в свою очередь объясняет и сильное переохлаждение расплава, и его стеклование при быстрой закалке.

В классе ванадатов наиболее интересные результаты были получены при изучении температурных серий спектров КРС известных лазерных матриц — ванадатов иттрия и гадолиния. Эти материалы относятся к структурному типу циркона. Изучение спектров КРС $YVO_4$, $GdVO_4$ и $ZrSiO_4$ при комнатной температуре (рис. 7) показало, что в ванадатах обнаруживается асимметрия высокочастотного крыла линии симметрии $A_{1g}$, получающейся в результате расщепления колебания ν2(E) свободного тетраэдрического аниона $[VO_4]$ кристаллическим полем. Из ранних работ [5] известно, что в этой структуре величина указанного расщепления значительна — около 150 см⁻¹ — и поэтому оно должно быть чувствительно к изменению окружения тетраэдрического комплекса.

Декомпозиция интересующей нас области спектров циркона и ортованадатов иттрия и гадолиния при различных температурах (рис. 8) показала, что в ванадатах контур хорошо разлагается на две компоненты Лоренцевой формы. При температуре жидкого азота интенсивность высокочастотной компоненты в ванадате иттрия мала, а для гадолиниевого — сравнима с интенсивностью основной компоненты. Соотношение интенсивностей компонент меняется с ростом температуры.

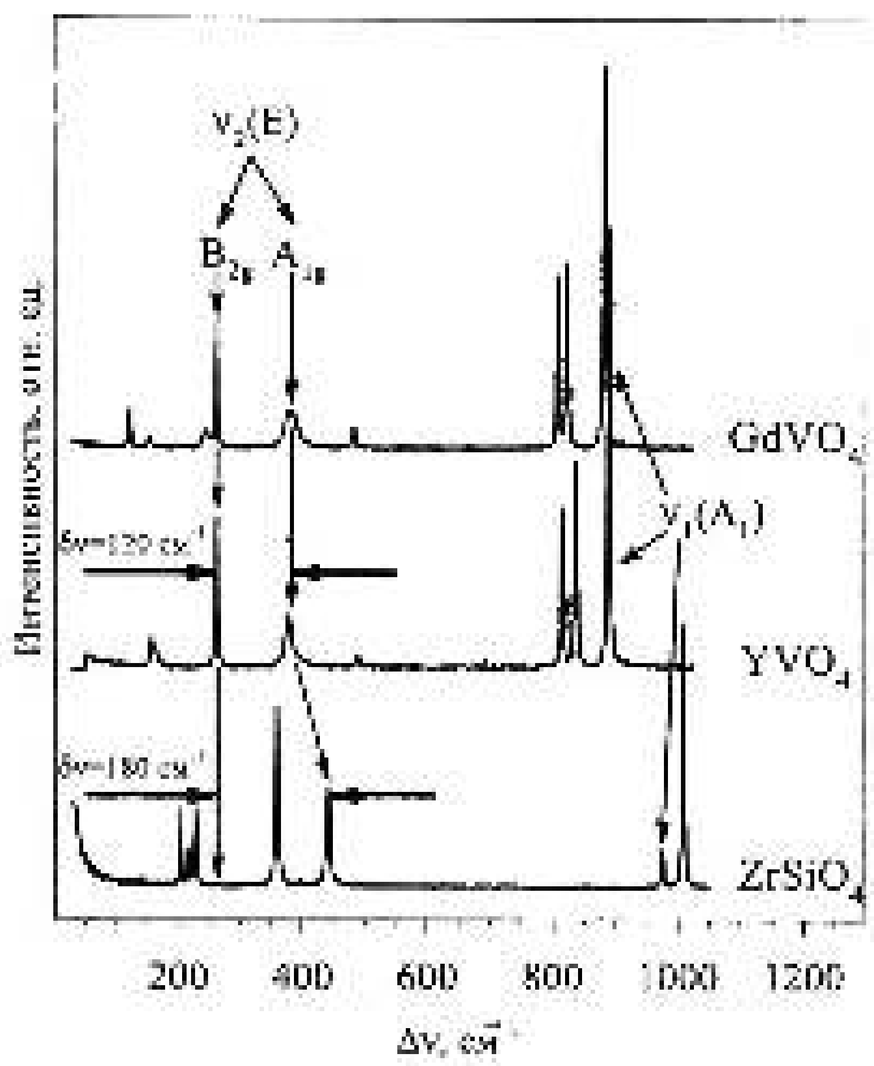



*Рисунок 7*

***Спектры КРС ортованадатов иттрия, гадолиния и циркона при комнатной температуре. Указано приближенное значение величины δν, расщепления колебания $\nu_3$ (E) тетраэдрического комплекса кристаллическим полем в структурах***

Подобное появление дополнительной компоненты одинаковой симметрии с ростом температуры ранее было обнаружено для нитратов щелочных и щелочноземельных элементов [4]. Оно объяснялось существованием в структуре нерегулярных положений сложных анионов, отличающихся их поворотом на некоторый определенный угол, относительно комплексов, находящихся в регулярных позициях. Колебания анионов, находящихся в разных позициях, приводят к появлению в спектрах КРС нескольких компонент одинаковой симметрии, немного различных по частоте. Интенсивность компонент определяется степенью заселенности позиции.

На потенциальную возможность существования нерегулярных позиций в структуре циркона указывают исследования фазового перехода циркон—шеелит при высоких давлениях и ударных нагрузках [8; 11; 12]. Таким образом, наблюдавшийся нами в ванадатах иттрия и гадолиния эффект неоднородного уширения $A_{1g}$-линии может быть объяснен наличием в структуре циркона нерегулярных позиций тетраэдрического аниона. Эффект неоднородного уширения линии $A_{1g}$-колебания с температурой является обратимым, что указывает на его термоактивационную природу. Разницу в поведении данных материалов логично объяснить различной энергией активации процесса перескока аниона в нерегулярное положение в структуре.

В рамках изучения тройной системы $Na_2O$–$BaO$–$B_2O_3$, используемой для синтеза другого известного лазерного материала — BBO, нами были обнаружены новые интересные явления, связанные с тем, что наряду с регистрацией

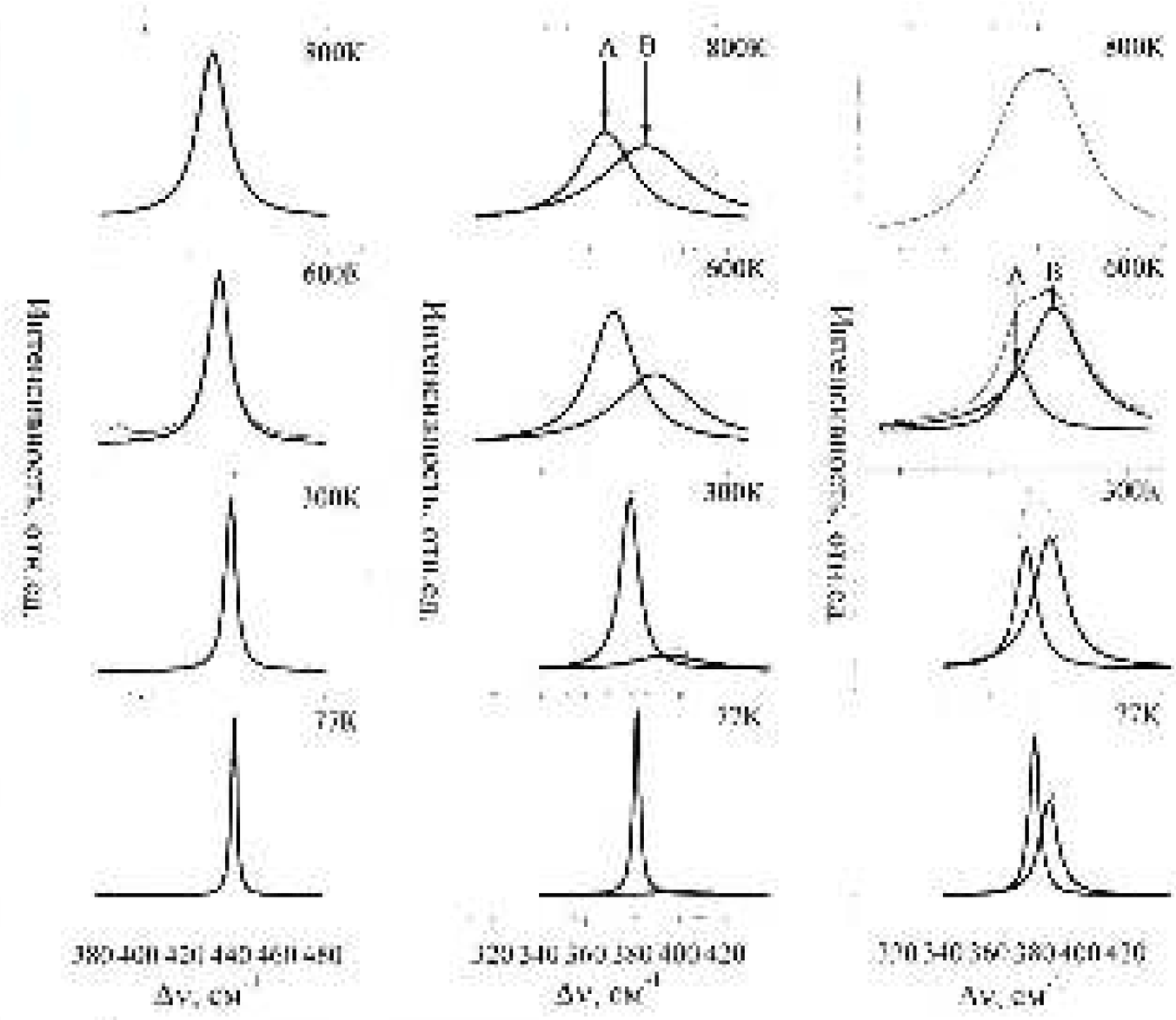



*Рисунок 8*

***Спектры КРС области деформационного $A_{1g}$-колебания ($\nu_3$ (E)) в структурах циркона и ванадатов иттрия и гадолиния при различных температурах. Показаны компоненты A и B (черными линиями), суммарный контур (тонкой черной линией) аппроксимации участка и экспериментальные спектры (серой линией)***

спектров КРС перегретых расплавов боратов, в парах над ними наблюдалась люминесценция атомов и отдельных молекулярных группировок, возбуждаемых линиями источника излучения нашей установки — 5 105 и 5 782 Å.

В температурной серии спектров метабората натрия (рис. 9) при возбуждении желтой линией медного лазера (5 782 Å) пики, интенсивность которых резко зависит от температуры расплава, соответствуют известному натриевому дублету. Из энергетической диаграммы атомарного натрия (рис. 10) видно, что в этом случае в парах над расплавом с точностью до 0,1см$^{-1}$ происходит резонансное двухфотонное возбуждение желтой линией лазера атомов натрия на уровень $4^2F^0_{5/2,7/2}$ (2 891 Å) с последующим каскадным переходом на уровни $3^2P^0_{1/2}$ и $3^2P^0_{3/2}$, отвечающие вышеупомянутому дублету. На возможность такого перехода в парах атомарного натрия было указано в литературе [14].

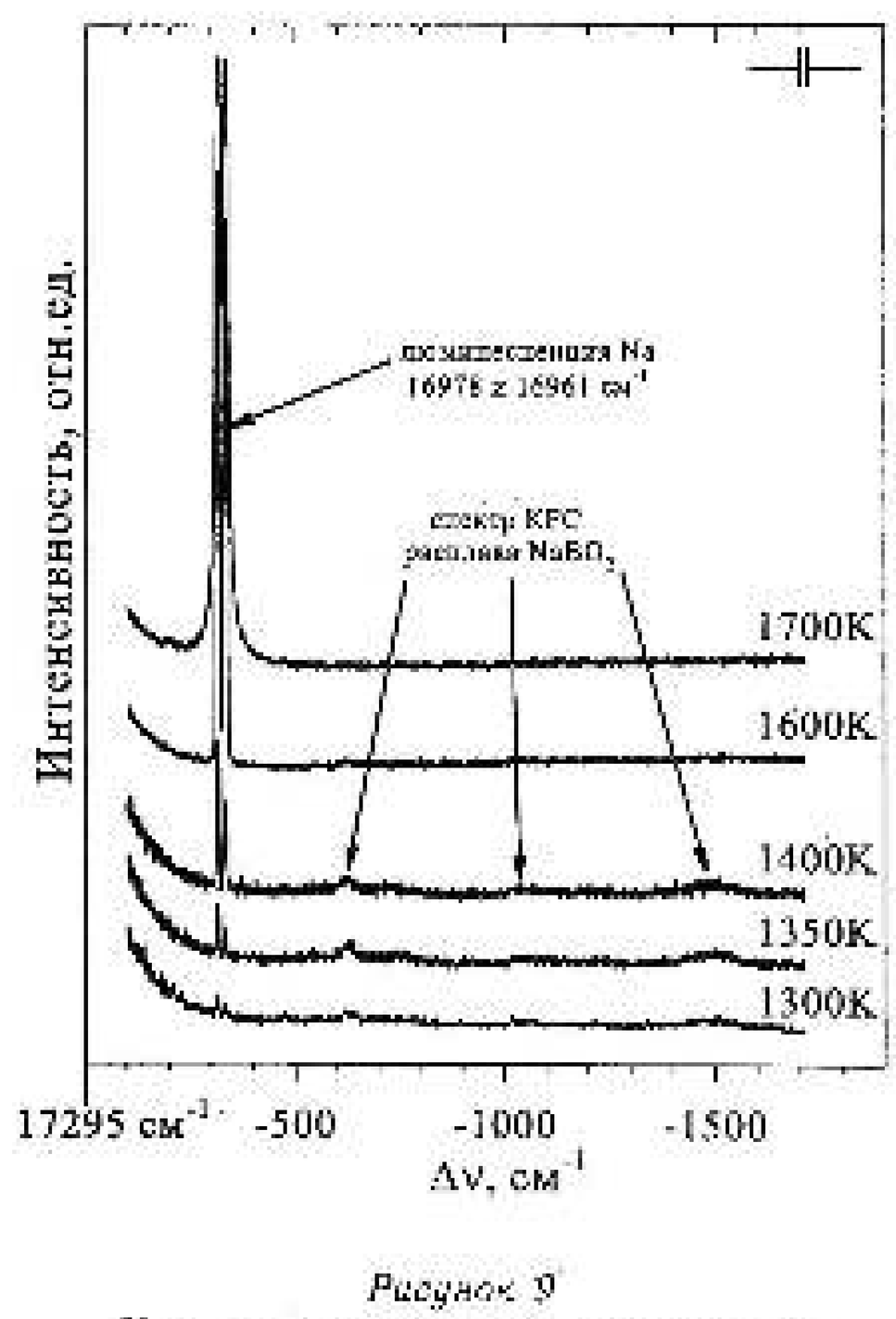



*Рисунок 9*
***Увеличение интенсивности линий атомарного натрия с ростом температуры расплава $NaBO_2$***

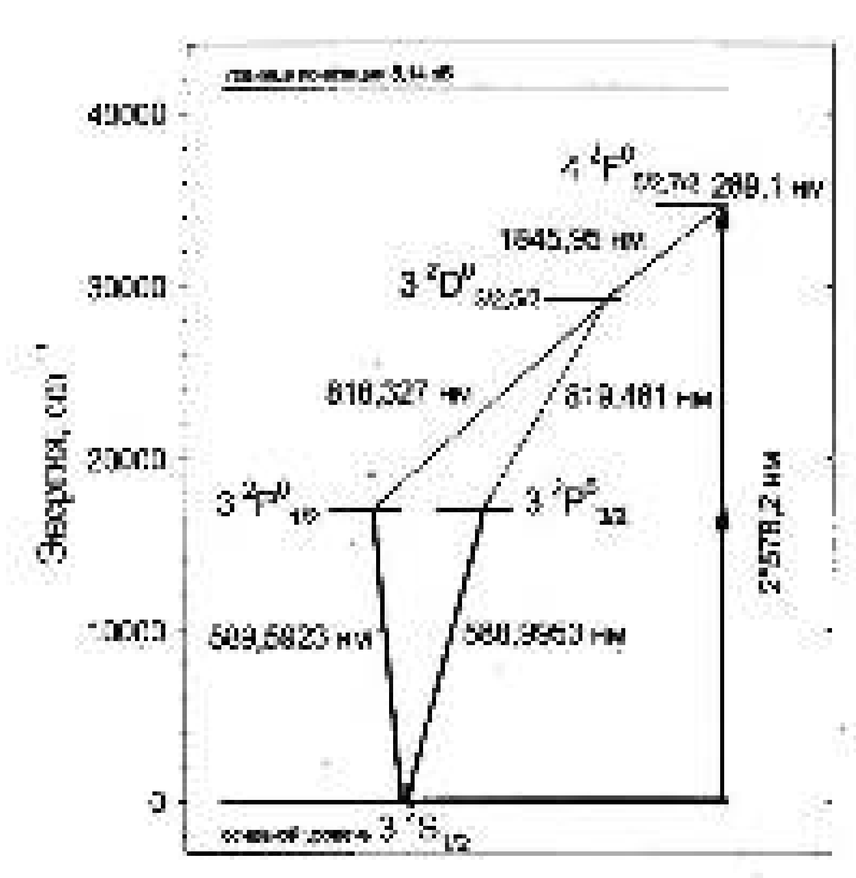



*Рисунок 10*
***Диаграмма энергетических уровней натрия***

Эксперименты с другими натрийсодержащими составами тройной системы $Na_2O$–$BaO$–$B_2O_3$ и вольфраматом натрия (рис. 11) показали, что регистрация натриевого дублета при возбуждении желтой линией медного лазера возможна для паров любых натрийсодержащих перегретых расплавов. Интенсивность линий дублета связана с концентрацией атомов натрия в парах над расплавом при определенной температуре.

Другим интересным явлением стало наблюдение люминесценции $BO_2$ радикалов. При изучении спектров КРС перегретых расплавов метабората бария и оксида бора были обнаружены интенсивные полосы с линейчатой структурой, не принадлежащие спектру КРС.

На спектрах перегретого расплава оксида бора (рис. 12), полученных при раздельном возбуждении линиями медного лазера, выделяются одинаковые группы широких полос, обладающих тонкой структурой, зависящей от линии возбуждения. Интервалы частот широких полос, наблюдаемых в наших спектрах, соответствуют имеющимся в литературе [9] значениям для полос радикала $BO_2$, определенным ранее в экспериментах по окрашиванию пламени и импульсному фотолизу смеси хлорида бора и кислорода при комнатной температуре [10]. Из других работ известно, что при нагревании оксида бора в окислительной атмосфере, что совпадает с условиями наших экспериментов, около 6 % в его парах переходят в радикалы $BO_2$.

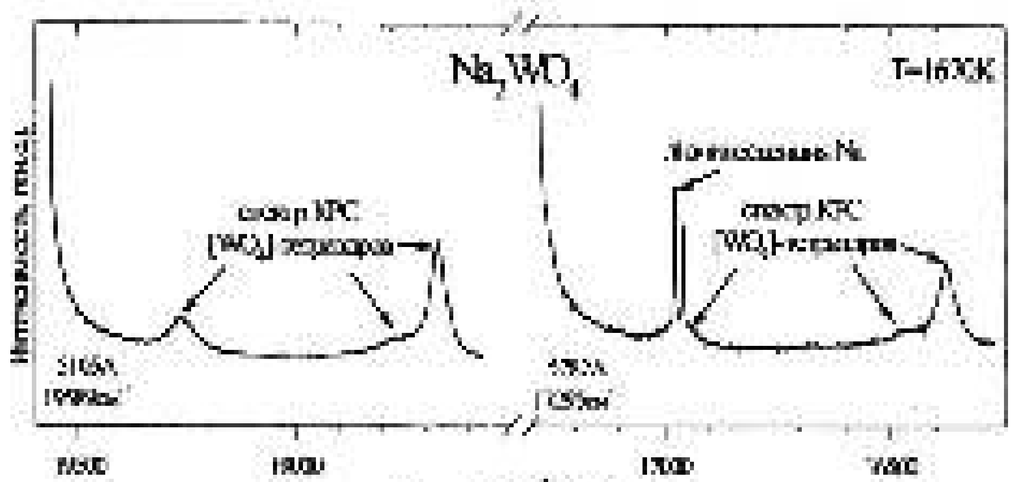



*Рисунок 11*

***Спектры КРС перегретого расплава ортовольфрамата натрия***

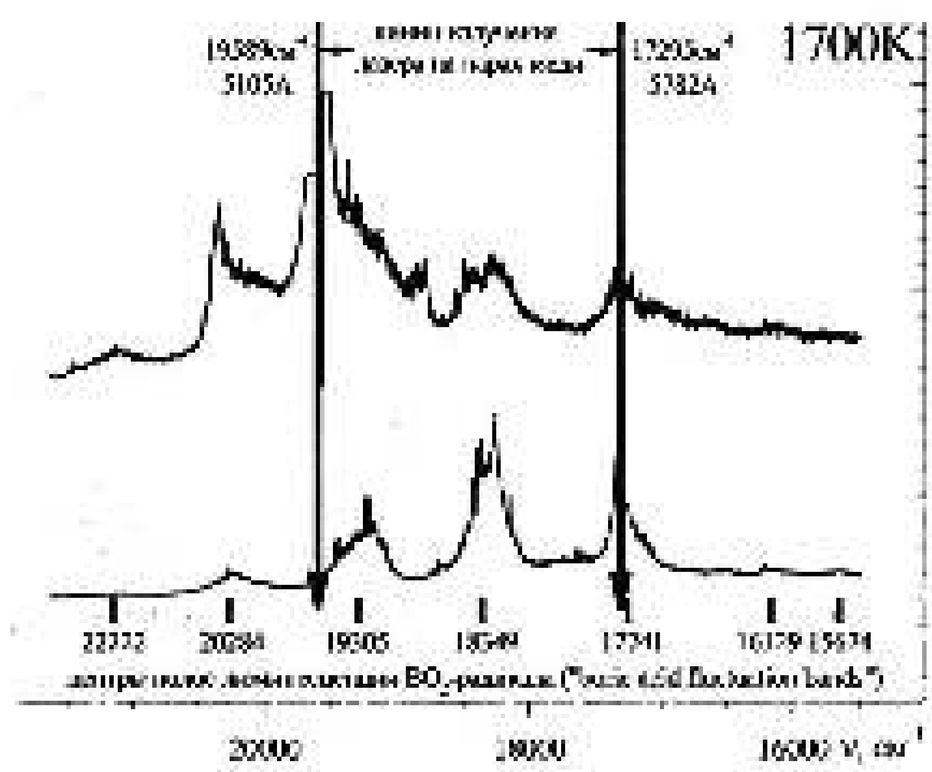



*Рисунок 12*

***Спектры люминесценции $BO_2$-радикала в парах над перегретым расплавом оксидом бора. Верхний спектр — возбуждение линией $l$ = 5 105 Å лазера на парах меди; нижний — 5 782 Å. Внизу указано приблизительное положение центров полос люминесценции $BO_2$-радикала [9; 10]***

Отсюда следует вывод, что нами впервые зарегистрированы спектры люминесценция радикала $BO_2$ [2] в парах над перегретым расплавом оксида бора при лазерном возбуждении. Наблюдавшиеся в наших экспериментах различия в тонкой структуре полос при селективном возбуждении при высоких температурах говорят о том, что в парах над перегретым расплавом имеется вариация строения молекулярного радикала $BO_2$. Используя излучение медного лазера определенной длины волны для регистрации характеристических спектров таких радикалов, мы можем обнаружить эффект перехода оксида бора в пары (радикалы) как в расплаве собственно оксида бора, так и в других борсодержащих расплавах.

Полученные в ходе наших экспериментов зависимости интенсивностей линий люминесценции в парах над расплавами оксида бора и натрийсодержащих соединений (рис. 13) показывают, что процессы испарения присущи всем указанным веществам при разной степени перегрева расплава. Прикладное значение обнаруженных эффектов заключается в создании методики исследования диспропорционирования соответствующих расплавов при различной степени перегрева по люминесценции паров над ними, что может с успехом применяться при синтезе лазерных материалов.

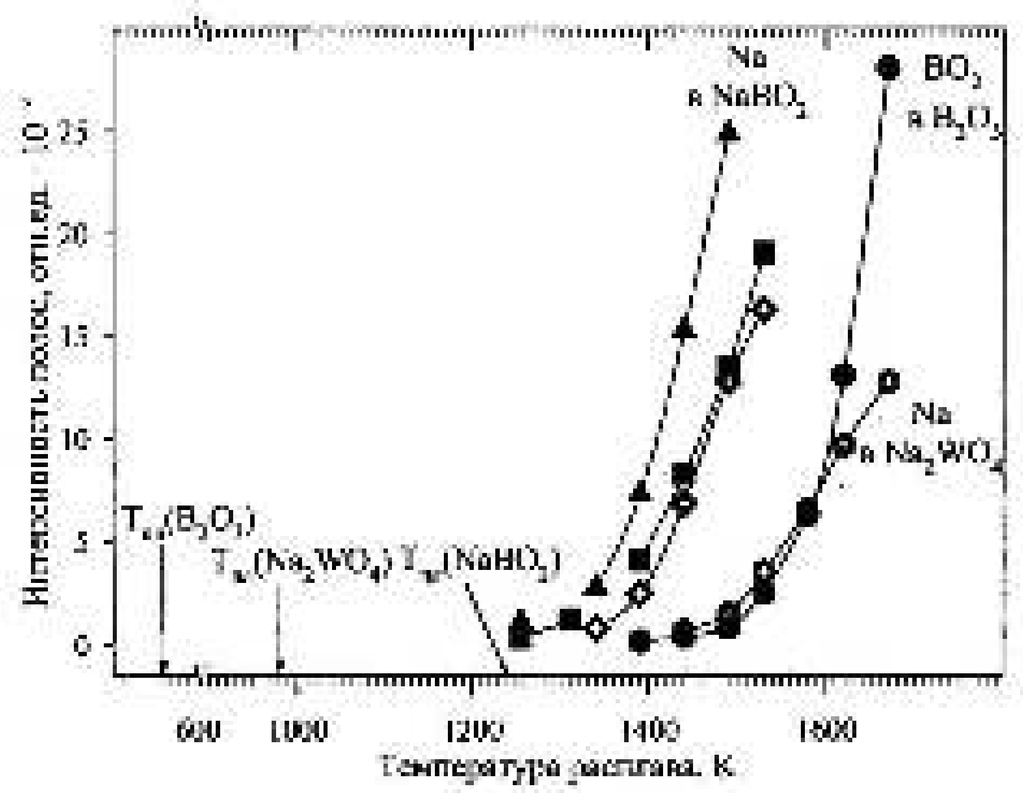



*Рисунок 13*

***Зависимость интенсивности линий люминесценции атомарного натрия и $BO_2$-радикала от температуры расплава. На рисунке показаны экспериментальные точки и линия их сплайна. Обозначены температуры плавления соединений***

Из вышеизложенного следует, что:

1) с помощью уникальной установки для ВКРС-спектроскопии «in situ» исследованы процессы плавления-кристаллизации и строение расплава (свыше 2 163 К) ортосиликата магния (матрицы для твердотельного лазера). В рамках эффекта полимеризации кремний-кислородных тетраэдров в расплаве объяснены зарегистрированные нами эффекты сильного (на 600 К) переохлаждения и стеклования расплава этого материала.

2) на основе детального анализа изменения спектров КРС ортованадатов иттрия и гадолиния в широком температурном интервале (77 — 1 000 К) обнаружен эффект обратимого термоактивированного разупорядочения струк-туры в ортованадатах со структурой циркона, являющихся широко используемыми лазерными матрицами.

3) показано, что разработанная нами уста-

ставка для ВКРС-спектроскопии помимо регистрации спектров КРС-расплавов позволяет также изучать спектры люминесценции компонент паров над этими расплавами. В частности, возбуждение желтой линией жидкого лазера (5 782 Å) позволяет исследовать процесс перехода натрия из натрийсодержащих расплавов в парообразное состояние по спектрам его люминесценции. Спектры люминесценции $BO_2$-радикалов в парах над расплавами, содержащими $B_2O_3$, селективно возбуждаются обеими линиями лазера на парах меди (5 105 и 5 782 Å). Обнаруженные эффекты могут быть использованы для контроля процессов диспропорционирования натрий- и $B_2O_3$-содержащих расплавов при различной степени их перегрева, что является важным при синтезе оксидных натрий- и бор-содержащих монокристаллов для различных областей научного и технического применения.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Воронько Ю. К.** Высокотемпературная спектроскопия КРС — метод исследования фазовых превращений в лазерных кристаллах / Ю. К. Воронько, А. Б. Кудрявцев, А. А. Соболь, Е. В. Сорокин // Труды ИОФАН. Т. 29: Спектроскопия оксидных кристаллов для квантовой электроники. М.: Наука, 1991. С. 142.

2. **Герцберг Г.** Спектры и строение простых свободных радикалов / Г. Герцберг. М.: Мир, 1974. С. 208.

3. **Иванов Е. Н.** Теория формы и ширины деполяризованных линий в спектрах комбинационного рассеяния света молекулярных кристаллов / Е. Н. Иванов, К. А. Валиев // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 19. № 6. С. 897 — 908.

4. **Карпов С. В.** Термоактивированные процессы и колебательные спектры кристаллов со сложными ионами // С. В. Карпов, А. А. Шултин / Колебания окисных решеток. Л.: Наука, 1980. С. 228 — 248.

5. **Лазарев А. Н.** Маженов Н. А. Резонансные взаимодействия локализованных вибраторов в кристаллах типа ABO4. колебательные спектры кристаллов со структурой циркона-ксенотима / А. Н. Лазарев. А. Н. Мирогородский, Н. А. Маженов // Колебания окисных решеток. Л.: Наука, 1980. С. 72 — 99.

6. **Рахов А. В.** Исследование броуновского поворотного движения молекул вещества в конденсированном состоянии методом комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения / А. В. Рахов // Труды ФИАН. 1964. Т. 27. С. 111 — 149.

7. **Собельман И. И.** Ширина линии комбинационного рассеяния в паре / И. И. Собельман // Известия АН СССР. Сер. физич. 1953. Т. 17, № 5. С. 554 — 559.

8. **Jayaraman A.** A High-Pressure Raman Study of Yttrium Vanadate (YVO4) and the Pressure-Induced Transition from the Zircon-Type to the Scheelite-Type Structure / A. Jayaraman, G. A. Kourouklis, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, L. G. Van Uitert // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1987. Vol. 48, № 8. P. 755 — 779.

9. **Johns J. W. C.** The Absorption Spectrum of $BO_2$ / J. W. C. Johns // Canadian Journal of Physics. 1961. Vol. 39. P. 1 738 — 1 768.

10. **Kaskan W. E.** Origin of the Green Bands in the Boron-Oxygen System / W. E. Kaskan, J. D. Mackenzie, R. C. Millikan // The Journal of Chemical Physics. 1961. Vol. 34. P. 570 — 574.

11. **Knittle E.** High-pressure Raman Spectroscopy of $ZrSiO_4$: Observation of the Zircon to Scheelite Transition at 300 K / E. Knittle, Q. Williams // American Mineralogist. 1993. Vol. 78. P. 245 — 252.

12. **Kusaba K., Kikuchi M., Syono Y.** Structural Considerations on the Mechanism of the Shock-Induced Zircon-Scheelite Transition in $ZrSiO_4$ / K. Kusaba, T. Yagi, M. Kikuchi, Y. Syono // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1986. Vol. 47, № 7. P. 675 — 679.

13. **Sommer A.** Infrared Absorption Spectra of $B_2O_2$, $B_2O_3$, and $BO_2$ in Solid Argon Matrices / A. Sommer, D. White, M. J. Linevsky, D. E. Mann // The Journal of Chemical Physics. 1963. Vol. 38. P. 87 — 96.

14. **Wu H. H.** Second harmonic generation in sodium vapor by laser of wavelength 570 – 603 nm / H. H. Wu, T. S. Yih, Y. L. Chen Y. L. [et al.] // Chinese Journal of Physics. 1989. Vol. 27, № 6. P. 447 — 454.


*Поступила 14.03.07.*

# МНОГОФОНОННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ПЕРЕХОДОВ СРЕДНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА В КРИСТАЛЛАХ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА, АКТИВИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ

**Ю. В. Орловский**, доктор физико-математических наук,
**Т. Т. Басиев**, доктор физико-математических наук,
**К. К. Пухов**, кандидат физико-математических наук,
**В. В. Осико**, академик РАН

Определение преобладающего механизма релаксации возбужденного электронного уровня, а именно излучательного или безызлучательного, является одной из фундаментальных проблем физики твердого тела. Она является ключевой, когда необходимо исследовать возможности применения люминесцирующих систем для практических применений, в том числе лазерных. Особенно это касается получения эффективной лазерной генерации в среднем ИК-диапазоне длин волн 4 — 5 мкм без преобразования частоты, т. е. на одном твердотельном лазерном элементе. В указанном спектральном диапазоне расположено одно из самых перспективных окон оптического пропускания атмосферы. Создание лазерных источников, излучающих в этом спектральном диапазоне, особенно важно для дистанционного зондирования атмосферы и прямой оптической связи. Особый интерес представляют компактные, высокоэффективные и надежные в полевых условиях твердотельные лазеры, созданные на базе оптически прозрачных диэлектрических кристаллов, активированных редкоземельными (РЗ) ионами. Возбужденный примесный РЗ-ион в кристалле может релаксировать в результате суммы нескольких процессов, включая чисто электронные и электрон-колебательные различной мультипольности, а также безызлучательные, такие как испускание фононов и резонансный перенос энергии с участием фононов в результате ион-ионного взаимодействия. В случае малой концентрации примеси процессами переноса энергии ион-ион можно пренебречь, и определяющим будет процесс внутрицентрового испускания фононов. Если процессы релаксации между штарковскими подуровнями внутри *J*-мультиплетов РЗ-ионов происходят с участием одного-двух фононов с пикосекундными временами, то процессы релаксации между *J*-мультиплетами обычно требуют участия большего числа фононов и протекают медленнее. Такую релаксацию называют многофононной. Теоретические и экспериментальные исследования процессов многофононной релаксации (МР) ведутся начиная с начала 1960-х гг. Результатом этих исследований стал бесспорный вывод о том, что наиболее сильно на скорость МР электронных уровней в данном кристалле влияет величина энергетического зазора до ближайшего нижерасположенного уровня [1]. Чем меньше этот зазор, тем при прочих равных условиях больше скорость МР. Однако одновременно в работе [1] было обращено внимание на влияние правил отбора на электронные переходы, приводящее к отклонению от экспоненциального закона энергетической щели не более чем в 2 — 3 раза. Там же для ряда бромидных, хлоридных, фторидных и оксидных кристаллов при криогенных температурах была рассмотрена зависимость скорости МР от минимального числа фононов, участвующих в безызлучательном переходе, которое определялось как $p_{min} = \Delta E_{min} / \hbar\omega_{max}$. Было показано, что наиболее сильное по сравнению с фторидными и оксидными кристаллами уменьшение скорости МР с ростом числа фононов $p_{min}$ более одного порядка величины наблюдается для бромидных и хлоридных кристаллов. Однако непротиворечивого объяснения этому экспериментальному факту дано не было. В связи с тем, что одной из основных проблем получения

© Ю. В. Орловский, Т. Т. Басиев, К. К. Пухов, В. В. Осико, 2007

лазерной генерации на оптических переходах редкоземельных (РЗ) ионов в среднем ИК-диапазоне ($\Delta E_{min}$ = 2 000 — 2 500 см$^{-1}$) является наличие многофононной релаксации, шунтирующей излучательные переходы, исследование закономерностей скорости МР от типа лазерной матрицы до сих пор весьма актуально.

До настоящего времени существовал только один теоретически обоснованный метод минимизации безызлучательных потерь, а именно применение кристаллических матриц с как можно более короткими фононными спектрами. Однако это условие, как будет показано ниже, требует корректировки. Например, генерация в среднем ИК-диапазоне длин волн была получена на оптических переходах ионов $Pr^{3+}$ [2] и $Er^{3+}$ [3] при комнатной температуре в хлоридных лазерных кристаллах с очень короткими благодаря тяжелым анионам фононными спектрами (max 200 см$^{-1}$). Основная причина пренебрежимо малых величин скоростей МР по сравнению с излучательными скоростями на переходах среднего ИК-диапазона в хлоридных кристаллах, по сравнению с оксидными и фторидными — это очень большое число фононов $p \geq 10$, требуемых для перекрытия энергетического зазора ($\Delta E_{min}$) до следующего нижележащего мультиплета. Как было показано в работах [1; 4] увеличение числа фононов $p$ на единицу уменьшает скорость МР на один-два порядка величины. Кроме того, в кристаллах хлоридов и бромидов дополнительно, за счет более резкого спада скорости МР с ростом числа фононов по сравнению с другими кристаллами, наблюдаются меньшие скорости процессов релаксации с участием одинакового числа фононов. Однако недостатком большинства хлоридных и бромидных кристаллов является их высокая гигроскопичность, что требует для их использования откачанных и запаянных ампул из материала, оптически прозрачного в среднем ИК-диапазоне длин волн. Поиск таких материалов сам по себе является сложной задачей. Поэтому недавно в нескольких лабораториях США и России для получения лазерной генерации в среднем ИК-диапазоне в качестве матриц основы были использованы тройные соединения негигроскопичных сульфидных кристаллов с протяженностью фононных спектров $\hbar\omega_{max}$ = 300 — 350 см$^{-1}$. Уменьшение числа фононов $p$ для переходов среднего ИК-диапазона до шести-семи должно было привести к увеличению скорости многофононной релаксации на 4 — 8 порядков величины по сравнению с хлоридными кристаллами. Это стало бы причиной сильного тушения четырех-пятимикронной люминесценции. Тем не менее лазерная генерация в среднем ИК-диапазоне (4.3 — 4.4 $\mu m$) была сначала получена на переходе $^6H_{11/2}$ — $^6H_{13/2}$ иона $Dy^{3+}$ в кристаллах тиогаллата кальция ($CaGa_2S_4$) [5], а затем и на кристалле тиогаллата свинца ($PbGa_2S_4$) [6]. Интересно, что протяженность фононных спектров в этих кристаллах сравнима с протяженностью фононных спектров фторидных кристаллов с короткими фононными спектрами, такими, например, как $LaF_3$ ($\hbar\omega_{max}$ = 400 см$^{-1}$) [7] и рядом кристаллов со структурой флюорита, такими как $ScF_2$ ($\hbar\omega_{max}$ = 380 см$^{-1}$) [8], $CdF_2$ (380 $\hbar\omega_{max} \approx$ см$^{-1}$) [9], $PbF_2$ ($\hbar\omega_{max} \approx$ 337 см$^{-1}$) [9, 10] и $BaF_2$ (324 см$^{-1}$) [11]. Однако во фторидных кристаллах, активированных, например, ионами $Dy^{3+}$, до сих пор не удалось даже достоверно измерить спектр люминесценции в области 4 — 5 мкм. Этот факт можно объяснить более сильным внутрицентровым тушением верхнего лазерного уровня во фторидных кристаллах по сравнению с сульфидными. Например, измеренное при комнатной температуре время жизни начального лазерного уровня $^6H_{11/2}$ иона $Dy^{3+}$ в кристалле $PbGa_2S_4$ равно 2 мс [6], тогда как в кристалле $BaF_2$ при равном числе фононов $p$ измеренное авторами время жизни составляет всего 300 мкс. При этом величина максимального фонона в кристалле $BaF_2$ составляет 324 см$^{-1}$, что значительно меньше, чем, например, в сульфидном кристалле $CaGa_2S_4$ ($\hbar\omega_{max} \approx$ 410 см$^{-1}$) [12].

Для понимания полученных экспериментальных закономерностей на основе имеющихся квантово-механических моделей взаимодействия примесных ионов с кристаллической матрицей на первом этапе был проведен анализ измеренных скоростей МР оптических переходов РЗ-ионов в лазерных кристаллах фторидов с похожими фононными спектрами умеренной протяженности, в частности, анализ зависимости скорости многофононной релаксации от параметров кристаллической матрицы. Как оказалось, определяющими параметрами являются фононный фактор кристаллической матрицы-основы $\eta$, расстояния $R_0$ между примесным РЗ-ионом и ближайшими анионами решетки и приведенный матричный эле-

мент электронного перехода $U^{(2)}$. При анализе в качестве основной была использована нелинейная теория многофононной релаксации, учитывающая как кулоновское, так и обменное взаимодействие между возбужденным РЗ-ионом и ближайшими лигандами. Для исследованных фторидных кристаллов со структурой флюорита была рассмотрена возможность учета реального фононного спектра матрицы-основы.

Впервые детальные спектроскопические исследования переходов среднего ИК-диапазона во фторидных кристаллах $CaF_2$, $SrF_2$ и $BaF_2$ со структурой флюорита, например, для иона $Er^{3+}$ были проведены в работе [13]. Был получен неожиданный результат, показывающий, что зависимость скорости многофононной релаксации ($W_{MR}$) от числа фононов (нормированных энергетических зазоров $p_{nn} = \Delta E_{mn} / \hbar\omega_{max}$ до первого нижележащего мультиплета с использованием граничных частот кристаллических матриц) имеет более крутой наклон для матрицы $CaF_2$ ($\hbar\omega_{max} \approx 450$ см$^{-1}$ [14]) по сравнению с матрицами $SrF_2$ и $BaF_2$. В результате ожидаемого существенного уменьшения скорости МР (увеличение времени жизни) с ростом числа фононов $p_{nn}$, участвующих в безызлучательном переходе (БП) связанного с уменьшением максимальной частоты фонона в ряду кристаллов $CaF_2$, $SrF_2$, $BaF_2$ не наблюдается. Наиболее хорошо эта ситуация прослеживается на примере перехода $^4G_{11/2}$ — $^2H_{9/2}$ (табл. 1). Сами авторы объясняют полученный результат участием в безызлучательном переходе одинакового числа фононов во всех трех кристаллах. Одно из возможных обоснований такого предположения было высказано в работе [15]. Авторы предположили, что одинаковая частота фононов, участвующих в БП, связана с квазилокальными колебаниями комплекса LnFn, который имеет одну и ту же частоту во всех фторидных кристаллах, включая и тройные соединения типа $LiYF_4$. Мы еще вернемся к результату, приведенному в табл. 1 и дадим свое объяснение полученному результату.

Для прояснения ситуации был проведен анализ и других, имеющихся в литературе данных по измерению скорости МР в кристаллах со структурой флюорита, активированных РЗ-ионами. Среди них результаты измерений скоро сти МР переходов $^4F_{5/2}$ — $^4F_{7/2}$ на 6,3 мкм и $^2H_{9/2}$ — $^4F_{3/2}$ на 5,6 мкм иона $Er^{3+}$ в кристаллах $CaF_2$, $SrF_2$ и $BaF_2$ [13]; перехода $^4G_{7/2}$ — $^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ на 6,9 мкм иона $Nd^{3+}$ в кристаллах $CaF_2$, $SrF_2$, $BaF_2$, $CdF_2$ и $PbF_2$ [16]; перехода $^4I_{9/2}$ — $^4I_{11/2}$ на 4,6 мкм иона $Er^{3+}$ в кристаллах $CaF_2$, $SrF_2$, $BaF_2$, $CdF_2$ и $PbF_2$ [17]; перехода $^5F_5$ — $^5I_4$ на 4,5 мкм иона $Ho^{3+}$ в кристаллах $CaF_2$ [18] и $SrF_2$ [19], а также перехода $^5I_5$ — $^5I_6$ на 3,9 мкм в кристалле $BaF_2$: $Ho^{3+}$ [20]. В этих работах времена распада уровней, обусловленные многофононной релаксацией, на энергетических зазорах лежащих в среднем ИК-спектральном диапазоне, определялись как $\tau_{MR} = (1/\tau_{exp} - A)^{-1}$. При этом предполагалось, что в многоцентровых кристаллах со структурой флюорита, активированных ионами $Nd^{3+}$, $Ho^{3+}$ и $Er^{3+}$, радиационная вероятность A слабо зависит от типа центра, что при $\tau_{exp}^{-1} >> A$ является не слишком грубым приближением. В дальнейшем для анализа закономерности МР в кристаллах со структурой флюорита будет использован нелинейный механизм теории многофононной релаксации.

В рамках нелинейной теории многофононной релаксации вероятность $W_{J'\to J}(p)$ для $p$-фононного перехода между двумя любыми уровнями $J$ может быть записана при помощи следующего выражения, представленного в форме, подобной той, в которой обычно представляется выражение Джадда — Офельта для вероятности излучательного электро-дипольного перехода между $J$ уровнями [21, 22]:

$$W_{J'\to J}(p) = \sum_{k=2,4,6} \omega_k^2(k,p)(LSJ\,\|U^{(k)}\|\,L'S'J')^2 J^{(p)}(\Omega_{pq})/(2J'+1), \quad (1)$$

где $\omega_k^2(k,p)$ зависит от параметров статического кристаллического поля, $(LSJ||U^{(k)}||L'S'J')$ — приведенные матричные элементы единичного тензорного оператора $U^{(k)}$ $k$-ого ранга, определяющие переход $J'$ — $J$ в пределах 4f-электронной конфигурации (величины $(LSJ||U^{(k)}||L'S'J')^2$ приведены в [23]), частота $\Omega_{pq} = \Delta E_{pq}/\hbar$, а $\Delta E_{pq}$ — энергетический зазор между нижним штарковским уровнем мультиплета $J'$ и верхним штарковским уровнем мультиплета $J$. Спектральная функция $J^{(p)}(\Omega)$ равна

$$J^{(p)}(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\Omega t}[K(t)]^p\, dt, \quad (2)$$

где корреляционная функция смещений равна

$$K(t) = \langle \mathbf{u}(t)\mathbf{u}(0)\rangle / 3R_0^2$$

В выражении (3) символ обозначает усреднение по температурным колебаниям решетки, $R_0$ — равновесное расстояние между редкоземельным ионом и ближайшими лигандами, $\mathbf{u} = \mathbf{u}_L - \mathbf{u}_{RE}$; $\mathbf{u}_L$ и $\mathbf{u}_{RE}$ — смещения лиганда и редкоземельного иона относительно их положения равновесия. Следует заметить, что функция $J^{pl}(\Omega)$ зависит только от $R_0$ и характеристик фононной подсистемы.

Комбинационный электронный фактор $\omega_l^2(k,p)$ учитывает оба взаимодействия (кулоновское и обменное) между редкоземельным ионом и ближайшими лигандами и может быть представлен как:

$$\omega_l^2(k,p) = \omega_{pC}^2(k,p) + \omega_{ex}^2(k,p), \qquad (4)$$

где

$$\omega_{pC}^2(k,p) = \qquad (5)$$

$$= z\left(\frac{a_k^0}{4\pi\hbar}\right)^2 \begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 (2l-1)^2 (2k+1) \frac{(2p+2k)!}{(2k)!p!2^p}$$

$$\omega_{ex}^2(k,p) = z\left(\frac{b_k^0}{4\pi\hbar}\right)^2 \begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 (2l+1)^2 (2k+1) F_{kp}, \qquad (6)$$

В выражениях (5) и (6) $z$ — число ближайших анионов относительно редкоземельного иона, $l$ — угловой орбитальный момент оптических электронов ($l = 3$ для 4f-электронов), — $\begin{pmatrix} l & l & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ — 3 j — символ. В выражении (5) $a_k^0$ — параметр кристаллического поля точечных зарядов:

$$a_k^0 = \frac{4\pi e q}{(2k+1)} \cdot \frac{\overline{\xi^k}}{R_0^{k+1}}, \qquad (7)$$

где $e$ — заряд электрона, $q$ — эффективный заряд лиганда, $\overline{\xi^k}$ — среднее значение $k$-й степени радиуса $\xi 4f$ оптического электрона.

В выражениях (6) $b_k^0$ параметр кристаллического поля обменного взаимодействия:

$$b_k^0 = 8\pi e^2 \left(G_\pi |S_\pi(R_0)|^2 + G_\sigma |S_\sigma(R_0)|^2 + \right. \qquad (8)$$

$$\left. + \gamma_k G_\kappa |S_\kappa(R_0)|^2 \right) / (2l+1) R_0$$

Здесь $G_\kappa$, $G_\sigma$ и $G_\pi$ — подгоночные параметры кристаллического поля в рамках модели обменного взаимодействия [24], которые могут быть определены из подгонки рассчитанных и измеренных штарковских расщеплений мультиплетов редкоземельных ионов. Обычно их значения лежат в пределах 5 — 10;

$$\gamma_k = 2 - k(k+1)/12; \qquad (9)$$

$$S_\nu(R_0) = S^0_\nu \exp(-\alpha_\nu R_0) \qquad (10)$$

интегралы перекрытия волновых функций 4f-электрона с волновыми функциями внешних электронных оболочек лиганда. Параметры $\alpha_\nu$ и $S^0_\nu$ определяются из зависимости от $R$ интегралов перекрытия $S_\nu(R_0)$. Функции $S_\nu(R_0)$ рассчитывается на основании известных радиальных волновых функций Хартри — Фока для редкоземельных ионов и волновых функций лиганда. Для важных практических случаев (хлоридное, серное, фторидное и кислородное окружение трехвалентных редкоземельных ионов) это $p\sigma$, $p\pi$, и $s$-орбитали лигандов; $F_{kp} = \Phi_{kp} / (b_k^0)^2$, а $\Phi_{kp}$ могут быть рассчитаны из следующих выражений, представленных, например, в [4].

$$\Phi_{kp} = \sum_{\nu\nu'} b_{k\nu}^0 b_{k\nu'}^0 (\tau_\nu \tau_{\nu'})^p \times \sum_{j=0}^{\mathrm{Int}(p/2)} \frac{2p-4j+1}{(2j)!!(2p-2j+1)!!} \times$$

$$\times T_{p-2j}(\tau_\nu) T_{p-2j}(\tau_{\nu'}) \qquad (11)$$

где

$$\tau_\nu = 2\alpha_\nu R \qquad (12)$$

$$T_n(x) = \sum_{m=0}^{n/2} \frac{(j+m)!(2x)^{-m}}{m!(j-m)!} \qquad (13)$$

Int(p/2) есть целая часть от p/2, (2p)!! = 2*4*...*2p, (2p+1)!! = 1*3*...*(2p+1). Наибольшие трудности возникают в случае расчета спектральной плотности $J^{pl}(\Omega)$. Самая простая модель кристаллических колебаний — это одночастотная фононная модель (так называемая модель «эффективного фонона»).

Для одночастотной фононной модели спектральная плотность определяется как [25]

$$J^{(p)}(\Omega_{fl}) = 2\pi[K(0)]^p [\bar{n}(\omega_{eff}, T) + 1]^p / \omega_{eff} =$$

$$= 2\pi[2\eta]^p [\bar{n}(\omega_{eff}, T) + 1]^p / \omega_{eff} \qquad (14)$$

Здесь $p = \Omega_{fl} / \omega_{eff}$ а

$$\eta = K(0)/2 = \langle \mathbf{u}^2 \rangle / 6R_0^2 = \langle (\mathbf{u}_L - \mathbf{u}_{RE})^2 \rangle / 6R_0^2 \qquad (15)$$

является параметром одночастотной фононной модели.

$$n(\omega, T) = 1/[\exp(\hbar\omega / kT) - 1] \quad — \qquad (16)$$

это насыщенность фононной моды с частотой при температуре T, описываемая распределением Бозе—Эйнштейна. Таким образом, для одночастотной фононной модели мы имеем

$$W_{J'\to J}(p,T) = W^0_{J'\to J}(p)\eta^p[n(\omega_{ef},T)+1]^p, \quad (17)$$

где

$$W^0_{J'\to J}(p) = [2\pi/\omega_{max}(2J'+1)] \sum_{k=2,4,6} \omega_1^2(k,p)(LSJ\|U^{(k)}\|L'S'J')^2 2^p \quad (18)$$

Фононный фактор η может быть приблизительно оценен с использованием следующего выражения [26]:

$$\eta_{гр} = [\langle \mathbf{u}^2_{cat}\rangle + \langle \mathbf{u}^2_{anion}\rangle]/6R_0^2 = \hbar/4M\omega_{max}R_0^2 = \hbar/8\pi c M\bar{\nu}_{max}R_0^2, \quad (19)$$

где $c$ — скорость света, $\bar{\nu}_{max}$ — максимальная частота фонона кристаллической решетки (в см$^{-1}$), а $M$ — приведенная масса атомов, участвующих в колебаниях и рассчитанная как:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M_{cat}} + \frac{1}{M_{anion}}, \quad (20)$$

где $M_{cat}$ = (Ca, Sr, La, Pb, ...); $M_{anion}$ = (O, F, S, Cl, ...). Для рассматриваемых кристаллов значения $\eta_{гр}$ ожидаются в диапазоне $10^{-3}$—$10^{-4}$.

Далее мы рассмотрим более реальную, по сравнению с одночастотной моделью «эффективного фонона», многочастотную модель кристаллических колебаний. Например, анализ данных нейтронного рассеяния позволяет определить плотность фононных состояний (ПФС) $\sigma(\omega)$ в исследуемой кристаллической матрице. До настоящего времени имеется не так много данных о неупругом нейтронном рассеянии на кристаллах. Однако для большинства кристаллов со структурой флюорита такие данные имеются. Они были использованы для расчета спектральной плотности $J(\Omega)$.

В приближении

$$K(t) = K(0)\cdot\int_0^\infty \exp(-i\omega t)\rho(\omega)n(\omega,T)d\omega \quad (21)$$

мы можем получить из выражения (2), что

$$J^{(n)}(\Omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\Omega t)\cdot[K(t)]^n dt = 2\pi[K(0)]^n\rho_n(\Omega), \quad (22)$$

где «многофононная плотность»

$$\rho_p(\Omega) = \int_0^{\omega_{max}} d\omega_1 \int_0^{\omega_{max}} d\omega_2 \ldots \int_0^{\omega_{max}} \rho_T(\omega_1)\rho_T(\omega_2)\ldots \rho_T(\omega_p)\delta(\Omega-\omega_1-\omega_2-\ldots-\omega_p)d\omega_p \quad (23)$$

является сверткой $\rho$ функций

$$\rho_T(\omega) = \rho(\omega)[n(\omega,T)+1]. \quad (24)$$

Мы подчеркиваем, что выражения (21) — (24) пронормированы на ПФС, поэтому $\int_0^{\omega_{max}} \rho(\omega)d\omega = 1$. Используя выражения (23) и (15), мы можем записать выражение (1) в форме

$$W_{J'\to J}(p) = [2\pi/(2J'+1)]\sum_{k=2,4,6}\omega_1^2(k,p)(LSJ\|U^{(k)}\|L'S'J')^2 2^p \rho_p(\Omega_{J'J})\eta^p \quad (25а)$$

или, имея в виду выражения (18), как:

$$W_{J'\to J}(p) = W^0_{J'\to J}(p)\omega_{max}\rho_p(\Omega_{J'J})\eta^p = W^0_{J'\to J}(p)\bar{\nu}_{max}\rho_p(\Delta E_{J'J})\eta^p \quad (25б)$$

(здесь $\bar{\nu}_{max}$ и $\Delta E_{J'J}$ в см$^{-1}$).

Таким образом, суммарная скорость МР может быть выражена как:

$$W_{мк}(J'\to J) = \sum_p W^0_{J'\to J}(p)\omega_{max}\rho_p(\Omega_{J'J})\eta^p = \sum_p W^0_{J'\to J}(p)\bar{\nu}_{max}\rho_p(\Delta E_{J'J})\eta^p, \quad (26)$$

где все допустимые комбинации фононных частот имеют вклад в $p$-фононный процесс и суммирование проводится по всем $p$. Эта многочастотная модель была использована для анализа экспериментальных данных скоростей МР при температуре $T$ < 100 К в кристаллах $CaF_2$, $SrF_2$, $PbF_2$ и $BaF_2$, активированных РЗ-ионами [20] (здесь и выше предполагается, что расщепление, вызванное кристаллическим полем ($\Delta\varepsilon_{CF}$) нижележащего $J$-уровня, мало ($\Delta\varepsilon_{CF} \le \hbar\omega_{max}$). Представленная выше модель снимает противоречие между законом «энергетической щели» ($W_{мк}(\Delta E)$) и зависимостью скорости многофононной релаксации от числа фононов ($W_{мк}(p)$). Теперь энергетическая щель всегда может быть перекрыта целым числом фононов $p$ путем выбора соответствующей комбинации энергий фононов в пределах фононного спектра кристалла, которые, в свою очередь, совместимы с законом сохранения энергии

$$\hbar(\omega_1 + \omega_2 + \ldots + \omega_p) = \Delta E_{ij} \qquad (27)$$

Однако и число фононов $p$, дающее максимальный вклад в скорость МР, может быть также определено.

В результате анализа скоростей МР была обнаружена общая тенденция: увеличение массы катиона, как и в случае с анионом, приводит к уменьшению скорости МР для аналогичных электронных переходов, например, в матрицах $PbF_2$ и $BaF_2$ по сравнению с матрицами $CdF_2$ и $SrF_2$, и особенно с матрицей $CaF_2$. Это коррелирует с укорочением фононного спектра в ряду кристаллов $CaF_2$, $CdF_2$, $SrF_2$, $PbF_2$ и $BaF_2$, что должно приводить к увеличению числа фононов $p_{min}$, перекрывающих одинаковый энергетический зазор. Иллюстрацией этому могут служить времена жизни $\tau^{MP}_{эксп} = 1/W_{MP}$ для одних и тех же переходов различных РЗ-ионов, приведенные в табл. 2, которые в целом увеличиваются в ряду кристаллов $CaF_2$, $SrF_2$, $PbF_2$ и $BaF_2$. Однако есть и исключения. Например, скорости одинаковых переходов ионов $Nd^{3+}$ немного выше в кристалле $CdF_2$ по сравнению с кристаллом $CaF_2$, несмотря на более протяженный фононный спектр последнего.

Была проведена попытка найти соответствие скоростей МР, рассчитанных теоретически и измеренных экспериментально. Расчет и подгонка проводились при помощи выражения (17) для одночастотной модели (ОЧМ) колебаний кристаллической решетки и, где это было возможно, с помощью выражения (26) усовершенствованной многочастотной модели (МЧМ) нелинейного механизма теории многофононной релаксации. При низких температурах влияние температурного члена несущественно. Параметры моделей кулоновского и обменного взаимодействий примесного редкоземельного иона и ближайших лигандов, используемые при расчетах скоростей МР, приведены в табл. 3 и 4. В качестве подгоночных параметров для каждой модели были использованы только фононные факторы $\eta^{ОЧМ}$ и $\eta^{МЧМ}$ соответственно. Соответствующие значения для каждого перехода приведены в таб. 2. Результаты расчетов $W_0(p_{min})$ также представлены в табл. 2. В рамках МЧМ колебания кристаллической решетки предварительно рассчитывались функции $\rho_p(\Delta E)$, нормированные на собственную площадь, которые являются сверткой $p$ функций плотности фононных состояний $\rho(\Delta E)$ [20]. Функции $\rho(\Delta E)$ определялись из данных по неупругому рассеянию нейтронов в кристаллах $CaF_2$, $SrF_2$, $BaF_2$ и $PbF_2$. Параметр $W^0_{J'\to J}(p)$ в выражениях (17) и (26) имеет размерность вероятности и рассчитывается для всех переходов с использованием параметров моделей кристаллического поля точечных и обменных зарядов.

Фононный фактор η, определенный из эксперимента для обеих моделей колебаний кристаллической решетки как среднее значение по всем измеренным переходам, растет в ряду кристаллов $CaF_2$, $SrF_2$, $BaF_2$ (см. табл. 2). Рост фононного фактора приводит к уменьшению наклона зависимости $W_{MP}(p)$ с ростом числа фононов $p$, что является общей закономерностью, частным случаем которой является результат, обнаруженный в работе [13], а именно незначительное падение скорости МР на переходе $^4G_{11/2} - {}^4F_{9/2}$ иона $Er^{3+}$ с ростом числа фононов $p_{min}$. Если бы фононный фактор оставался постоянным в указанном ряду кристаллов и равнялся, например, величине, полученной для кристалла $CaF_2$ ($\eta$(ОЧМ)=1,44·$10^{-4}$), то в этом ряду кристаллов наблюдалось бы увеличение времени жизни уровня $^4G_{11/2}$ иона эрбия, более чем на 2 порядка величины, при увеличении числа фононов $p_{min}$ на единицу (см. табл. 1). Таким образом, уменьшение наклона зависимости $W_{MP}(p)$ в ряду кристаллов $CaF_2$, $SrF_2$, $BaF_2$ со структурой флюорита мы связываем с увеличением фононного фактора кристаллической матрицы η.

Однако обнаруженный нами рост величины фононного фактора в ряду кристаллов со структурой флюорита требует объяснения. Например, можно заметить, что в кристалле $CaF_2$ масса атома Ca ($M_{Ca}$ = 0,67 $10^{-22}$ г) больше атома F ($M_F$ = 0,32 $10^{-22}$ г) всего в 2 раза, в кристалле $SrF_2$ масса атома стронция ($M_{Sr}$ = 1,45 $10^{-22}$ г) больше массы атома фтора в 4,5 раза, а в кристалле $BaF_2$ масса атома бария ($M_{Ba}$ = 2,28 $10^{-22}$ г) больше массы атома фтора уже в 7 раз. Из точного выражения (15) для параметра видно, что среднюю величину квадрата разницы смещения лиганда и редкоземельного иона относительно их положения равновесия $<(\mathbf{u}_L - \mathbf{u}_{RE})^2>$ можно представить как $<\mathbf{u}_L^2 - 2\,\mathbf{u}_L\,\mathbf{u}_{RE} + \mathbf{u}_{RE}^2>$. Если массы катиона и лиганда сильно отличаются друг от друга, то они будут колебаться в противофазе и перекрестный член $2\,\mathbf{u}_L\,\mathbf{u}_{RE}$ усреднится до нуля. В случае близости величин масс возможно два случая. В первом

случае, если РЗ-ион и лиганд колеблются в одном направлении, то среднее значение $<(u_L - u_{RE})^2>$ будет уменьшаться, и параметр η будет падать. В противном случае среднее значение квадрата разности смещения будет возрастать, и параметр η будет расти. Поскольку в указанном выше ряду кристаллов наблюдается увеличение разности масс катиона и аниона и одновременно рост параметра η, то можно предположить, что в кристалле $CaF_2$ атомы кальция и фтора колеблются в одном направлении и перекрестный член $2\,u_L\,u_{RE}$ вычитается из суммы квадратов $u_L^2 + uR_E^2$, что должно приводить к уменьшению величины η в кристалле $CaF_2$ по сравнению с кристаллом $BaF_2$, для которого перекрестный член будет стремиться к нулю.

Однако экспериментально полученная закономерность изменения величины фононного фактора в ряду кристаллов со структурой флюорита отличается от грубой оценки по правой части выражения (19) ($\eta_{гр}$ в табл. 2), где перекрестный член не учитывается. При грубой оценке наблюдается уменьшение в рассматриваемом ряду кристаллов. Более корректная оценка параметра η, проведенная по средней части выражения (19), дает аналогичную зависимость. При этом во втором случае для расчета средних величин квадрата смещения ионов решетки были использованы собственные вектора смещений, полученные из частотного распределения колебаний в кристаллах $CaF_2$ [14] и $SrF_2$ [8]. При температуре 10 К были получены следующие величины: $\eta(CaF2) = [\langle u_{Ca}^2\rangle + \langle u_F^2\rangle]/6R^2 = 5{,}28*10^{-4}$ и $\eta(CaF_2) = [\langle u_{Ca}^2\rangle + \langle u_F^2\rangle]/6R^2 = 4{,}42*10^{-4}$. Расчетное значение для кристалла $CaF_2$: $Er^{3+}$ близко к значениям фононного фактора $\eta^{МЧМ}$, полученным методом соответствия скоростей МР, рассчитанных в многочастотной модели для тетрагональных L — центров в кристаллах $CaF_2$ : $Er^{3+}$ и $CaF_2$: $Nd^{3+}$ на переходах с зазорами $\Delta E$ = = 1 450 — 1 715 $см^{-1}$ и измеренным экспериментально (см. табл. 2). При этом величины $\eta^{МЧМ}$ получились приблизительно в три раза больше величин $\eta^{ОЧМ}$

С формальной точки зрения, уменьшение величины $<u_L^2 + u_{RE}^2>$ в рассматриваемом ряду кристаллов при увеличении величины $<u_L^2 - 2u_L u_{RE} + u_{RE}^2>$ возможно только в том случае, если РЗ-ион (катион) и лиганд (анион) колеблются в разных направлениях, что противоречит предыдущему выводу о том, что они колеблются в одном направлении. Таким образом, экспериментально наблюдаемый рост параметра в ряду кристаллов со структурой флюорита не находит непротиворечивого физического объяснения в рамках гармонической модели колебаний кристаллической решетки и нелинейного механизма теории многофононной релаксации.

Однако возможно и другое объяснение роста величины параметра в ряду кристаллов со структурой флюорита. Дело в том, что с ростом числа фононов $p$, участвующих в БП (а именно такие переходы в основном рассматриваются для матрицы $BaF_2$), возможен вклад других механизмов многофононной релаксации. В частности, механизма, учитывающего ангармонизм колебания кристаллической решетки. Неучет этого механизма при подгонке полученных теоретически значений скорости МР к значениям, измеренным экспериментально, будет приводить к росту подгоночного параметра η. Этот же довод является правомерным при объяснении увеличения подгоночного параметра (фононного фактора) для обеих моделей колебаний кристаллической решетки с ростом энергетического зазора $\Delta E$ безызлучательного перехода внутри одной кристаллической матрицы, особенно для кристалла $BaF_2$. Кроме того, при расчете скоростей МР из измеренных скоростей распада уровней при больших энергетических зазорах $\Delta E$ излучательные скорости ($A$) могут быть недооценены, а, следовательно, скорости МР — переоценены.

В ходе анализа были выявлены некоторые преимущества многочастотной модели колебаний кристаллической решетки по сравнению с одночастотной моделью. Например, в том же кристалле $CaF_2$ : $Er^{3+}$, многочастотная модель дает меньшее максимальное отклонение (11 — 13 %) от среднего значения фононного фактора $\eta_{ср}$(МЧМ), полученного для разных переходов одного типа центров (тетрагонального ($L$) или тригонального центра) по сравнению с максимальным отклонением (49 %) от среднего значения фононного фактора, полученного в рамках одночастотной модели $\eta_{ср}$(ОЧМ). Использование многочастотной модели кристаллических колебаний увеличивает фононность процесса (число фононов $p_{мч}$, которое дает основной вклад (вклад с максимальным

весом) в МР по сравнению с числом фононов $p_{min}$ для одночастотной модели), особенно для зазоров $E$ > 2000 см$^{-1}$ (см. табл. 2).

Величина фононного фактора $h$ является определяющей при сравнении скоростей МР одного и того же перехода РЗ-иона в разных кристаллах с близкими фононными спектрами. Однако при анализе скоростей МР разных переходов в одном кристалле необходимо учитывать влияние и других параметров. Рассмотрим, например, влияние приведенного матричного элемента $U^{(2)}$ электронного перехода на скорость МР, предсказанное нелинейной теорией МР [21]. Экспериментальное подтверждение находит тот факт, что чем больше $U^{(2)}$, тем быстрее многофононная релаксация. Хорошим примером могут служить два перехода иона $Er^{3+}$ в кристаллах $CaF_2$, $SrF_2$ и $BaF_2$. Это переходы $^4G_{11/2} \to {}^4F_{9/2}$ ($\Delta E$ = 1 740 см$^{-1}$) и $^4F_{9/2} \to {}^4F_{3/2}$ ($\Delta E$ = 1 780 см$^{-1}$) с почти равными энергетическими зазорами $\Delta E$, но имеющие разницу в значениях скорости МР более одного порядка величины из-за высокого значения квадрата приведенного матричного элемента $U^{(2)}$ = 0,3 для перехода $^4G_{11/2} \to {}^4F_{9/2}$. Например, в кристалле $SrF_2$ время затухания уровня $^4G_{11/2}$ ($\tau_{мк}$ = 1,26 мкс) более чем на порядок величины короче по сравнению с уровнем $^4F_{9/2}$ ($\tau_{мк}$ = 15,4 мкс) с нулевым значением величины $U^{(2)}$ на переходе $^4F_{9/2} \to {}^4F_{3/2}$ (см. табл. 2). Аналогичная ситуация наблюдается и для других кристаллов ряда. Следует отметить, что как в тексте, так и в таблице обозначение уровня, которое используется для его идентификации в работе [22], $^4F_{9/2}$ иона $Er^{3+}$ дается в схеме промежуточной связи. При расчетах в схеме LS-связи этот уровень идентифицируется как $^2H_{9/2}$. В частности, последнее обозначение используется в работе [13].

Другая не менее интересная зависимость скорости МР на переходе $^4I_{9/2} \to {}^4I_{11/2}$ иона $Er^{3+}$ в ряду кристаллов со структурой флюорита от расстояния $R_0$ между редкоземельным ионом (РЗ) и ближайшими лигандами была впервые обсуждена в работе [17]. Было обнаружено замедление скорости многофононной релаксации с ростом расстояния $R_0$. Например, в кристалле $CaF_2$: $Er^{3+}$ ($R_0$ = 2,36 Е), несмотря на более протяженный фононный спектр по сравнению с кристаллом $CdF_2$ и, следовательно, меньшее число фононов $p_{min}$, участвующих в БП, измеренное время затухания, обусловленное МР ($\tau^{мк}_{экп}$ = 14,3 мкс) практически не отличается от аналогичного времени в кристалле $CdF_2$: $Er^{3+}$ ($\tau^{мк}_{экп}$ = 14,2 мкс) с меньшим расстоянием РЗ-ион — лиганд ($R_0$ = 2,34 (см. табл. 2). Для переходов с одинаковым числом фононов p в кристаллах $PbF_2$: $Er^{3+}$ ($R_0$ = 2,57Å) ($\tau^{мк}_{экп}$=102 мкс) и $BaF_2$: $Er^{3+}$ ($R_0$ = 2,68 Å) ($\tau^{мк}_{экп}$ = 112,5 мкс) с близкими фононными спектрами также наблюдается некоторое увеличение времени затухания с ростом расстояния $R_0$. Однако наиболее ярко зависимость от расстояния $R_0$ проявляется при сравнении скоростей МР на том же переходе в кристаллах $CdF_2$: $Er^{3+}$ ($\tau^{мк}_{экп}$ = 14,2 мкс) и $SrF_2$: $Er^{3+}$ ($\tau^{мк}_{экп}$ = 45,3 мкс), имеющих одинаковую максимальную частоту фонона и соответственно $p_{min}$ = 6. Значительно большее расстояние в кристалле $SrF_2$: $Er^{3+}$ ($R_0$ = 2,505 Å) по сравнению с кристаллом $CdF_2$: $Er^{3+}$ ($\tau^{мк}_{экп}$ = 14,2 мкс) приводит почти к трехкратному замедлению скорости МР. Полученный результат можно объяснить в рамках нелинейной теории многофононной релаксации. Для этого достаточно для каждого кристалла в ряду кристаллов со структурой флюорита, активированных ионами эрбия, вычислить величину комбинационного электронного фактора $\omega_i^2(k, p)$ (выражение (4)), связанного со скоростью МР линейной зависимостью. Изменение величины будет, во-первых, определяться изменением первого слагаемого $\omega_{kc}^2(k, p)$ (выражение (5)), связанного с кулоновским взаимодействием РЗ-ион — лиганд, и, во-вторых, изменением второго слагаемого $\omega_{ex}^2(k, p)$ (выражение (6)), связанного с обменным взаимодействием. Зависимость первого слагаемого от типа кристаллической матрицы, активированной РЗ-ионами, определяется параметром $a_i^0$ (выражение (7)), где $k$ = 2, 4 и 6), который зависит от эффективного заряда лиганда $q$, среднего значения $k$-й степени радиуса 4f электрона и от $k + 1$ степени расстояния между РЗ-ионом и лигандом. Поскольку в указанном ряду кристаллов эффективный заряд лиганда и тип РЗ-иона не меняются, то основное влияние на скорость МР оказывает расстояние между РЗ-ионом и ближайшими анионами решетки (в данном случае ионами фтора). Величины параметра $a_i^0$ в указанном ряду кристаллов представлены в табл. 4. Чем больше рас-

стояние $R_0$, тем меньше параметр $a_k^0$ и тем меньше должна быть скорость многофононной релаксации. Аналогичный анализ члена $a_k^0$ (выражение (8), обусловленного вкладом некулоновского (обменного) взаимодействия РЗ-ион — лиганд, показывает, что он также уменьшается в указанном ряду кристаллов с ростом $R_0$. Это хорошо согласуется с измеренными скоростями МР на переходе $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ иона $Er^{3+}$ в кристаллических матрицах $CdF_2$ и $SrF_2$. Расчет показывает, что вклад члена, связанного с обменным взаимодействием РЗ-ион — лиганд преобладает в рассматриваемом ряду кристаллов для $p$ от одного до девяти, поэтому функциональная зависимость члена от параметров кристаллической решетки является определяющей для закономерности изменения скорости МР в указанном ряду кристаллов. В выражении (8) интегралы перекрытия $S_{\Pi}$ ($R_0$) не зависят от матрицы. Также согласно работе [24] параметры $G_0$ для одного типа центра иона $Er^{3+}$, например кубического, не меняются в ряду кристаллов со структурой флюорита. Также эти параметры слабо меняются при переходе от кубического к тетрагональному L — и тригональному одиночным центрам. Так что и в этом случае единственным параметром, зависящим от типа матрицы, кроме фононного фактора , оказывается параметр $R_0$. Однако аналитический вид такой зависимости достаточно сложный и определяется не только параметром $b_k^p$, но и членом $F_{\lambda p} = \Phi_{\lambda p} / (b_k^p)^2$.

Таким образом, было установлено, что в ряду кристаллов $CdF_2$, $CaF_2$, $SrF_2$, $PbF_2$ и $BaF_2$ со структурой флюорита, активированных РЗ-ионами, несмотря на различие в протяженности их фононных спектров и, следовательно, различное число фононов $p$, участвующих в безызлучательных переходах между одинаковыми электронными уровнями, укорочение фононного спектра от фторида кальция до фторидов свинца и бария сопровождается незначительным уменьшением скорости многофононной релаксации на оптических переходах среднего ИК-диапазона, что связано с увеличением фононного фактора в $\eta$ в этом ряду кристаллов.

Также экспериментально установлена и в рамках нелинейной теории многофононной релаксации обоснована зависимость скорости МР от расстояния $R_0$ между РЗ-ионом и ближайшими анионами решетки. В ряду кристаллов со структурой флюорита показано: чем больше это расстояние, тем, при прочих равных условиях, меньше скорость МР. Этот вывод нашел свое подтверждение в работе [27]. Например, сульфидные кристаллы, активированные ионом $Nd^{3+}$, обладающие не только коротким фононным спектром, но и существенно большими значениями параметра $R_0$, имеют и существенно меньшие скорости многофононной релаксации, чем фторидные кристаллы с похожими фононными спектрами, но с меньшими расстояниями РЗ-ион — ближайший лиганд.

Показано, что внутри одного кристалла скорости МР для разных безызлучательных переходов с одинаковым числом фононов непосредственно коррелирует с приведенными матричными элементами переходов $U^{(k)}$. Чем они больше, тем больше скорость БП. Для безызлучательных переходов с $p \leq 6$ наиболее сильное влияние оказывает матричный элемент $U^{(2)}$, его вариация может приводить к изменению скорости МР более чем на порядок величины.

*Таблица 1*

***Время распада уровня $^4G_{11/2}$ иона $Er^{3+}$ за счет многофононной релаксации на переходе $^4G_{11/2} \rightarrow {}^5H_{9/2}$ для тригонального оптического центра в ряду кристаллов $CaF_2$, $SrF_2$ и $BaF_2$***

| Кристаллическая матрица | $CaF_2$ | $SrF_2$ | $BaF_2$ |
|---|---|---|---|
| $\hbar\omega_{max}$, $см^{-1}$ | 450 | 380 | 324 |
| $\Delta E_{min}$, $см^{-1}$ [3] | 1 715 | 1 740 | 1 750 |
| $p_{min}$ | 4 | 5 | 6 |
| $\tau_{МР}$, мкс [3] | 0,59 | 1,26 | 2,6 |
| $\eta$(ОЧМ), $10^{-4}$ [30] | 1,44 | 3,56 | 6,71 |
| $\tau_{МР}$, мкс при одинаковом $\eta$ для $CaF_2$ | 0,59 | 116 | 26 600. |

*Таблица 2*

***Скорости излучательной релаксации и времена распада, определяемые безызлучательной релаксацией, для начальных уровней переходов среднего ИК-диапазона в кристаллах со структурой флюорита, активированных РЗ-ионами, и параметры нелинейной теории, определяющие скорость МР. Там, где это было определено, указывается тип оптического центра***

| Ион | Безызлучательный переход | Квадраты приведенных матричных элементов $U^{(k)}$ | $\tau_{изм}$ | $A$, $c^{-1}$ | $\Delta E_1$, $см^{-1}$ | $p_{изм}$ | $\tau^{МР}_{эксп} = 1/W_{МР}$ | $W_0$ ($p_{изм}$), $c^{-1}$ | $\eta^{ОЧМ} \cdot 10^4$ | $p_{эфф}$ | Опт. вклад | $\eta^{МЧМ} \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **$CdF_2$** ($M_{CD}$=1,86 $10^{-22}$, $M_F$=0,32 $10^{-22}$ $R_0$ =2,34 Å, $\hbar\omega_{max}$= 384 $см^{-1}$, $\eta_{груб.}$ = 2,47 $10^{-4}$) | | | | | | | | | | | | |
| $Nd^{3+}$ | $^4G_{7/2} \to {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ | 0,0575 0,2251 0,088 | 37 нс 77K | | 1500 | 4 | L-центр 37 нс | 6,43 $10^{21}$ | 2,54 | | | |
| $Er^{3+}$ | $^4I_{9/2} \to {}^4I_{11/2}$ | 0,0030 0,0674 0,1271 | 14,2 мкс 77K | 140 | 2180 | 6 | 14,2мкс | 3,3 $10^{24}$ | 5,27 | | | |
| **$CaF_2$** ($M_{Ca}$= 0,67 $10^{-22}$, $R_0$ = 2,36 Å, $\hbar\omega_{max}$ = 474 $см^{-1}$, $\eta_{груб.}$ = 2,48 $10^{-4}$) $\eta_{ср.}$(ОЧМ) = 2,16 $10^{-4}$, $\eta_{ср.}$(МЧМ) = 7,83 $10^{-4}$ | | | | | | | | | | | | |
| $Nd^{3+}$ | $^4G_{7/2} \to {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ | 0,0575 0,2251 0,088 | 44 нс 77K | | 1450 | 4 | L-центр 44 нс | 4,87 $10^{21}$ | 2,61 | 4 | 0,72 | 5,2 |
| $Er^{3+}$ | $^4F_{5/2} \to {}^4F_{7/2}$ | 0,0765 0,0503 0,1015 | 150 нс 12K | 2880 | 1585 | 4 | L-центр 150 нс | 2,47 $10^{21}$ | 2,28 | 5 | 0,72 | 6,5 |
| $Er^{3+}$ | $^4F_{5/2} \to {}^4F_{7/2}$ | 0,0765 0,0503 0,1015 | 70 нс 12K | 2880 | 1585 | 4 | Тригон. 70 нс | 2,47 $10^{21}$ | 2,76 | 5 | 0,73 | 7,6 |
| $Er^{3+}$ | $^4G_{11/2} \to {}^4F_{9/2}$ | 0,2906 0,1170 0,1328 | 969 нс 12K | 9800 | 1715 | 4 | L-центр 969 нс | 3,9 $10^{21}$ | 1,28 | 5 | 0,77 | 5,5 |
| $Er^{3+}$ | $^4G_{11/2} \to {}^4F_{9/2}$ | 0,2906 0,1170 0,1328 | 590 нс 12K | 9800 | 1715 | 4 | Тригон. 590 нс | 3,9 $10^{21}$ | 1,44 | 5 | 0,75 | 6,0 |
| $Er^{3+}$ | $^4F_{9/2} \to {}^4F_{9/2}$ | 0 0,0208 0,0087 | 23 мкс 12K | 3490 | 1780 | 4 | L-центр 25 мкс | 1,59 $10^{20}$ | 1,27 | 5 | 0,62 | 6,2 |
| $Er^{3+}$ | $^4F_{9/2} \to {}^4F_{9/2}$ | 0 0,0208 0,0087 | 18,6 мкс 12K | 3490 | 1780 | 4 | Тригон. 19,9 мкс | 1,59 $10^{20}$ | 1,36 | 5 | 0,61 | 6,5 |
| $Er^{3+}$ | $^4I_{9/2} \to {}^4I_{11/2}$ | 0,0030 0,0674 0,1271 | 14,3 мкс 77K | 152 | 2180 | 5 | 14,3 мкс | 4,4 $10^{23}$ | 2,76 | 7 | 0,57 | 10,6 |
| $Ho^{3+}$ | $^5F_5 \to {}^5I_4$ | 0,0001 0,0060 0,0038 | 72,5 мкс 12K | 4450+ 1200 | 2200 | 5 | L-центр 110±15 мкс | 2,86 $10^{21}$ | 3,17 | 7 | 0,60 | 12,6 |
| $Ho^{3+}$ | $^5F_5 \to {}^5I_4$ | 0,0001 0,0060 0,0038 | 114 мкс 12K | 4450± 1200 | 2200 | 5 | Тригон. 253±73 мкс | 2,86 $10^{21}$ | 2,68 | 7 | 0,59 | 11,6 |
| $SrF_2$ (($M_{Sr}$= 1,45 $10^{-22}$, $R_0$ = 2,505 Å, $\hbar\omega_{max}$= 383 $см^{-1}$, $\eta_{груб.}$ = 2,25 $10^{-4}$) $\eta_{ср.}$(ОЧМ) = 3,22 $10^{-4}$, $\eta_{ср.}$(МЧМ) = 11,7 $10^{-4}$ | | | | | | | | | | | | |
| $Nd^{3+}$ | $^4G_{7/2} \to {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ | 0,0575 0,2251 0,088 | 99 нс 77K | | 1500 | 4 | L-центр 99 нс. | 3,44 $10^{21}$ | 2,33 | 5 | 0,60 | 9,9 |
| $Er^{3+}$ | $^4F_{5/2} \to {}^4F_{7/2}$ | 0,0765 0,0503 0,1015 | 300 нс 12K | 2380 | 1500 | 4 | Тригон. 100 нс | 1,43 $10^{21}$ | 2,89 | 5 | 0,52 | 11,0 |
| $Er^{3+}$ | $^4G_{11/2} \to {}^4F_{9/2}$ | 0,2906 0,1170 0,1328 | 1,25 мкс 12K | 9130 | 1740 | 5 | Тригон. 1,26 мкс | 1,39 $10^{23}$ | 3,56 | 6 | 0,60 | 10,6 |
| $Er^{3+}$ | $^4F_{9/2} \to {}^4F_{9/2}$ | 0 0,0208 0,0087 | 14,7 мкс 12K | 3035 | 1780 | 5 | Тригон. 15,4 мкс | 6,11 $10^{21}$ | 4,03 | 6 | 0,46 | 12,3 |
| $Er^{3+}$ | $^4I_{9/2} \to {}^4I_{11/2}$ | 0,0030 0,0674 0,1271 | 45 мкс 77K | 143 | 2180 | 6 | 45,3 мкс | 1,92 $10^{23}$ | 4,75 | 8 | 0,55 | 14,9 |
| $Ho^{3+}$ | $^5F_5 \to {}^5I_4$ | 0,0001 0,0060 0,0038 | 270 мкс 12K | 3400 | 2200 | 6 | L-центр 3,3 мс | 1,91 $10^{21}$ | 1,74 | 7 | 0,66 | 11,6 |

| $PbF_2$ ($M_{Pb}$= 3,44 $10^{-22}$, $R_0$ – 2,57 Å, $\hbar\omega_{max}$ – 337 $см^{-1}$, $\eta_{пр.}$ = 2,18 $10^{-4}$) | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Nd^{3+}$ | $^4G_{7/2} \to {}^4G_{5/2}; {}^4G_{7/2}$ | 0,0575 0,2251 0,088 | 640 нс 77K | | 1500 | 5 | 640 нс | 1,67 $10^{23}$ | 3,95 | 6 | 0,48 | 15,1 |
| $Er^{3+}$ | $^4I_{9/2} \to {}^4I_{11/2}$ | 0,0030 0,0674 0,1271 | 102 мкс 77K | | 2180 | 7 | 102 мкс | 1,08 $10^{26}$ | 7,1 | 10 | 0,51 | 24,6 |
| $BaF_2$ ($M_{Ba}$= 2,28 $10^{-22}$, $R_0$ – 2,68 Å, $\hbar\omega_{max}$ – 324 $см^{-1}$, $\eta_{пр.}$ – 2,17 $10^{-4}$) $\eta_{ср.}$(ОЧМ) – 7,01 $10^{-4}$, $\eta_{ср.}$(МЧМ) – 18,9 $10^{-4}$ | | | | | | | | | | | | |
| $Nd^{3+}$ | $^4G_{7/2} \to {}^4G_{5/2}; {}^4G_{7/2}$ | 0,0575 0,2251 0,088 | 414 нс | | 1500 | 5 | 414 нс | 1,14 $10^{23}$ | 4,63 | 6 | 0,51 | 13,8 |
| $Er^{3+}$ | $^4F_{5/2} \to {}^4F_{7/2}$ | 0,0765 0,0503 0,1015 | 1,7 мкс | 2050 | 1520 | 5 | Тригон. 1,7 мкс | 4,4 $10^{22}$ | 4,22 | 7 | 0,48 | 12,8 |
| $Er^{3+}$ | $^4G_{11/2} \to {}^4F_{9/2}$ | 0,2906 0,1170 0,1328 | 2,5 мкс | 8820 | 1750 | 6 | Тригон. 2,6 мкс | 4,21 $10^{22}$ | 6,71 | 8 | 0,49 | 16,6 |
| $Er^{3+}$ | $^4F_{9/2} \to {}^4F_{3/2}$ | 0 0,0208 0,0087 | 61 мкс | 2840 | 1780 | 6 | Тригон. 73,8 мкс | 1,99 $10^{23}$ | 6,4 | 8 | 0,52 | 16,5 |
| $Tr^{3+}$ | $^4I_{9/2} \to {}^4I_{11/2}$ | 0,0030 0,0674 0,1271 | 111 мкс | 114 | 2180 | 7 | 112,5 мкс | 7,33 $10^{23}$ | 7,4 | 10 | 0,44 | 20,6 |
| $Ho^{3+}$ | $^5F_3 \to {}^5I_4$ | 0,0001 0,0060 0,0038 | 115 мкс | 2680 | 2200 | 7 | 162 мкс | 4,27 $10^{24}$ | 10,6 | 10 | 0,44 | 27,1 |
| $Ho^{3+}$ | $^5I_5 \to {}^5I_6$ | 0,0438 0,1724 0,5727 | 110 мкс | 184 | 2538 | 8 | 112,3 мкс | 1,84 $10^{23}$ | 9,13 | 12 | 0,37 | 24,7 |

*Таблица 3*

***Параметры точечной и обменной моделей кристаллического поля, использующиеся для расчета скоростей многофононной релаксации***

| | $Nd^{3+}$ | $Ho^{3+}$ | $Er^{3+}$ |
|---|---|---|---|
| Z | 8 | 8 | 8 |
| $r^2$ | 1,0010 | 0,689 | 0,666 |
| $r^4$ | 2,4010 | 1,219 | 1,126 |
| $r^6$ | 12,396 | 4,500 | 3,978 |
| $G_s$ | 9 | 14,1 | 14,9 |
| $G_\sigma$ | 9 | 14,1 | 14,9 |
| $G_\pi$ | 11,5 | 17 | 18 |
| **$BaF_2$** ($q$ – 1, $\hbar\omega_{max}$ = 324 $см^{-1}$, $R$ = 2,68 Å) | | | |
| $\alpha_s$ | 1,1230 | 1,3624900 | 1,3892 |
| $\alpha_\sigma$ | 0,7624 | 0,9504980 | 0,9711 |
| $\alpha_\pi$ | 1,0050 | 1,1292978 | 1,1410 |
| $S^0_s$ | 2,64697 | 3,66272 | 3,71563 |
| $S^0_\sigma$ | 0,64540 | 0,89242 | 0,90594 |
| $S^0_\pi$ | 1,32133 | 1,14693 | 1,09952 |
| **$PbF_2$** ($q$ = 1, $\hbar\omega_{max}$ = 337 $см^{-1}$, $R$ = 2,57 Å) | | | |
| $\alpha_s$ | 1,09640 | | 1,366321 |
| $\alpha_\sigma$ | 0,74222 | | 0,963848 |
| $\alpha_\pi$ | 1,00506 | | 1,153967 |
| $S^0_s$ | 2,322830 | | 3,317960 |
| $S^0_\sigma$ | 0,583979 | | 0,874476 |
| $S^0_\pi$ | 1,321600 | | 1,172110 |

| **$SrF_2$** ($q$ = 1, $\hbar\omega_{max}$ = 383 $см^{-1}$, $R$ = 2,505 Å) | | | |
|---|---|---|---|
| $\alpha_s$ | 1,0801 | 1,322706 | 1,35149 |
| $\alpha_\sigma$ | 0,7287 | 0,932670 | 0,957103 |
| $\alpha_\pi$ | 1,0045 | 1,146062 | 1,160778 |
| $S^0_s$ | 2,1492 | 3,016150 | 3,090810 |
| $S^0_\sigma$ | 0,5472 | 0,818163 | 0,846269 |
| $S^0_\pi$ | 1,3182 | 1,244980 | 1,210930 |
| **$CaF_2$** ($q$ – 1, $\hbar\omega_{max}$ = 474 $см^{-1}$, $R$ = 2,36 Å) | | | |
| $\alpha_s$ | 1,0421 | 1,28396 | 1,31428 |
| $\alpha_\sigma$ | 0,6936 | 0,906298 | 0,93373 |
| $\alpha_\pi$ | 1,0017 | 1,155848 | 1,17311 |
| $S^0_s$ | 1,8055 | 2,52556 | 2,60648 |
| $S^0_\sigma$ | 0,4659 | 0,72503 | 0,760357 |
| $S^0_\pi$ | 1,3013 | 1,30218 | 1,28145 |
| **$CdF_2$** ($q$ = 1, $\hbar\omega_{max}$ = 384 $см^{-1}$, $R$ = 2,34 Å) | | | |
| $\alpha_s$ | 1,0367 | 1,278132 | 1,308652 |
| $\alpha_\sigma$ | 0,6882 | 0,901713 | 0,929541 |
| $\alpha_\pi$ | 1,001144 | 1,156840 | 1,174452 |
| $S^0_s$ | 1,762460 | 2,461250 | 2,54227 |
| $S^0_\sigma$ | 0,454934 | 0,710442 | 0,746361 |
| $S^0_\pi$ | 1,298060 | 1,307890 | 1,28906 |

*Таблица 4*

***Рассчитанные параметры кристаллического поля модели обменных кулоновских зарядов для кристаллов со структурой флюорита, активированных ионами эрбия***

| | Атомные параметры | | | | Параметры Кристаллического поля обменных зарядов | | | Параметры кристаллического поля кулоновских зарядов | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Кристаллы | $R_0$(A) | $S_0^2 \times 10^{-4}$ | $S_2^2 \times 10^{-4}$ | $S_4^2 \times 10^{-4}$ | $b_2^0$ (см$^{-1}$) | $b_2^0$ (см$^{-1}$) | $b_6^0$ (см$^{-1}$) | $a_2^0$ (см$^{-1}$) | $a_4^0$ (см$^{-1}$) | $a_6^0$ (см$^{-1}$) |
| $CdF_2$:$Er^{3+}$ | 2,34 | 0,608 | 1,499 | 0,512 | 805,32 | 613,71 | 312,59 | 4 248,68 | 204,09 | 25,53 |
| $CaF_2$:$Er^{3+}$ | 2,36 | 0,551 | 1,397 | 0,469 | 735,83 | 561,95 | 288,72 | 4 141,58 | 195,59 | 24,05 |
| $SrF_2$:$Er^{3+}$ | 2,505 | 0,265 | 0,831 | 0,247 | 382,81 | 296,37 | 168,55 | 3 463,20 | 145,16 | 15,84 |
| $PbF_2$:$Er^{3+}$ | 2,57 | 0,190 | 0,657 | 0,186 | 286,08 | 222,67 | 123,03 | 3 207,02 | 127,71 | 13,24 |
| $BaF_2$:$Er^{3+}$ | 2,68 | 0,107 | 0,439 | 0,116 | 174,98 | 137,23 | 77,91 | 2 828,11 | 105,57 | 9,88 |

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Riseberg L. A., Moos H. W.** Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals, (1968). Phys. Rev. 174, 429 — 438 .

2. **Bowman S. R., Shaw L. B., Feldman B. J., Ganem J.** A 7 мкм praseodymium-based solid-state laser // IEEE J. Quantum Electron., (1996). V. 32, p. 646 — 649

3. **Bowman S. R., Searles S. K., Jenkins N. W., Qadri S. B., Skelton E. F., Ganem J.** Diode pumped room temperature 4.6 мкм erbium laser // Proceedings of Advanced Solid State Lasers Conference (Seattle, Wash., 2001). P. 54 — 86.

4. **Orlovskii Yu. V., Pukhov K. K., Basiev T. T., Tsuboi T.** Nonlinear mechanism of multiphonon relaxation of the energy of electronic excitation in optical crystals doped with rare-earth ions // Optical Materials. (1995). V. 4. P. 583 — 595.

5. **Nostrand M. C., Page R. H., Payne S. A., Krupke W. F.** Room-temperature laser action at 4,3 — 4.4 мкм in $CaGa_2S_4$ : $Dy^{2+}$. // Optics Letters. (1999). V. 24. P. 1215 — 1217.

6. **Basiev T. T., Doroshenko M. E., Osiko V. V., Badikov V. V.** Mid IR laser oscillations in new low phonon $PbGa_2S_4$ : $Dy^{2+}$ crystal // Advanced Solid State Photonics, February 6-8, 2005. Vienna, Austria, Technical digest, TuB10.

7. **Bauman R. P., Porto S. P. S.** Lattice vibrations and structure of rare- earth fluorides // Phys. Rev. № 161. (1967). P. 842 – 847.

8. **Elcombe M. M.** The lattice dynamics of strontium fluoride // J. Phys. C: Solid State Phys. № 5, (1972). P. 2702 — 2710.

9. **Krishnamurthy N., Soots V.** Raman spectra of $CdF_2$ and $PbF_2$ // Canadian Journal of Physics, № 48, (1970). P. 1104 — 1107.

10. **Dickens M. H., Hutchings M. T.** Inelastic neutron scattering study of the phonon dispersion relation of $PbF_2$ at 10K // J. Phys. C: Solid State Phys. V. 11. (1978). P. 461 — 468.

11. Hurrel J. P. and Minkiewicz V. J. The crystal dynamics of barium fluoride // Solid State Communications. № 8. (1970). P. 463 — 466.

12. **Mamedov N., Ida S. Aoki-Matsumoto T., Kato A., Yamazaki M., Yamomoto N., Shishido T., Iwai K.** One-phonon spectra and effective phonon density-of-states in $CaGa_2S_4$. Japan J. Applied Phys. № 39, (2000). P. 307 — 309.

13. **Miller M. P., Wright J. C.** Chem. Phys J. Multiphonon and energy transfer relaxation in charge compensated crystals 71(1). (1979). P. 324 — 338.

14. **Elcombe M. M., Pryor A. W.** The lattice dynamics of calcium fluoride // J. Phys. C. № 3, (1970). P. 492 — 499.

15. **Свешникова Е. Б., Строганов А. А., Тимофеев Н. Т.** // Оптика и спектроскопия. 64, 73 — 78 (1988).

16. **Basiev T. T., Orlovskii Yu. V., Vorob'ev I. N., Dmitruk L. N., Efimenko T. D., Skvortsov V. N., Konyushkin V. A., Osiko V. V.** Relaxation of mid-IR transitions of $Nd^{3+}$ in laser crystals with «short»

phonon spectra. NATO Science Series, In Proceeding of the NATO Advanced Research Workshop on Physics of Lasers Crystals, J.-C. Krupa and N. A. Kulagin, eds. (Kluwer Academic Publishers, 2003). Vol. 126, P. 51 — 61.

17. **Orlovskii Yu. V., Basiev T. T., Pukhov K. K., Vorob'ev I. N., Papashvili A. G., Pelle F., Osiko V. V.** Multiphonon relaxation of mid IR transitions of rare- earth ions in the crystals with fluorite structure // Journal of Lumin., (2001). V. 94/95, V. 791 — 795.

18. **Seelbinder M. B., Wright J. C.** Site-selective spectroscopy of $CaF_2$: $Ho^{3+}$". Phys. Rev. B. 20 4308 — 4320 (1979).

19. **Mujaji M., Jones G. D., Syme R. W. G.** Polarization study and crystal-field analysis of the laser-selective excitation spectra of Ho3+ ions in $CaF_2$ and $SrF_2$ crystals. Phys. Rev. B. 46. 14398 — 14411 (1992).

20. **Orlovskii Yu. V., Basiev T. T., Pukhov K. K., Glushkov N. A., Alimov O. K., Mirov S. B.** Multiphonon relaxation of mid IR transitions of rare-earthions in fluorite type crystals, in the Proceedings volume of the Advanced Solid-State Photonics 2004, author: Gregory Quarles, (Optical Society of America, Washington, D. C., TOPS Volume 94, 2004), P. 440 — 445.

21. **Orlovskii Yu. V., Reeves R. J., Powell R. C., Basiev T. T., Pukhov K. K.** Multiple- phonon nonradiative relaxation: Experimental rates in fluoride crystals doped with $Er^{3+}$ and $Nd^{3+}$ ions and a theoretical model. Phys. Rev. B. 49, 3821 — 3830. (1994).

22. **Orlovskii Yu. V., Basiev T. T., Pukhov K. K., Polyachenkova M. V., Fedorov P. P., Alimov O. K., Gorokhova E. I., Demidenko V. A., Khristich O. A.** Oxysulfide optical ceramics doped by $Nd^{3+}$ for one micron lasing, Journal of Lumin.. (2006) in press, doi:10.1016/j.jlumin.2006.08.031. Available now at Science Direct.

23. **Carnall W. T.** Hannah Crosswhite and Crosswhite H. M. Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in $LaF_3$ Aragone National Laboratory, Internal Report (1977).

24. **Malkin B. Z.** Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions. A. A. Kaplyanskii and R. M. Macfarlane, eds. (North-Holland, Amsterdam 1987). Chap. 2, P. 13.

25. **Pukhov K. K., Sakun V. P.** Theory of nonradiative multiphonon transitions in impurity centers with extremely weak electron-phonon coupling. Phys. Stat. Sol. (b), 93, 391-402 (1979).

26. **Basiev T. T., Orlovskii Yu. V., Pukhov K. K., Sigachev V. B., Doroshenko M. E., Vorob'ev I. N.** Multiphonon relaxation rates measurements and theoretical calculations in the frame of non-linear and non-Coulomb model of a rare-earth ion-ligand interaction. J. Lumin., 68, 241 — 254 (1996).

27. **Orlovskii Yu. V., Basiev T. T., Pukhov K. K., Alimov O. K., Doroshenko M. E., Polyachenkova M. V., Dmitruk L. N., Osiko V. V., Badikov D. V., Badikov V. V., Mirov S. B.** Mid-IR transitions of trivalent neodymium in low phonon laser crystals. Optical Materials (2006) doi:10.1016/j.optmat.2006.05.009. Available now at Science Direct.

*Поступила 14.03.07*

# СТРУКТУРА ПЛЕНОК $Si/Al_2O_3$ И ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

**С. А. Денисов**,
**В. Г. Шенгуров**, доктор физико-математических наук,
**С. П. Светлов**, кандидат физико-математических наук,
**В. Ю. Чалков**

Выращивание эпитаксиальных слоев кремния на сапфире (КНС) методом молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) требует определенной подготовки подложек и соответствующих условий роста [5; 6]. Сообщалось, что предэпитаксиальный отжиг подложек in situ должен проводиться при температуре 1 450 °С в течение 30 мин. Сапфировые подложки использовали с ориентацией $(1\bar{1}02)$. При испарении кремния с помощью электронной пушки в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-9}$ Торр были выращены субмикронные слои кремния с ориентацией (100). Температу-

© С. А. Денисов, В. Г. Шенгуров, С. П. Светлов, В. Ю. Чалков, 2007

ра роста была выбрана в одном случае равной 670 °С [6], а в другом — 750 °С [5].

Реальная структура эпитаксиальных слоев кремния на сапфире существенно зависит от температуры подложки.

Целью данной работы явилось исследование зависимости структурного совершенства слоев КНС от температуры роста методом сублимационной МЛЭ, а также поиск путей для улучшения структурного совершенства слоев кремния и сглаживания их поверхности.

**Методика эксперимента**

Выращивание слоев КНС проводили в сверхвысоковакуумной установке методом сублимационной МЛЭ по методике, описанной в [2]. В качестве подложки использовали пластины сапфира ориентации $(1\bar{1}02)$ и размером пластин 35 x 35 мм. Перед ростом структур проводился отжиг подложки при 1 400 °С в течение 30 мин. Затем снижали температуру подложки до заданной и проводили рост слоя кремния. Выращивание слоев кремния проводили со скоростью роста ~ 1 мкм/ч. Некоторые структуры после их исследования вновь загружали в вакуумную установку и проводили отжиг при температуре 850 °С в течение двух часов. При выращивании эпитаксиальных слоев и их отжиге давление в камере составляло ~ $10^{-7}$ Торр.

Структурное совершенство слоев оценивалось по ширине кривой качания и данным электронографии. Дифракционные кривые снимались на двухкристальном рентгеновском спектрометре по схеме $(n;-n)$ с использованием $CuK\alpha_1$-излучения. Электронограммы от исследуемых образцов снимались на отечественном электронографе ЭМР-102 при ускоряющем напряжении, равном 50 кВ, в режиме «на отражение». Морфология поверхности слоев исследовалась с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ) на приборе TMX-2100 «Accurex».

**Зависимость структуры эпитаксиальных слоев КНС от температуры роста**

Детальное исследование влияния температуры подложки на рост эпитаксиальных слоев кремния на сапфире было проведено в работе [3]. Нами были выращены методом МЛЭ монокристаллические слои кремния на подложке сапфира $(1\bar{1}02)$ в интервале температур 600 — 850 °С. Осаждение кремния ниже 600 °С приводило к росту поликристаллических пленок. В диапазоне температур приблизительно между 850° и 925 °С наблюдалось фасетирование растущего слоя кремния. При осаждении на подложку, нагретую выше 925 °С, происходило ее травление. Следует отметить, что в настоящей работе рост слоев кремния проводили из сублимирующего кремниевого источника.

Проведена серия опытов по осаждению слоев кремния толщиной 0,5 мкм в интервале температур подложки 550—850 °С. По данным электронографии, все слои, выращенные в этом интервале температур, были монокристаллическими. На электронограммах присутствовали только кикучи-линии и кикучи-полосы. На снимках от слоев, выращенных при 550 °С, резкость кикучи-картин невысокая, но с повышением температуры роста их резкость увеличивалась, что свидетельствовало об улучшении структуры слоев кремния.

Данные по исследованию КНС-структур методом рентгенографии приведены на рис. 1, где видно, что наиболее совершенные по структуре слои кремния растут в интервале температур 700 — 750 °С. Величина ширины кривой качания $\Delta\omega_{1/2}$ в этих структурах составляет 16 (рис. 1). При снижении температуры роста наблюдается увеличение этого параметра. Ухудшение структурного совершенства наблюдается и в слоях, выращенных при более высоких температурах (> 800 °С). Отметим, что такой же немонотонный характер зависимости $\Delta\omega_{1/2}$ от температуры роста наблюдался и для КНС-структур с большей толщиной слоя кремния ($d$ = 1 мкм).

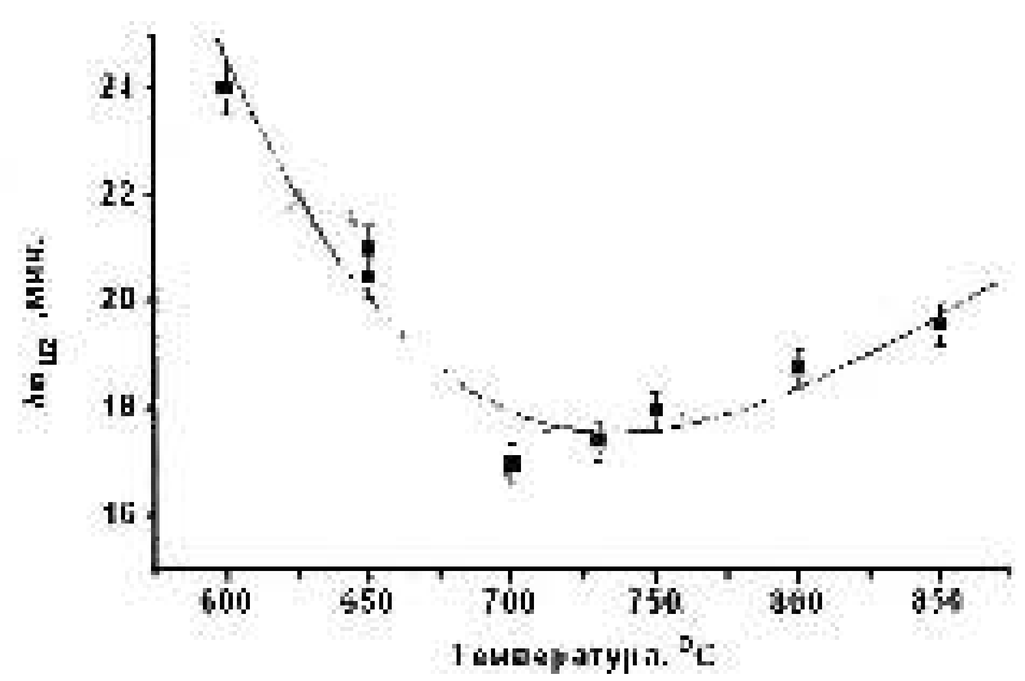



*Рисунок 1*
*Зависимость ширины кривой качания слоев кремния на сапфире от температуры роста. Толщина пленок 0,5 мкм*

Выращенные в указанном выше интервале температур слои кремния имели ориентацию

(100). В наших опытах снижение температуры роста до 550 °С и приводило к ухудшению структурного совершенства слоев, но было установлено, что они остаются монокристаллическими. В то же время эти слои состоят из зерен ориентаций (100) и (110). О появлении дополнительной ориентации пленки кремния сообщалось и в работе [3]; при этом отмечалось, что скорость зарождения зерен с ориентацией (110) при низких температурах роста выше скорости зарождения зерен с ориентацией (100).

Полученную зависимость структурного совершенства слоев кремния на сапфире можно объяснить следующим образом. С уменьшением температуры роста уменьшается скорость миграции атомов кремния по поверхности подложки, т. е. увеличивается вероятность роста трехмерных зародышей. При высоких температурах ухудшение структурного совершенства, по-видимому, связано с химической реакцией кремния с подложкой, в результате которой образуется оксид SiO и Al [3]. Так же увеличивается диффузия атомов алюминия в кремниевый слой.

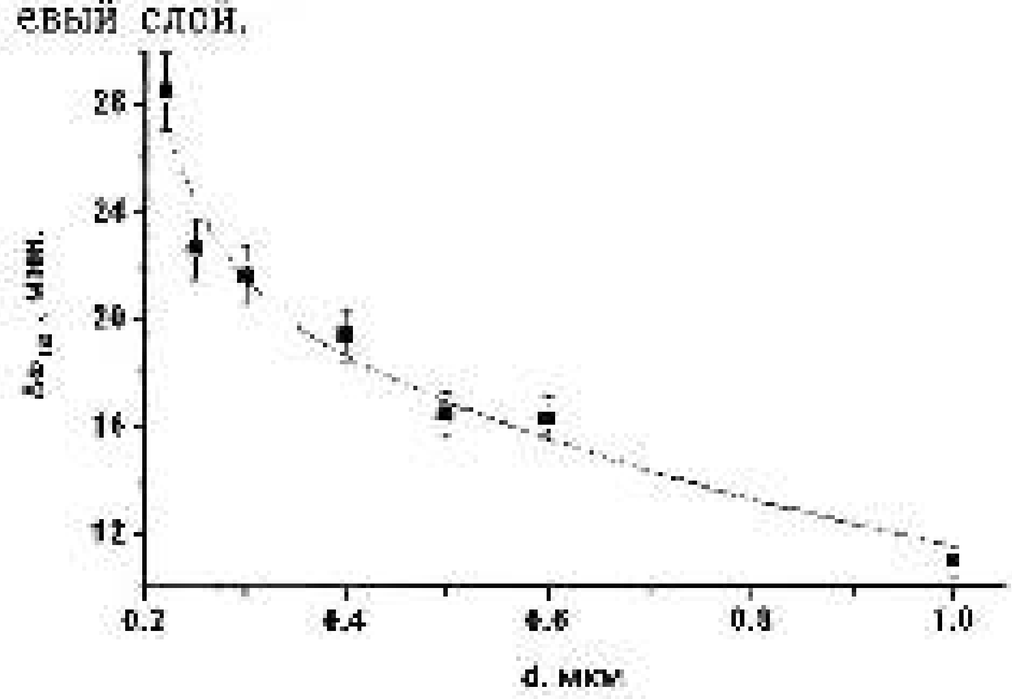



*Рисунок 2*
***Зависимость структурного совершенства от толщины слоя кремния. Температура роста 700 °С***

Нами было исследовано и структурное совершенство слоев от их толщины. На рис. 2 приведена зависимость величины $\Delta\omega_{1/2}$ от толщины слоев от 1,0 до 0,2 мкм, выращенных при $T_s$ = 700 °С. Видно, что с уменьшением толщины слоя его структурное совершенство ухудшается. При этом отметим, что даже тонкие слои (0,2 мкм) остаются монокристаллическими: на электронограммах, снятых с их поверхности, наблюдаются кикучи-линии и слои сохраняют ориентацию (100).

Улучшение структурного совершенства с увеличением толщины слоя можно связать с тем, что в процессе роста пленки в каждом новом слое атомов кремния за счет ввода дислокаций уменьшаются механические напряжения, вызванные несоответствием параметров кристаллических решеток сапфира и кремния.

**Отжиг выращенных КНС-структур**

Послеростовой отжиг КНС-структур был использован нами для улучшения кристаллического качества слоев, выращенных при низких температурах (550 — 600 °С). Результаты исследования приведены в табл. 1. Уменьшение ширины пика Si(100) в два раза наблюдалось для слоя, выращенного при 550 °С. В слоях, выращенных при 600 °С, изменения этого параметра после отжига КНС-структур не происходит. Отметим также, что после отжига КНС-структур с двойной ориентацией слоев сохранялась лишь ориентация (100).

Как было показано в работе [1], при достаточно высоких температурах отжига происходит преобладание одной ориентации над другими: для кремния это ориентация (100). Смена или выделение одной преимущественной ориентации в пленках кремния после отжига КНС-структуры объясняется стремлением поверхностной энергии пленки к минимуму. Значение поверхностной энергии пленки с ориентацией (100) меньше, чем пленки с ориентацией (110) [1]. Смена ориентации в пленках предположительно происходит из-за увеличения размера блоков с одной ориентацией за счет поглощения других, как это происходит в текстурированных поликристаллических пленках кремния.

*Таблица1*
***Изменение параметров структуры слоев кремния на сапфире после отжига***

| Температура роста, $T_s$, °С | До отжига | | После отжига | |
|---|---|---|---|---|
| | ориентация слоя | $\Delta\omega_{1/2}$, мин | Ориентация слоя | $\Delta\omega_{1/2}$, мин |
| 550 | (100) | - 60,0 | (100) | 31,6 |
| | (110) | - 42,0 | | |
| 550 | (110) | 23,4 | (100) | 25 |
| 600 | (100) | 31,6 | (100) | 31,6 |

**Слои КНС с прослойкой аморфного кремния**

Для улучшения морфологии слоев кремния на сапфире нами использовалось предосаждение непосредственно на подложку при температуре, близкой к комнатной, тонкого слоя кремния. Такой прием был опробован раньше при выращивании КНС-структур пиролизом силана [4], а также слоев кремния на подложках $CaF_2$ [7].

Для этого после высокотемпературного отжига температуру подложки снижали до температуры, близкой к комнатной, и на различные части подложки осаждали слои кремния в течение 5, 10 и 15 с. Для этого через каждые 5 с часть подложки закрывали заслонкой. После этого температуру подложки поднимали до 700 °С и на всю поверхность подложки осаждали слой толщиной ~ 0,5 мкм.

При исследовании методом электронографии структурного совершенства пленки кремния, выращенной на различных участках подложки, выявили следующее (рис. 3). На участке пленки кремния, выращенной при 700 °С непосредственно на сапфире, наблюдались точечные рефлексы и кикучи-линии. Рост пленки кремния на аморфной прослойке, выращенной в течение 5 с, приводил к мозаичной структуре. Слои кремния с прослойкой, время роста которой ≥ 10 с, имели поликристаллическую структуру.

АСМ показывает, что поверхность слоя, выращенного на прослойке кремния, имеет более гладкую поверхность по сравнению с шероховатой поверхностью слоя кремния, выращенного непосредственно на сапфире (рис. 4).

Наши результаты исследований согласуются с результатами, приведенными в статье [1], где указывается, что поверхность слоя кремния, выращенного на прослойке толщиной 20 Е, лучше, чем у слоя без прослойки.

*а* *б*

*Рисунок 3*
*Электронограммы от слоев, выращенных при 700 °С непосредственно на сапфире*

Механизм эпитаксиального роста кремния на промежуточном слое был исследован при анализе начальной стадии выращивания в [7]. Результаты этих исследований показали, что промежуточный слой кремния, имеющий, первоначально, вероятно, аморфную структуру, переформировывается в почти эпитаксиальную путем твердофазной эпитаксии при подъеме температуры от комнатной до температуры роста. Это способствует в дальнейшем эпитаксиальному росту кремния при повышенных температурах.

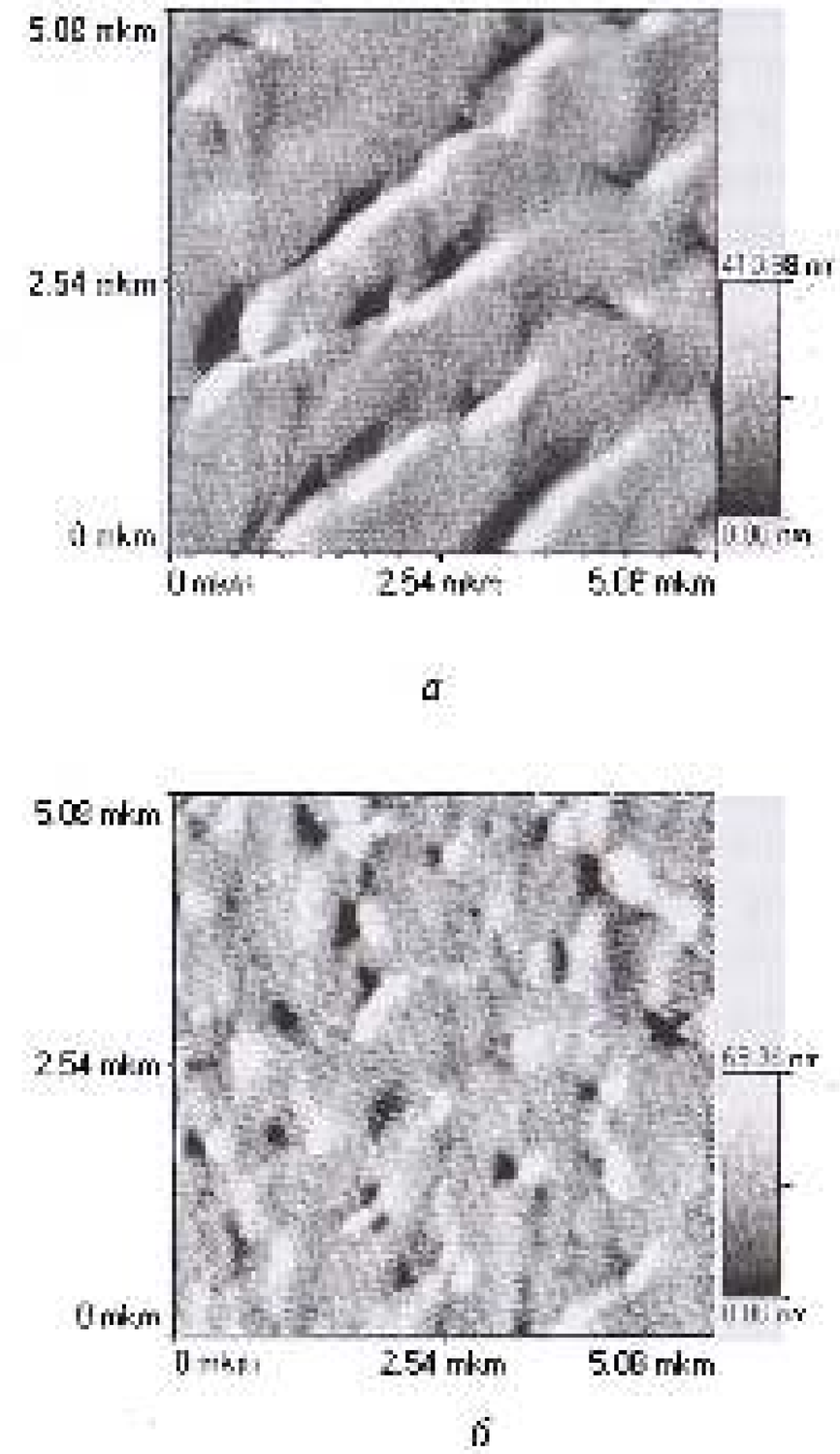



*Рисунок 4*
*Морфология поверхности от слоев, выращенных при 700 °С непосредственнона сапфире (а) и на прослойке (б)*

Исследовано структурное совершенство слоев кремния на подложках сапфира в зависимости от температуры роста. Эпитаксиальные слои хорошего кристаллографического качества были получены в интервале температур подложки 600—850 °С. Использовано несколько подходов для повышения структурного совер-

шенства и морфологии поверхности КНС-структур. Установлено, что послеростовой отжиг в сверхвысоком вакууме приводит к улучшению структуры слоев, выращенных при низкой температуре: уменьшается величина ширины кривой качания в 2 раза и из двух ориентаций пленки кремния остается основная (100). Введение промежуточного слоя кремния, осажденного при температуре, близкой к комнатной, позволяет улучшить морфологию пленки кремния на сапфире.

Авторы выражают благодарность В. Н. Трушину за проведение измерений методом рентгеновской дифракции, Е. А. Питиримовой за измерение методом электронографии и Е. В. Короткову за измерения на АСМ.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Горелик С. С.** Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский // М.: Металлургия, 1988. С. 574.

2. **Денисов С. А.** Выращивание монокристаллических субмикронных слоев кремния на сапфире методом сублимационной молекулярно-лучевой эпитаксии /С. А. Денисов, В. Г. Шешуров, С. П. Светлов, В. Ю. Чалков, Д. А. Павлов, Ю. Н. Дроздов, П. А. Шиляев // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2005. № 11. С. 32 — 39.

3. **Chang C. C.** Silicon-on-Sapphire Epitaxy by Vacuum Sublimation: LEED-Auger Studies and Electronic Properties of the Films /C. C. Chang // J. Vac. Sci. Technol. 1971. Vol. 8. P. 500.

4. **Makoto I.** Growth and properties of Si films on sapphire with predeposited amorphous Si layers. / Ishida Makoto, Yasuda Yukio, Ohyama Hidenori, Wakamatsu Hidetoshi [et. al] // J Appl. Phys. 1986. Vol. 59, № 12. P. 4073 — 4078.

5. **Richmond E. D.** Molecular beam epitaxy versus chemical vapor deposition of silicon on sapphire / E. D. Richmond, M. E. Twigg, S. Qadri, J. B. Pellegrino, M. T. Duffey // Appl. Phys. Lett. 1990. Vol. 56, № 25. P. 2551 — 2553.

6. **Richmond E. D.** MBE-grown silicon on sapphire / E. D. Richmond // Thin Solid Film. 1990. № 192. P. 287 — 294.

7. **Tanemasa A.** Epitaxial growth of Si films on $CaF_2$ Si structures with thin Si layers predeposited at room temperature / Asano Tanemasa, Ishiwara Hiroshi // J. Appl. Phys. 1984. Vol. 55, № 10. P. 3566 — 3570.

*Поступила 14.03.07.*

# ВЛИЯНИЕ γ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ ГЕРМАНОСИЛЛЕНИТА, СОДЕРЖАЩИХ $Cr^{3+}$ И $Fe^{3+}$

**Н. Г. Горащенко**, кандидат химических наук,
**И. В. Степанова**

Монокристаллы со структурой силленита [2] ($Bi_{12}MO_{20}$, $M = Ge^{4+}$, $Si^{4+}$) (рис. 1) используются в различных акусто- и оптоэлектронных устройствах (пьезодатчики, линии задержки электромагнитных сигналов, электро- и магнитооптические измерители напряженности полей, пространственно-временные модуляторы света и др.). По комплексу физико-химических свойств силлениты являются материалом, перспективным для использования в линиях контроля и управления ядерных реакторов.

Однако степень радиационной устойчивости этих материалов к настоящему времени практически не изучена. Известно, что большинство свойств силленитов зависят как от ионов, составляющих их структуру, так и от условий получения и обработки монокристаллов [1; 3]. Предметом наших исследований было изучение

© Н. Г. Горащенко, И. В. Степанова, 2007

влияния легирования $Cr^{3+}$ и $Fe^{3+}$ и гамма-облучения на физико-химические свойства германосилленита ($Bi_{12}GeO_{20}$).

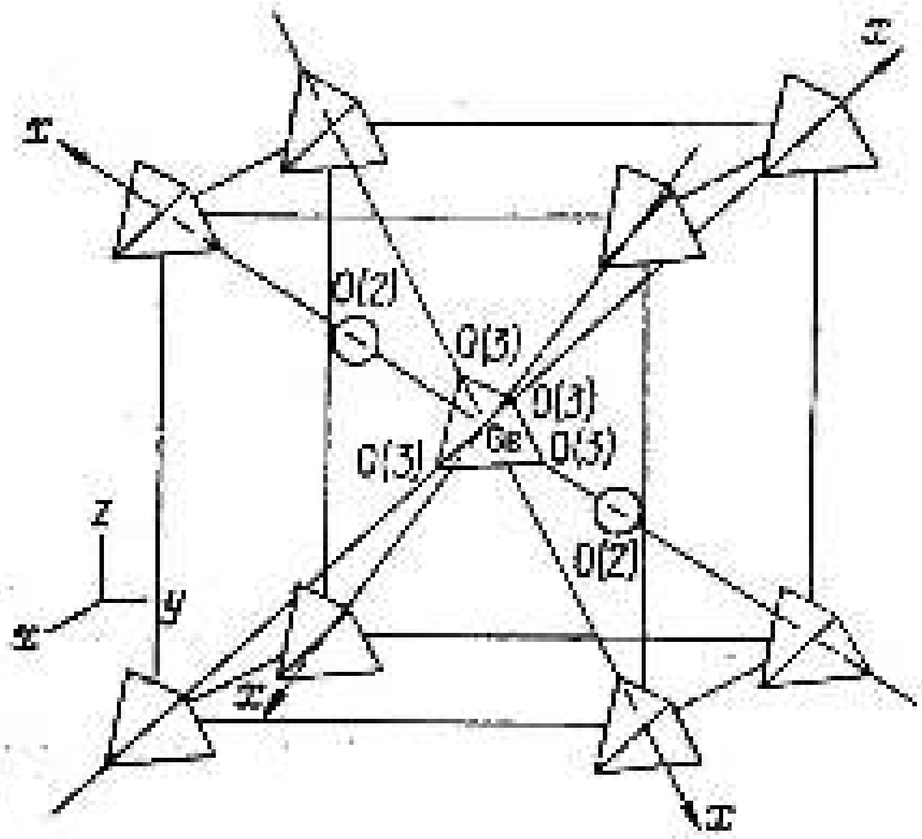



*Рисунок 1*
***Элементарная ячейка $Bi_{12}GeO_{20}$***

Твердофазный синтез шихты проводили в муфельной печи, при температуре 740—760 °С в течение 30 ч с периодическим перетиранием спека. Выращивание монокристаллов силленитов осуществляли по методу Чохральского в печи сопротивления с использованием платинового тигля, имеющего форму усеченного конуса (диаметром зеркала расплава 25 мм). В качестве затравки применяли чистый (нелегированный) германосилленит, ориентированный в направлении <100>, длиной 10 мм и диаметром 2 мм. Процесс вели на воздухе при скорости вытягивания 3,5 мм/ч и скорости вращения штока 96 об / мин.

С целью снятия термических напряжений после процесса роста проводили отжиг кристаллов. Первичный отжиг осуществляли непосредственно в ростовой камере. Он состоял из следующих этапов:

1) выдерживание в печи при температуре роста в течение часа;

2) понижение температуры со скоростью 100 °С / ч, до достижения температуры, равной 200 °С;

3) охлаждение кристалла до комнатной температуры со скоростью охлаждения печи.

Вторичный отжиг проводили в муфельной печи при 620 — 640 °С в течение 2 ч с последующим плавным снижением температуры до комнатной.

Облучение кристаллов проводили на установке $O^{60}Co$ РХМ-γ-20. Мощность дозы равнялась 0,29 Гр / с. Время облучения составило 116 ч для Cr-содержащих и 167 ч для германо- и Fe-содержащих силленитов, а доза — 121 кГр и 174 кГр соответственно. Для снятия радиационных напряжений кристаллические пластины отжигали при $T$ = 640 — 680 °С в течение 5 ч.

Выращенные кристаллы германосилленита характеризуются желтой окраской (рис. 2). Кристаллы, содержащие $Cr^{3+}$, — темно-красные, а содержащие $Fe^{3+}$, — почти черные, с металлическим блеском.

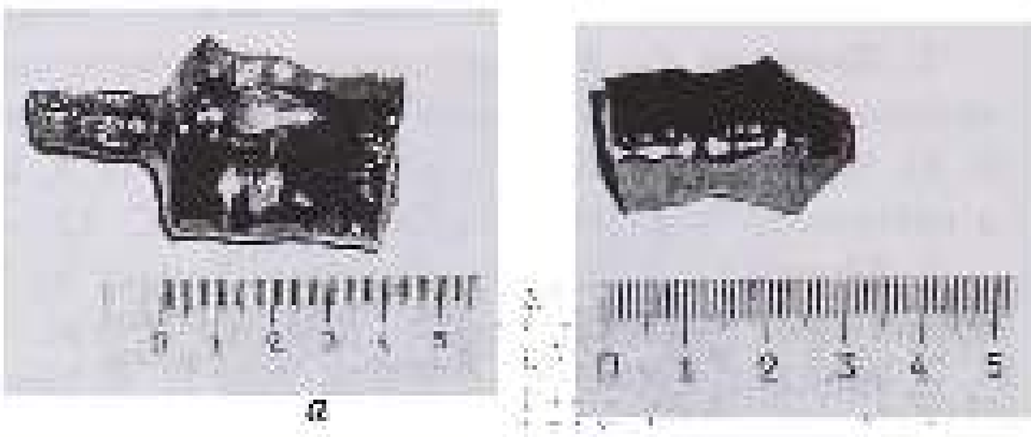



*Рисунок 2*
***Внешний вид полученных монокристаллов: а — $Bi_{12}GeO_{20}$, б — $Bi_{12}GeO_{20}$-$Cr^{3+}$***

В диапазоне 400 — 1 000 нм были сняты спектры поглощения полученных кристаллов до и после облучения, а также после облучения и отжига.

Облучение значительно изменяет спектр поглощения $Bi_{12}GeO_{20}$ (рис. 3). В области 475 — 1 000 нм поглощение возрастает на 30 %. Отжиг незначительно снижает поглощение в области 475 — 700 нм и увеличивает в области 700 — 800 нм, при этом вид спектра приближается к исходному. Предполагаем, что увеличение времени отжига приведет к дальнейшему снижению поглощения в исследуемом диапазоне длин волн.

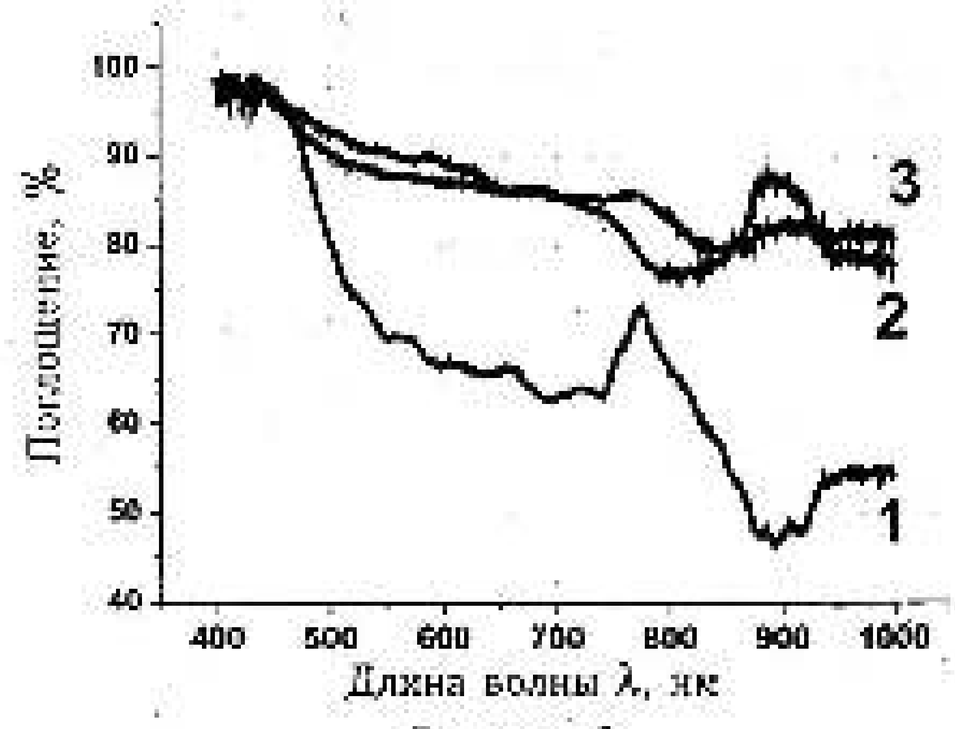



*Рисунок 3*
***Спектры поглощения $Bi_{12}GeO_{20}$: 1 — до облучения; 2 — после облучения; 3 — после отжига***

Введение ионов $Cr^{3+}$ дает дополнительный максимум поглощения в длинноволновой части спектра (рис. 4), причем увеличение концентрации примеси незначительно повышает поглощение кристаллов. Облучение легированных кристаллов повышает коэффициент поглощения, не меняя характера спектральной зависимости, что мы связываем с ростом числа центров поглощения вследствие облучения.

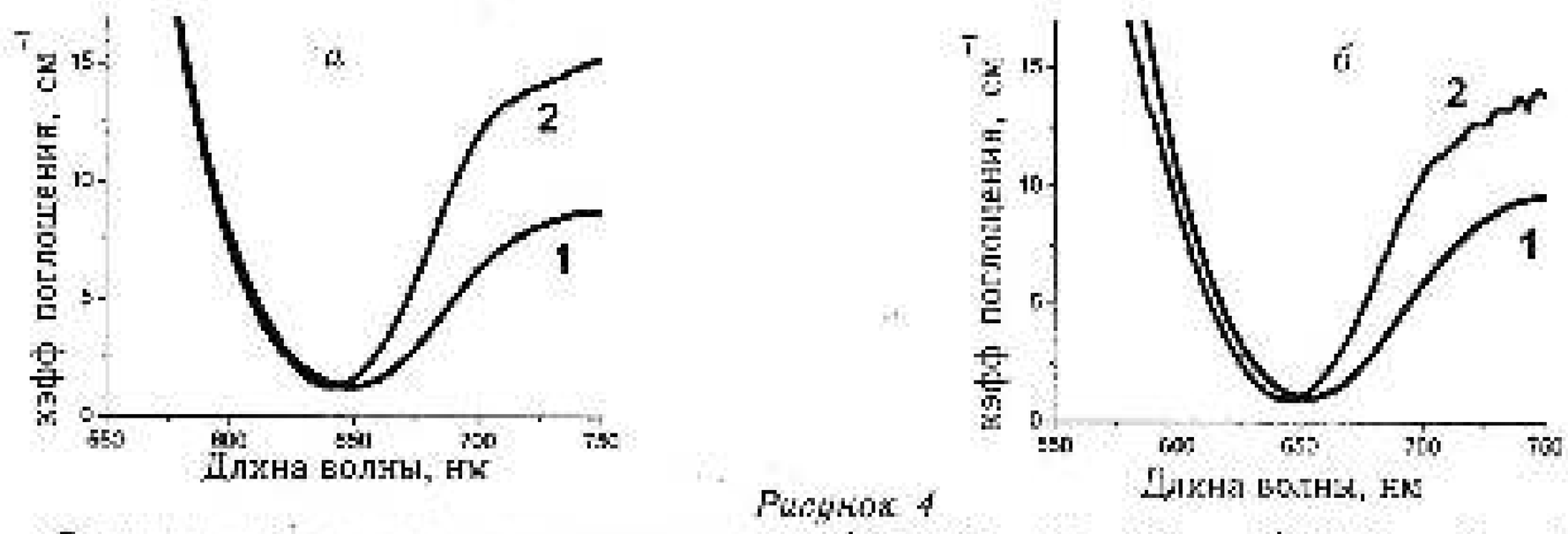



*Рисунок 4*

***Спектры поглощения монокристаллов: а) $Bi_{12}Ge_{0.98}Cr_{0.02}O_{19.99}$ б) $Bi_{12}Ge_{0.97}Cr_{0.03}O_{19.956}$ (1 — до облучения, 2 — после облучения)***

В спектре поглощения монокристаллов, содержащих ионы $Fe^{3+}$, наблюдаются две полосы поглощения (рис. 5).

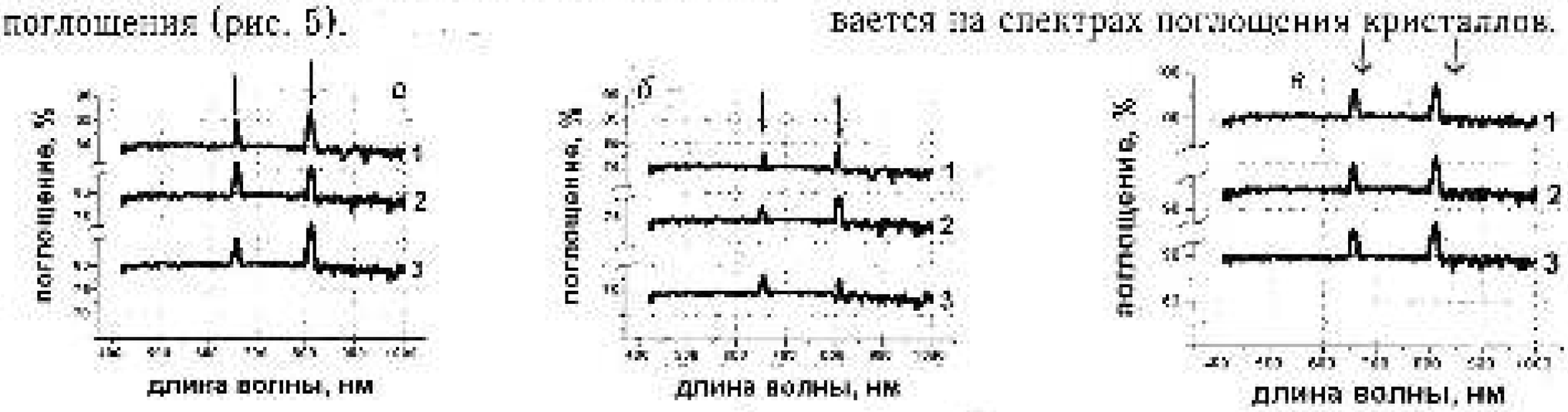



*Рисунок 5*

***Спектры поглощения монокристаллов: а) $Bi_{12}Ge_{0.75}Fe_{0.25}O_{19.875}$; б) $Bi_{12}Ge_{0.5}Fe_{0.5}O_{19.75}$; в) $Bi_{25}FeO_{39}$ (1 — до облучения, 2 — после облучения, 3 — после отжига)***

Полоса с максимумом 650 нм обусловлена поглощением $Fe^{3+}$ с тетраэдрической координацией, а полоса 820 нм характерна для $Fe^{3+}$ в октаэдрической позиции. Подобное частичное искажение структуры вполне вероятно, поскольку тетраэдрические позиции в подрешетке $Ge^{4+}$ заняты трехвалентными ионами. Также, вследствие нестехиометрии кристалла, возможно, что часть ионов $Fe^{3+}$ занимает октаэдрические позиции в подрешетке $Bi^{3+}$.

Облучение и последующий отжиг железосодержащих силленитов практически не сказывается на спектрах поглощения кристаллов.

Микротвердость образцов измеряли методом Виккерса — Роквелла. Результаты представлены в табл. 1. Можно отметить, что введение

*Таблица 1*

***Микротвердость монокристаллов силленитов***

| Состав | Микротвердость, кг/мм² | | |
|---|---|---|---|
| | до облучения | после облучения | после облучения и отжига |
| $Bi_{12}GeO_{20}$ | 390 | 330 | 340 |
| $Bi_{12}Ge_{0.75}Fe_{0.25}O_{19.875}$ | 380 | 320 | 330 |
| $Bi_{12}Ge_{0.5}Fe_{0.5}O_{19.75}$ | 370 | 320 | 330 |
| $Bi_{25}FeO_{39}$ | 320 | 290 | 310 |
| $Bi_{12}Ge_{0.98}Cr_{0.02}O_{19.95}$ | 350 | 320 | 330 |
| $Bi_{12}Ge_{0.97}Cr_{0.03}O_{19.945}$ | 330 | 310 | 320 |

большого количества ионов железа в меньшей степени влияет на прочностные свойства кристаллов, чем введение ионов хрома. После облучения микротвердость заметнее всего уменьшилась в монокристаллах чистого и легированного $Cr^{3+}$ германосилленита, в то время как для чистого ферросилленита снижение микротвердости было незначительным. После отжига значения микротвердости возросли, что связано с частичным снятием радиационных напряжений.

Свойства силленитов также зависят от совершенства используемых кристаллов. В частности, такие дефекты структуры, как дислокации, ухудшают почти все важные физические характеристики кристаллов. Наиболее распространенный метод определения количества дислокаций — метод избирательного химического травления. В качестве травителя использовали смесь кислот $HNO_3$:HCl:$CH_3COOH$ = = 1 : 3 : 4 об. ч. Время травления варьировали от 15 с до 1 мин.

Для всех силленитов после облучения плотность дислокаций возросла, а после отжига снизилась (табл. 2). Это связано с тем, что при дозах облучения больше 1 000 Гр в кристаллах возникают дополнительные точечные дефекты, при этом дефекты, существовавшие в кристалле до облучения, образуют ассоциаты. После отжига облученных кристаллов плотность дислокаций незначительно уменьшилась. Это может быть связано с распадом малого числа ассоциатов.

Таким образом, установлено, что ионы $Fe^{3+}$ способствуют повышению радиационной стойкости силленитов, а ионы $Cr^{3+}$, напротив, снижают ее, что вероятно, связано с усилением фотопроводимости.

*Таблица 2*

***Плотность дислокаций в монокристаллах силленитов***

| Состав | Плотность дислокаций, $см^{-2}$ | | |
|---|---|---|---|
| | до облучения | после облучения | после облучения и отжига |
| $Bi_{12}GeO_{20}$ | $4\times10^4$ | $2\times10^5$ | $1\times10^5$ |
| $Bi_{12}Ge_{0.75}Fe_{0.25}O_{19.375}$ | $5\times10^4$ | $3\times10^5$ | $3\times10^5$ |
| $Bi_{12}Ge_{0.5}Fe_{0.5}O_{19.25}$ | $1\times10^5$ | $3\times10^5$ | $3\times10^5$ |
| $Bi_{25}FeO_{39}$ | $3\times10^5$ | $4\times10^5$ | $4\times10^5$ |
| $Bi_{12}Ge_{0.98}Cr_{0.02}O_{19.99}$ | $2\times10^5$ | $3\times10^5$ | $3\times10^4$ |
| $Bi_{12}Ge_{0.95}Cr_{0.05}O_{19.925}$ | $3\times10^5$ | $4\times10^5$ | $3\times10^5$ |

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Малиновский В. К.** Фотоиндуцированные явления в силленитах / В. К. Малиновский, О. А. Гудаев, В. А. Гусев, С. И. Деменко. Новосибирск: Наука, 1990. С. 66.

2. **Радаев С. Ф.** Структура силленитов и атомные механизмы изоморфных замещений в них / С. Ф. Радаев // Кристаллография. 1992. Т. 37, вып. 4. С. 914 — 943.

3. **Rojo J. C.** Heat transfer and the external morphology of Czochralski-grown sillenite compounds / J. C. Rojo, C. Marin, J. J. Derbi, E. Dieguez // J. Crystal. Growth. 1997. P. 22.


*Поступила 14.03.07.*

# КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ И ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ КИСЛОРОДА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Х. Б. Амосова**,
**М. А. Борик**, кандидат технических наук,
**М. А. Вишнякова**,
**А. В. Кулебякин**,
**Е. Е.Ломонова**, доктор технических наук,
**Н. И. Медведовская**,
**В. И. Устинов**, доктор технических наук,
**В. А. Панов**, кандидат технических наук,
**А. В. Щербаков**

Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ), являющиеся твердыми растворами $ZrO_2$ с добавками $Y_2O_3$, представляют собой наноразмерные структуры с доменами, размеры и ориентация которых зависят от состава, режима роста и условий термообработки. Кристаллы ЧСЦ являются перспективными конструкционными материалами, сохраняющими высокие механические характеристики при повышенных температурах в агрессивных средах.

Одной из особенностей материалов на основе диоксида циркония является большая подвижность кислорода уже при небольших температурах (> 300 °С). В ряде работ рассматривались роль кислородных вакансий в материалах на основе $ZrO_2$, возникающих во время их синтеза, влияние кислорода на процессы фазообразования, а в конечном счете — на свойства кристаллов [1 — 3]. Подвижность кислорода в монокристаллических материалах на основе $ZrO_2$ зависит от состава, условий синтеза и термообработки. Этот параметр оказывает сильное влияние на целый ряд характеристик кристаллов при повышенных температурах.

Целью данной работы является изучение особенности перераспределения кислорода в процессе формирования и стабилизации структуры твердых растворов на основе $ZrO_2$, а также влияние высокотемпературного отжига на воздухе и в вакууме на кислородные эффекты в кристаллах.

* Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 05-08-0014.

Впервые для данного материала применен количественно-изотопный анализ кислорода, основанный на индикаторных свойствах изотопа $^{18}O$ на уровне его естественной распространенности. Стабильные изотопы кислорода используются в качестве «меченых атомов», что позволяет идентифицировать источник кислорода и установить особенности его миграции в процессе роста и отжига кристаллов. Исследовались кристаллы в широком диапазоне составов $ZrO_2$ — (0 — 35) мол % $Y_2O_3$. Основное внимание было сфокусировано на кристаллах ЧСЦ с концентрацией стабилизирующего оксида иттрия от 2,5 до 4 мол%.

Методом направленной кристаллизации расплава с использованием технологии прямого ВЧ-плавления диэлектриков в холодном контейнере [4] диаметром 130 мм были выращены монокристаллы твердых растворов на основе $ZrO_2$ в широком диапазоне составов. Скорость роста — 10 мм/ч. Скорость охлаждения слитка кристаллов до 1000 °С составляла 180 — 200 °С/мин, а далее до температуры 500 °С со средней скоростью 30 °С/мин. Кристаллы ЧСЦ составов $ZrO_2$ (2,5-4) мол% $Y_2O_3$ были выращены направленной кристаллизацией расплава из больших объемов расплава (холодный контейнер диаметром 400 мм) со скоростью 10 мм/ч.

Кристаллы термообрабатывались при температурах 1 600 и 2 100 °С в течение 5 ч в вакууме 1,33410-2Па (в печи СШВЛ), а также на воздухе при температуре 1 400 °С в течение 20 — 100 ч (в высокотемпературной

© Х. Б. Амосова, М. А. Борик, М. А. Вишнякова, А. В. Кулебякин, Е. Е. Ломонова, Н. И. Медведовская, В. И. Устинов, В. А. Панов, А. В. Щербаков, 2007

печи НТ 04/16.2). Охлаждение проводилось со скоростью 20—100 град/час.

Методология кислородных исследований кристаллов ЧСЦ базировалась на отборе кристаллических образцов, их механическом измельчении до размера частиц 70...100 мкм, деструкции порошкообразных образцов путем фторирования в вакууме, отборе молекулярного кислорода и масс-спектрометрических измерениях изотопного состава кислорода [5; 6].

По объему выделяемого $O_2$ определяли количество кислорода в исследуемом образце, а по величине $\delta^{18}O$ контролировали соотношение изотопов и их перераспределение при росте кристаллов и последующей термообработке. Главное требование к применяемым методикам — обеспечение полной деструкции вещества и количественного (100 %) отбора кислорода, так как фракционирование кислорода на стадии пробоподготовки может привести к искажению отношений $^{18}O/^{16}O$.

Экспериментально подтверждено, что кристаллы на основе $ZrO_2$ относятся к труднораз-лагаемым оксидам. Полная деструкция образцов происходит в вакууме в расплаве комплексных фторидных солей типа $KF{\cdot}ClF_3$ (газовая фаза + расплав) при 400 °С в течение 30 мин. При фторировании всех исследуемых образцов было достигнуто количественное (100 %) выделение $O_2$, соответствующее расчетным показателям.

Измерение изотопного состава кислорода в газовой фазе проводили на изотопных масс-спектрометрах MAT-250 и DELTA с использованием международных изотопных стандартов серии NBS.

Были получены количественные и изотопные характеристики кислорода экспериментальных кристаллов в широком диапазоне составов $ZrO_2$— (0 — 35 мол%) $Y_2O_3$ (табл. 1) Количественных анализом кислорода показано, что во всем исследованном диапазоне составов содержание кислорода соответствует формуле $Zr^{+4}_{1-x}Y^{+3}_{x}O^{-2}_{2-0,5x}V^{c}_{0,5x}$. Это является прямым подтверждением механизма образования твердых растворов замещения, при котором $Y^{+3}$ замещает $Zr^{+4}$ с образованием кислородных вакансий в анионной подрешетке.

Полученные данные (табл. 1) показали изотопно-кислородную идентичность ростовой шихты и расплавного $ZrO_2$ ($\delta^{18}O$ = + 9,8 ‰), т. е. при отсутствии стабилизирующего оксида получаемая из расплава фаза является стехиометрической по кислороду и в материале не образуются кислородные вакансии. При введении стабилизатора количество кислорода в кристалле уменьшается по мере увеличения мольной доли $Y_2O_3$ (рис. 1). При этом происходит обеднение кислорода кристалла изотопом $^{18}O$: значение $\delta^{18}O$ уменьшается до + 4,0 ‰ для кристалла $ZrO_2$ — 35 мол% $Y_2O_3$ (рис. 2). Монотонный характер изменения $\delta^{18}O$ нарушается в интервале 2,5-4,0 мол% $Y_2O_3$, в пределах которого наблюдается выраженный минимум. Согласно полученным данным, в системе «расплав ($ZrO_2$ + $Y_2O_3$) — твердый раствор $ZrO_2$-$Y_2O_3$» достаточно четко прослеживается следующая связь: чем больше образуется кислородных вакансий в анионной подрешетке кристалла, тем меньше в ней удерживается тяжелый изотоп кислорода $^{18}O$ и тем больше величина отрицательного $\delta^{18}O$-сдвига между ростовой шихтой и кристаллом ($\Delta\delta d^{18}O$ изменяется от 0,0‰ для чистого $ZrO_2$ до −5,8‰ для кристалла с 35 мол% $Y_2O_3$). Как известно, чем более упорядоченная кристаллическая структура и чем более сильная химическая связь между кислородом и катионом, тем выше концентрация тяжелого изотопа кислорода $^{18}O$ в оксиде [7; 8]. Таким образом, и на изотопно-кислородном уровне подтверждается механизм образования твердых растворов замещения.

Характер и величина изменений $\delta^{18}O$ свидетельствуют о том, что при направленной кристаллизации из расплава изотоп $^{18}O$ преимущественно концентрируется в уходящем кислороде, который в результате катионного замещения $Zr^{+4}$ на $Y^{+3}$ становится «лишним» для формирующегося твердого раствора [9].

Таким образом, на стадии кристаллизации твердого раствора химический состав является важнейшим фактором, определяющим подвижность кислорода, количественным выражением которой служат изменения изотопно-кислородной характеристики кристалла.

Более подробно была исследована зависимость изотопного состава кислорода крупных кристаллов ЧСЦ от мольной доли $Y_2O_3$ в диапазоне составов $ZrO_2$ — 2,5—4,0 мол% $Y_2O_3$. Установлено, что середине диапазона (3,2 мол% $Y_2O_3$) соответствует более низкое значение $\delta^{18}O$ (+ 6,6 ‰) по сравнению с нижней и верхней границами (+ 8,5 ‰ для 2,8 мол% $Y_2O_3$ и 8,1

‰ для 4,0 мол% $Y_2O_3$) (рис. 2). Это свидетельствует об экстремальном характере зависимости $\delta^{18}O=f$(мол% $Y_2O_3$) с выраженным минимумом при 3,2 мол% $Y_2O_3$ и о наибольшей подвижности кислорода в кристалле этого состава.

Проведены сравнительные исследования образцов кристаллов ЧСЦ, взятых из разных частей кристаллической були. На количественном и изотопном уровнях оценивалась степень кислородной однородности крупных кристаллов состава $ZrO_2$ — 3 мол% $Y_2O_3$ из периферический и центральной зон верхнего, среднего и нижнего сечений блока кристаллов. Установлено, что количество $O_2$, выделенное из всех образцов, отвечает расчетным значениям для твердого раствора данного состава (16 мг — 2,9 см$^3$), а $\delta^{18}O$ практически остается постоянным по длине и диаметру кристалла (рис. 3а, 3б). Изотопный состав кислорода исследованного кристалла $ZrO_2$ — 3 мол% $Y_2O_3$ характеризуется значением $\delta^{18}O_{гр} = 7,2 \pm 0,3$ ‰, что хорошо согласуется с ранее полученными результатами кислородного изучения экспериментальных кристаллов аналогичного состава. Близкие значения $\delta^{18}O$, установленные для разных зон закристаллизованного расплава, свидетельствуют о равновесности изотопно-кислородного обмена при формировании кристаллической структуры данного химического состава и с достаточной степенью достоверности могут служить характеристикой кристалла в целом.

Были исследованы кислородные эффекты при отжиге (1 000 °С, 8 ч) в вакууме и на воздухе кристаллов, различающихся по химическому и фазовому составу. Предварительная сравнительная оценка показала, что величина кислородных эффектов при отжиге зависит от среды отжига и состава кристалла. При отжиге в вакууме в исследованных образцах наблюдалось уменьшение количества кислорода, сопровождаемое уменьшением значения $\delta^{18}O$. Количественные эффекты кислорода связаны с частичным восстановлением диоксида. При этом за счет усиления кислородной нестехиометрии в анионной подрешетке кристалла наряду с кислородными вакансиями появляются дополнительные кислородные вакансии. Частичное восстановление $ZrO_2$ при отжиге в вакууме, приводящее к усилению кислородной нестехиометрии, сопровождается изотопно-кислородным эффектом, который приводит к еще большему обеднению кристаллической фазы изотопом $^{18}O$. Эта фаза по сравнению с неотожженным кристаллом характеризуется ослаблением химической связи катион — анион и, как следствие, меньшим сродством к изотопу $^{18}O$.

При отжиге на воздухе восстанавливалась кислородная стехиометрия исследуемых образцов, а их $\delta^{18}O$ увеличивались до значений порядка + 15 ‰ за счет изотопно-обменного взаимодействия между кислородом кристалла и атмосферным кислородом (+ 23,5 ‰). При этом изотопный состав кислорода кристаллов контролировался термодинамическим изотопным эффектом в системе «$ZrO_2 \cdot Y_2O_3$-$O_2$ атм.» с константой изотопного равновесия 1,0085. В общем о сравнительной подвижности кислорода в кристаллах состава $Zr^{+4}_{1-x}Y^{+3}_{x}O^{-2}_{1-0,5x}$ можно судить по скорости установления изотопно-кислородного равновесия в системе «$Zr^{+4}_{1-x}Y^{+3}_{x}O^{-2}_{2-0,5x}V^{0}_{0,5x}$ —$O_2$ атм.».

Согласно полученным данным (рис. 4), при отжиге в вакууме и на воздухе тетрагональные кристаллы состава $ZrO_2$ — 3 мол% $Y_2O_3$ характеризуются большей подвижностью кислорода по сравнению с моноклинными кристаллами $ZrO_2$ и кубическими кристаллами $ZrO_2$ — 35 мол% $Y_2O_3$.

Проведено сравнительное исследование подвижности кислорода в крупных кристаллах ЧСЦ с содержанием $Y_2O_3$ (2,8; 3,2; 3,7 и 4,0 мол%) при отжиге на воздухе (1 400 °С, 20 ч). Согласно экспериментальным и расчетным данным, глубина слоя, в котором происходили изотопно-обменные процессы, для кристалла с 3,2 мол% $Y_2O_3$ составляет 20 %, а для кристаллов с 2,8 и 4,0 мол% $Y_2O_3$ — 3,7 и 5,5 % соответственно. Следовательно, так же как в экспериментальной серии кристаллов аналогичных составов, наибольшей подвижностью кислорода характеризуется кристалл с содержанием 3,2 мол% $Y_2O_3$.

При более высоком отжиге (1 600 °С и 2 100 °С) крупных кристаллов ЧСЦ составов $ZrO_2$ — 2,8; 3,2; 3,7; 4,0 мол% $Y_2O_3$ наблюдается потеря кислорода 2 — 3 об% (табл. 2). Наиболее существенные изменения после отжига отмечены в изотопном составе кислорода образцов состава $ZrO_2$ — 3,2; 3,7 мол% $Y_2O_3$ (табл. 2), причем при температуре 1 600 °С эти изменения больше, чем при

2 100 °С (рис. 5). Эти особенности перераспределения кислорода при отжиге в вакууме при разных температурах вполне объяснимы с позиций равновесной диаграммы состояния системы $ZrO_2$ — $Y_2O_3$ [10; 11]. Отжиг кристаллов ЧСЦ при температуре 1600 °С, соответствующей двухфазной области (t + t'). При этой температуре кристаллы имеют нанокристаллическую тетрагнальную структуру, сформированную после роста. Температура отжига ≥ 2 000 °С выше температуры фазового перехода «тетрагональная фаза (t) → кубическая фаза (c)». При этих температурах кристаллы имеют кубическую структуру, а в зависимости от скорости охлаждения от этих температур формируются фазовый со-

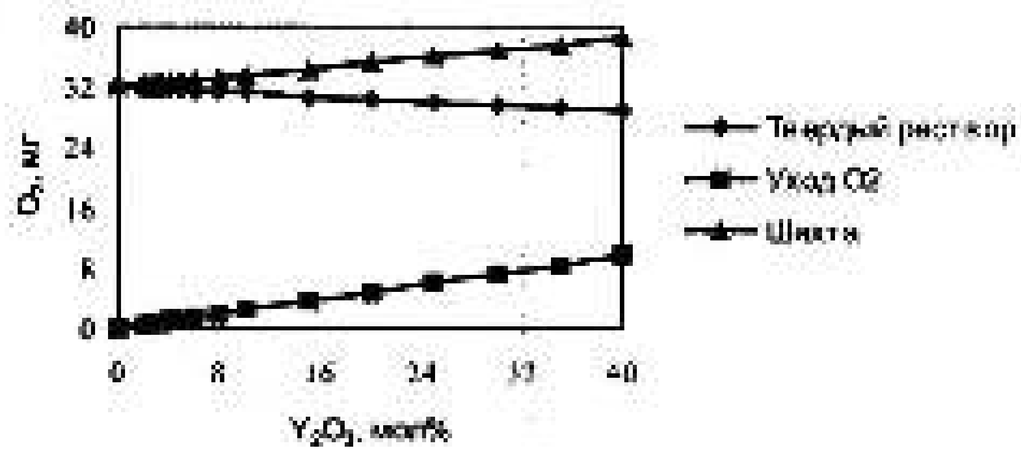



*Рисунок 1*
***Количество кислорода в молярной массе шихты [(1-x)$ZrO_2$ + x$Y_2O_3$] и твердого раствора $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$***

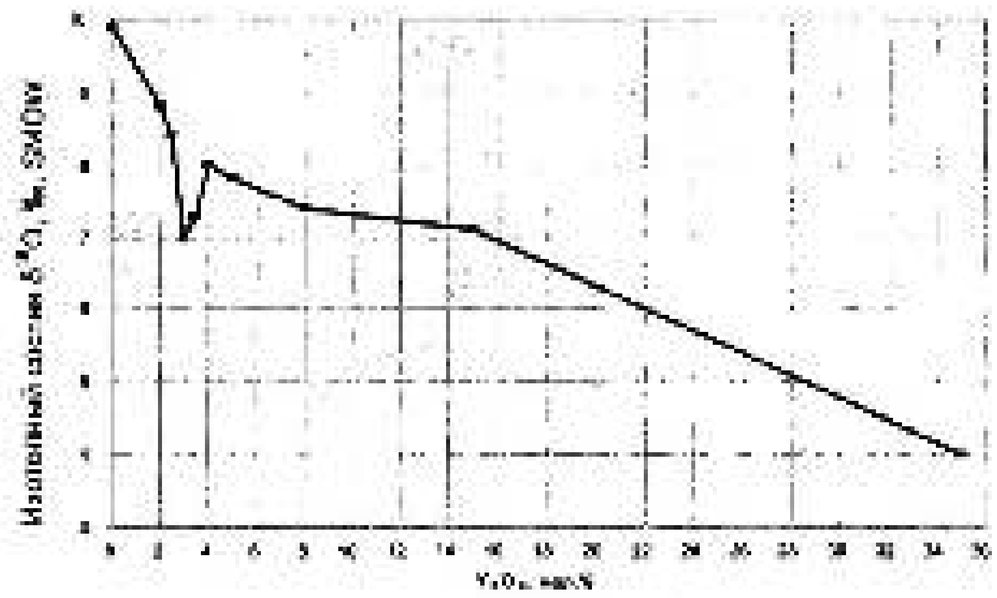


*Рисунок 2*
***Зависимость изотопного состава кислорода кристаллов ЧСЦ от содержания $Y_2O_3$***

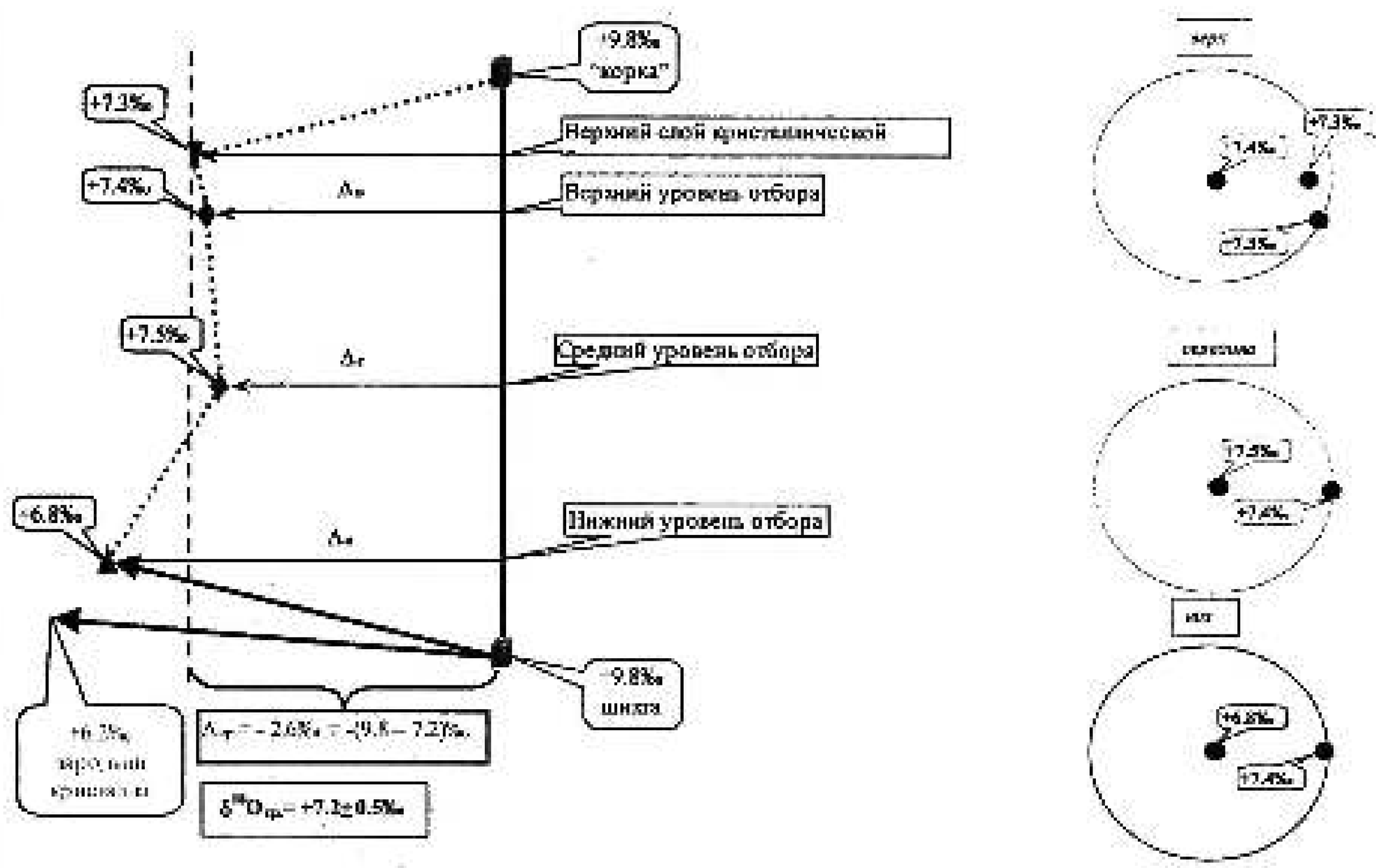



*Рисунок 3*
***Изменения изотопного состава кислорода по диаметру кристалла $ZrO_2$ – 3 мол% $Y_2O_3$ на разных уровнях***

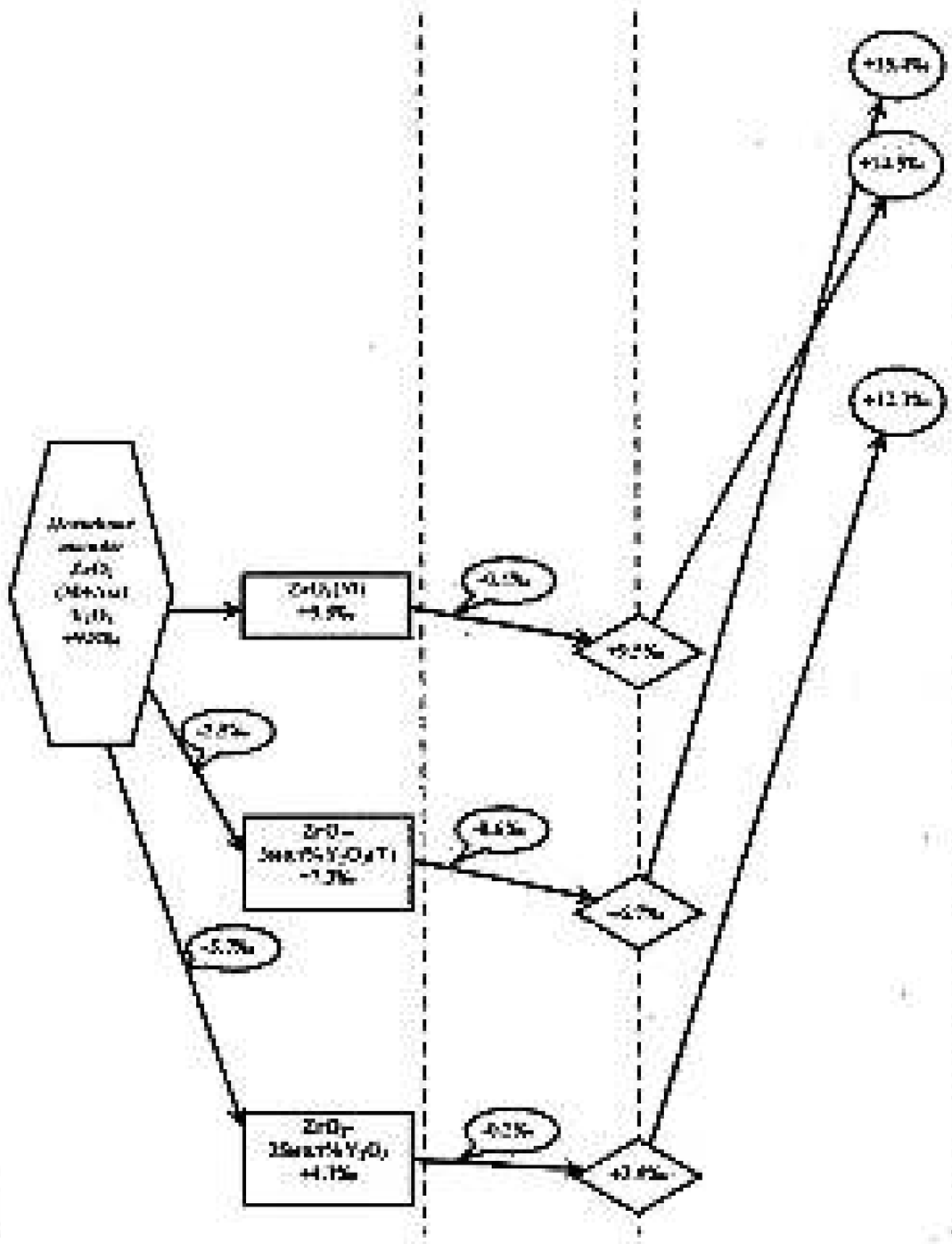


*Рисунок 4*
***Изотопно-кислородные эффекты при кристаллизации и отжиге кристаллов ЧСЦ***

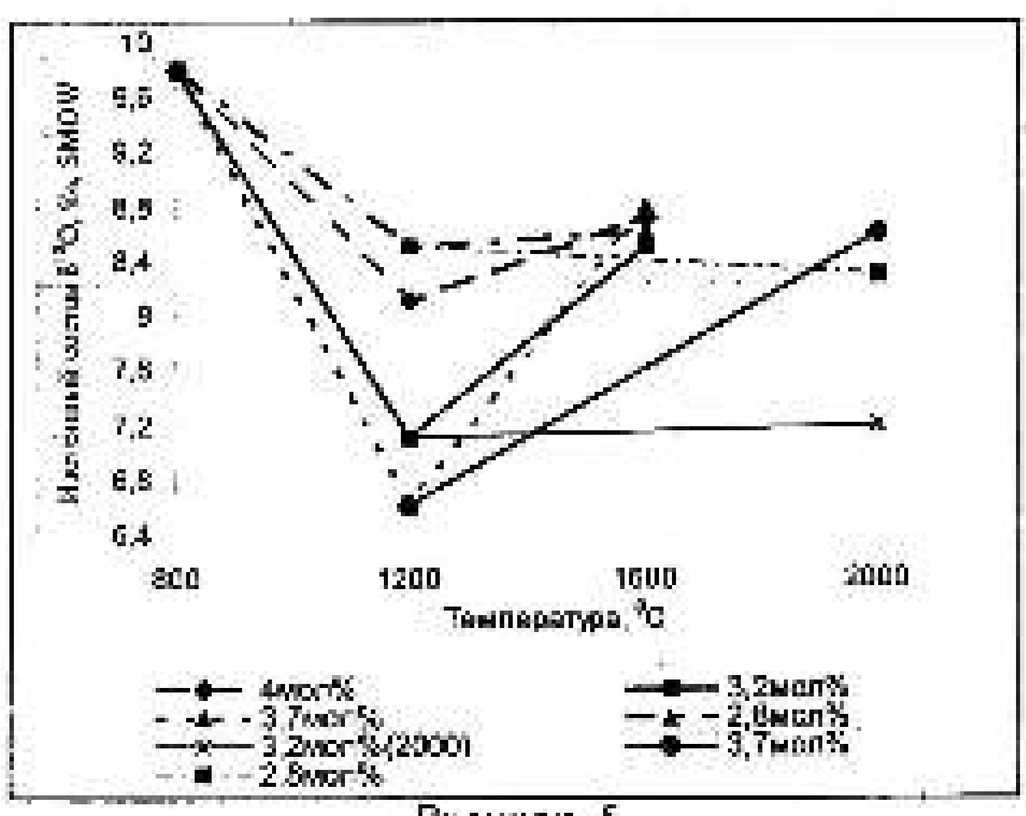



*Рисунок 5*
***Изотопно-кислородные эффекты при росте и отжиге в вакууме крупных кристаллов ЧСЦ разного состава***

став и микроструктура материала во время отжига.

Следовательно, в изотопно-кислородном обмене в первом случае (1 600 °С) участвует метастабильная тетрагональная фаза, отличающаяся высокой миграцией структурного кислорода при изменении температуры и парциального давления кислорода среды, а во втором — стабильная кубическая фаза, более устойчивая к изменению PT-параметров среды.

Впервые для исследования материалов на основе $ZrO_2$ применен количественный и изотопный анализ кислорода. Разработана методика количественной экстракции $O_2$ из этих материалов с учетом специфики их механических и химических свойств.

С использованием изотопно-кислородного метода экспериментально установлены особенности перераспределения кислорода в процессе формирования и стабилизации структуры твердых растворов замещения $Zr^{+4}_{1-x}Y^{+3}_{x}O^{-2}_{2-0.5x}V^{0}_{0.5x}$ и последующего отжига кристаллов на воздухе и в вакууме. Подтверждено, что подвижность кислорода варьирует в зависимости от химического состава и условий термообработки кристаллов.

Установлено, что фракционирование изотопов кислорода в системе «$ZrO_2$ — $O_2$» обусловлено термодинамическим изотопным эффектом.

Количественные и изотопные эффекты кислорода при росте и отжиге кристаллов в вакууме и на воздухе позволяют идентифицировать источник кислорода, оценивать подвижность кислорода в анионной подрешетке твердых растворов разного состава, механизм и интенсивность процесса диффузии кислорода из окружающей среды в кристалл.

Показано, что кристаллы ЧСЦ в диапазоне составов $ZrO_2$ — 2,5—4,0 мол % $Y_2O_3$, оптимизированные по механическим параметрам, характеризуются наибольшей подвижностью кислорода при росте и термообработке. Мониторинг количественного и изотопного перераспределения кислорода в кристаллах ЧСЦ на посткристаллизационном этапе позволяет разработать наиболее оптимальные условия синтеза, обеспечивающие стабильность структуры и заданные физико-химические свойства кристаллов.

*Таблица 1*

***Количество и изотопный состав кислорода кристаллов в диапазоне составов $ZrO_2$ + (0—35) мол% $Y_2O_3$***

| Описание образца | Количество $O_2$ | | | Изотопный состав $O_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $V_{расч.}$, см$^3$ | $V_{эксп.}$, см$^3$ | Выход, % | $\delta^{18}O$, ‰, SMOW | $\delta^{18}O_{ср.}$, ‰, SMOW |
| **Изотопные стандарты** | | | | | |
| Стандарт NBS-28 | 3,92 | 3,92 | 100 | + 10,0 | + 10,0 |
| | 3,92 | 3,93 | 100 | + 9,9 | |
| | 3,73 | 3,73 | 100 | + 10,1 | |
| | 3,73 | 3,74 | 100 | + 10,0 | |
| Стандарт ST-Q-GIN | 2,74 | 2,74 | 100 | + 9,8 | + 9,8 |
| | 2,98 | 2,97 | 100 | + 9,8 | |
| | 2,98 | 2,98 | 100 | + 9,8 | |
| | 2,98 | 2,98 | 100 | + 9,9 | |
| **Кристаллы** | | | | | |
| $ZrO_2$ | 2,95 | 2,96 | 100 | + 9,9 | + 9,9 |
| | 2,91 | 2,90 | 100 | + 9,8 | |
| | 2,98 | 2,98 | 100 | + 10,0 | |
| | 2,91 | 2,91 | 100 | + 9,9 | |
| $ZrO_2$ — 2 мол% $Y_2O_3$ | 2,90 | 2,85 | 98 | + 8,8 | |
| $ZrO_2$ — 2,5 мол% $Y_2O_3$ | 2,90 | 2,90 | 100 | + 8,5 | + 8,4 |
| | 2,89 | 2,90 | 100 | + 8,3 | |
| $ZrO_2$ — 3,0 мол% $Y_2O_3$ | 2,96 | 2,96 | 100 | + 6,7 | + 7,0 |
| | 3,31 | 3,31 | 100 | + 7,0 | |
| | 2,89 | 2,90 | 100 | + 7,3 | |
| $ZrO_2$ — 3,5 мол% $Y_2O_3$ | 2,89 | 2,86 | 99 | + 7,3 | |
| $ZrO_2$ — 4,0 мол% $Y_2O_3$ | 2,96 | 2,96 | 100 | + 7,8 | + 8,0 |
| | 2,89 | 2,89 | 100 | + 8,2 | |
| $ZrO_2$ – 5,0 мол% $Y_2O_3$ | 2,88 | 2,88 | 100 | + 8,0 | + 7,8 |
| | 2,88 | 2,88 | 100 | + 7,6 | |
| $ZrO_2$ — 8,0 мол% $Y_2O_3$ | 2,87 | 2,88 | 100 | + 7,6 | + 7,4 |
| | 2,87 | 2,85 | 99 | + 7,2 | |
| | 2,87 | 2,87 | 100 | + 7,3 | |
| | 2,87 | 2,85 | 99 | + 7,4 | |
| $ZrO_2$ – 15,0 мол% $Y_2O_3$ | 2,83 | 2,83 | 100 | + 7,2 | + 7,1 |
| | 2,91 | 2,92 | 100 | + 7,0 | |
| $ZrO_2$ – 35,0 мол% $Y_2O_3$ | 2,73 | 2,74 | 100 | + 3,8 | + 4,0 |
| | 2,73 | 2,74 | 100 | + 4,1 | |
| | 3,19 | 3,19 | 100 | + 4,2 | |
| | 2,73 | 2,73 | 100 | + 3,9 | |

*Таблица 2*

***Влияние отжига в вакууме (1600 °С — 5 ч и 2000 °С — 4 ч) на фазовый и изотопно-кислородный состав кристаллов ЧСЦ с содержанием 2,8—4,0 мол% $Y_2O_3$***

| Образец, условия отжига, $T^0C/t$, ч | Фазовый состав | Количество $O_2$ | | | Изотопный состав $O_2$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $V_{расч.}$, см$^3$ | $V_{эксп.}$, см$^3$ | Выход, % | $\delta^{18}O$, ‰, SMOW | $\delta^{18}O$, ‰, SMOW |
| Изотопные стандарты | | | | | | |
| Стандарт NBS-28 | | 2,98<br>2,98 | 2,97<br>2,98 | 100<br>100 | + 10,0<br>+ 10,0 | + 10,0 |
| Стандарт ST-Q-GN | | 2,98<br>2,98 | 2,97<br>2,98 | 100<br>100 | + 9,8<br>+ 9,8 | + 9,8 |
| $ZrO_2$ – 2,8 мол% $Y_2O_3$ | | | | | | |
| Кристалл после роста | Т, М-слабые следы | 2,89<br>2,89 | 2,89<br>2,88 | 100<br>100 | + 8,5<br>+ 8,6 | + 8,5 |
| Кристалл после отжига в вакууме, 1600/5 | | 2,89<br>2,89 | 2,84<br>2,87 | 98<br>99 | + 8,5<br>+ 8,7 | + 8,6 |
| Кристалл после отжига в вакууме, 2000/4 | | 2,89<br>2,89 | 2,82<br>2,81 | 98<br>98 | + 8,2<br>+ 8,3 | + 8,3 |
| $ZrO_2$ – 3,2 мол% $Y_2O_3$ | | | | | | |
| Кристалл после роста | Т, М-слабые следы | 2,89<br>2,89 | 2,88<br>2,89 | 100<br>100 | + 6,9<br>+ 7,3 | + 7,1 |
| Кристалл после отжига в вакууме, 1600/5 | | 2,89<br>2,89 | 2,85<br>2,86 | 98<br>99 | + 8,7<br>+ 8,3 | + 8,5 |
| Кристалл после отжига в вакууме, 2000/4 | | 2,89<br>2,89 | 2,86<br>2,82 | 99<br>98 | + 6,9<br>+ 7,4 | + 7,2 |
| $ZrO_2$ – 3,7 мол% $Y_2O_3$ | | | | | | |
| Кристалл после роста | | 2,89<br>2,89 | 2,88<br>2,89 | 100<br>100 | + 6,6<br>+ 6,5 | + 6,6 |
| Кристалл после отжига в вакууме, 1600/5 | | 2,89<br>2,89 | 2,80<br>2,79 | 97<br>97 | + 8,5<br>+ 9,1 | + 8,8 |
| Кристалл после отжига в вакууме, 2000/4 | | 2,89<br>2,89 | 2,81<br>2,80 | 97<br>97 | + 8,7<br>+ 8,5 | + 8,6 |
| $ZrO_2$ – 4,0 мол% $Y_2O_3$ | | | | | | |
| Кристалл после роста | Т | 2,89<br>2,89 | 2,88<br>2,85 | 100<br>100 | + 8,0<br>+ 8,3 | + 8,1 |
| Кристалл после отжига в вакууме, 1600/5 | | 2,89<br>2,89 | 2,81<br>2,82 | 98<br>98 | + 8,7<br>+ 8,7 | + 8,7 |

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Александров В. И., Батыгов С. Х., Вишнякова М. А., Ворощько Ю. К., КалабуховаВ. Ф., Ломонова Е. Е., Мызина В. А., Осико В. В.** Влияние состава и термообработки на зарядовые состояния собственных и примесных дефектов в твердых растворах // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1313 — 1318.

2. **Platzer R., Karapetrova E., Zacate M. O., Gardner J. A., SommersJ. A., and EvensonW. E.** Oxygen Vacancies in Zirconia: Material Science Forum. 1997. Vol. 57. P. 239 — 241.

3. **Hartmanova M., Schneider J., Navratil V., Kundracik F., Schulz H., Lomonova E. E.** Correlation between microscopic and macroscopic properties of yttria stabilized zirconia. Solid State Ionics. 2000 / 136 — 137. P. 107 — 113.

4. **Borik M. A., Lomonova E. E., Osiko V. V., Panov V. A., Porodinkov O. E., Vishnyakova M. A., Voronko Yu. K., Voronov V. V.** Partially stabilized zirconia single crystals. Novel trends in growth and investigation, Proceedings of the 4th International Conference on Solid State Crystals. A 33. 2004.

5. **Борщевский Ю. А., Амосова Х. Б., Медведовская Н. И.** Способ выделения кислорода из минералов для изотопного анализа. Авт. свид. СССР. №1 089462. Б. И. № 16. 1984.

6. **Суховерков В. Ф., Устинов В. И., Гриненко В. А.** Способы выделения кислорода из неорганических материалов. Авт. свид. СССР. № 787360. Б. И. № 25. 1982.

7. **Bideleisen J.** Chemistry of isotopes. Scince. 1965. 147:63.

8. **Хёфс Й.** Геохимия стабильных изотопов / Й. Хёфс. М.: Мир. 1983. С. 198.

9. **AlisinV. V., Amosova Kh. B., Voitsitskii V. P., Voronov V. V., GrinenkoV. A., LomonovaE. E., Medvedovskaya N. I., Ustinov V. I.** Influence of temperature on oxygen redistribution in nanocrystal-zirconia-based materials with nigh mechanical characteristics. Proceeding of the International Conference «Nanocomposites-2004», Space challenges in XXI century. Vol. 2. Novel Materials and Technologies: Nanocomposites. Moscow. TORUS PRESS. 2005. P. 183 — 193.

10. **Stubican V. S., Gorman G. S., Hellman J. R., Senft G.** Phase Relationships in Some $ZrO_2$ System. P. 96—106 in Advances in Ceramics. Vol. 12. Edited by Claussen N., Ruhle M., and Heuer A. H. The Americiy Ceramics Society. Columbus. OH, 1984.

11. **Scott H. G.** Phase Relationships in the Yttria-rich Part of the Yttria — Zirconia System, J. Mater. Sci. 12. 2. 1977. P. 311 — 316.


*Поступило 14.03.07.*

# СМЕСИТЕЛЬ СИГНАЛОВ НА ОСНОВЕ РЕЗИСТОРНОГО ОПТРОНА

Б. Н. Денисов

Перемножение сигналов является одной из основных операций при преобразовании сигналов в радиотехнике. Различные виды модуляции, детектирования связаны с операцией умножения. В аналоговой электронике эти операции осуществляются опосредованно с помощью транзистора, работающего в нелинейном режиме [2]. В [3] нами было показано, что фоторезистор может осуществлять перемножение двух сигналов, один из которых является напряжением, приложенным к фоторезистору, а другой — оптическим, модулированным по интенсивности. Операция умножения является одной из основных задач аналоговой транзисторной электроники. Получение амплитудно-модулированных (АМ) сигналов и сигналов с угловой модуляцией, синхронное детектирование, детектирование фазомодулированных сигналов связано с операцией перемножения двух сигналов. Задача перемножения двух сигналов в аналоговой электронике осуществляется за счет нелинейной характеристики транзистора, поэтому на выходе транзисторного перемножителя спектр сигнала будет содержать комбинационные частоты, которые невозможно исключить из спектра модулирующего сигнала, если эти частоты меньше граничной частоты спектра. В отличие от идеального транзисторного перемножителя, идеальный фоторезистор может осуществлять операцию перемножения двух сигналов, не внося нелинейных искажений [2]. При этом один из сигналов является приложенным к фоторезистору напряжением, а второй — оптическим, преобразованным в изменение проводимости фоторезистора. В спектре сигнала на входе фоторезистора отсутствуют комбинационные частоты, которые приводят к неустранимым искажениям сигнала. Совмещение в фоторезисторе операций приема и преобразования сигнала позволит создавать многофункциональные элементы оптоэлектроники.

Рассмотрим перечисленные выше операции, которые можно осуществить с помощью идеального фоторезистора, если один из сигналов, например сигнал сообщения, преобразован в оптический. С помощью фоторезистора можно осуществлять амплитудную модуляцию (АМ) [2]. Пусть сигнал сообщения преобразован в оптический сигнал вида:

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_{k=1}^{\infty}\left[\Phi_k\left(1+\cos(k\Omega t+\psi_k)\right)\right], \qquad (1)$$

где $\Phi_0$ — постоянная составляющая интенсивности света $\Phi_k$, $k\Omega$, $\psi_k$ — соответственно амплитуда, частота и фаза гармоник изменяющейся во времени интенсивности света. Подавая на фоторезистор высокочастотное напряжение вида $U = U_m\cos\omega t$, получим выражение для тока на входе фоторезистора в случае монополярной проводимости при условии однородной генерации свободных носителей в объеме:

$$I = I_n\cos\omega t + \sum_{k=1}^{\infty}\frac{I_k}{2}\cos\left[(\omega-k\Omega)t+\psi_k\right]+$$

$$+\sum_{k=1}^{\infty}\frac{I_k}{2}\cos\left[(\omega+k\Omega)t+\psi_k\right], \qquad (2)$$

где

$$I_n = I_0\sum_{k=1}^{\infty}I_k,$$

$$I_0 = [n_0 + e(1-R)\alpha\beta\Phi_0\tau_n\mu_n]U_m S/l,$$

$I_k = e(1-R)\alpha\beta\Phi_k\tau_n\mu_n U_m S/l$, $\omega$ — частота высокочастотного сигнала; $U_m$ — амплитуда пе-

© Б. Н. Денисов, 2007

ременного напряжения; $e$, $\mu_n$, $a$, $\beta$, $\tau_n$, $R$ — соответственно заряд электрона, подвижность, коэффициент поглощения, квантовый выход и время жизни свободных носителей, коэффициент отражения; $n_0$ — равновесная концентрация электронов; $S$ — площадь контактов; $l$ — расстояние между контактами фоторезистора. Выражение (2) является амплитудно-модулированным (АМ) сигналом, в котором отсутствуют комбинационные частоты. Из выражения (2) следует, что фоторезистор может выполнять функцию анализатора спектра электрических сигналов. В случае $k\Omega = \omega$ на выходе фоторезистора появится постоянный ток, амплитуда которого будет пропорциональна амплитуде $k$-ой гармоники исследуемого сигнала. В качестве анализируемого сигнала может выступать приложенное к фоторезистору напряжение или модулированный по интенсивности оптический сигнал. Простейшая схема анализатора спектра гармоник модулированных по интенсивности оптических сигналов представлена на рис. 1.

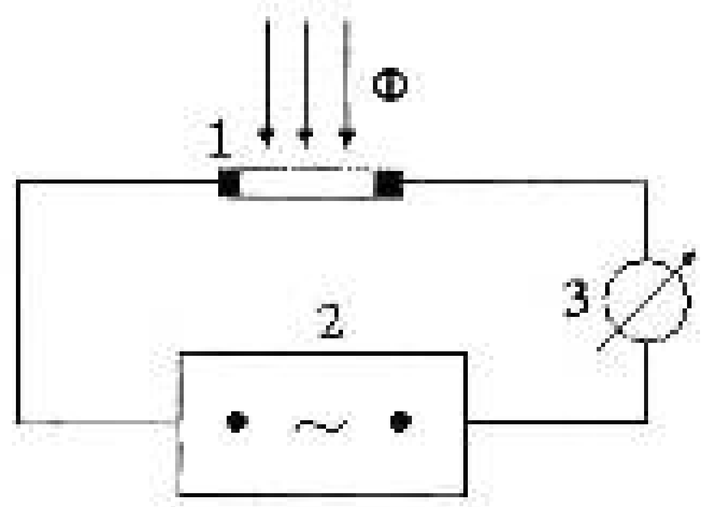



*Рисунок 1*
*Схема анализатора спектра:*
*1 — фоторезистор, 2 — перестраиваемый генератор, 3 — гальванометр магнитоэлектрической системы*

Нами были проведены эксперименты по Фурье-анализу оптических сигналов модулированных по интенсивности с помощью устройства, изготовленного по схеме, изображенной на рис. 1. В качестве фотоприемника использовался фоторезистор на основе кристаллов кремния марки БНЛ-1 с графитовыми контактами. Регистрирующим устройством являлся гальванометр магнитоэлектрической системы М-95, а источником света — ИК-светодиод, питаемый прямоугольными импульсами напряжения частотой 1 кГц при скважности, равной 2, от генератора Г6-34. Постоянная времени светодиода составляла ~ $5 \cdot 10^{-7}$ с. Спектральный состав гармоник световых импульсов был предварительно измерен с помощью анализатора спектра СК4-56. В качестве регистрирующего устройства световых импульсов использовался фотодиод (ФДМ-70), сигнал с которого подавался на анализатор спектра. Амплитуды гармоник импульсов света вплоть до девятнадцатой соответствовали разложению в ряд Фурье меандра со скважностью 2. Для уменьшения искажений спектрального состава гармоник фоторезистором амплитуда интенсивности прямоугольных импульсов света обеспечивала увеличение проводимости образца в 1,2 раза по сравнению с темновой. В этом случае, как показала проверка, кинетика фотопроводимости фоторезистора была линейной. Постоянная времени фотопроводимости, равная $5 \cdot 10^{-6}$ с, была определена из кривой затухания фототока. Следовательно, инерционные свойства фоторезистора не могли сказываться на величине амплитуды гармоник с частотой до 20 кГц. Измеренные первые десять гармоник совпадали с теоретическими с точностью до 0,5 %.

Рассмотрим операцию синхронного детектирования амплитудно-модулированных сигналов. Пусть напряжение, приложенное к идеальному фоторезистору, имеет вид АМ-сигнала

$$U = U_m \cos \omega t + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{U_k}{2} \cos\left[(\omega - k\Omega)t + \psi_k\right] + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{U_k}{2} \cos\left[(\omega + k\Omega)t + \psi_k\right]. \quad (3)$$

Для осуществления операции синхронного детектирования необходимо осветить фоторезистор оптическим сигналом, интенсивность которого изменяется с частотой высокочастотного сигнала по закону $\Phi = \Phi_0(1 + \cos \omega t)$. В этом случае ток на входе идеального фоторезистора будет содержать сигнал информации.

$$I = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{I_k}{2} \cos(k\Omega + \psi_k). \quad (4)$$

Сигнал информации может быть выделен с помощью фильтра низких частот при полном отсутствии нелинейных искажений в спектре сигнала сообщения, что в принципе невозможно осуществить с помощью средств транзисторной электроники.

Рассмотрим процесс фазового синхронного детектирования сигналов с помощью идеально-

го фоторезистора. Напряжение фазомодулированного (ФМ) сигнала можно записать в виде

$$U = U_m \sin[\omega_0 t + \varphi(t)]. \quad (5)$$

При приложении этого напряжения к фоторезистору и освещении его светом с частотой гармонической модуляции ток на выходе фоторезистора будет равен

$$I = I_m \sin[\omega_0 t + \varphi(t)] + \frac{I_m}{2}\sin[2\omega_0 t + \varphi(t)] + \frac{I_m}{2}\sin\varphi(t). \quad (6)$$

Если девиация фазы достаточно мала, то ток на выходе фоторезистора будет содержать слагаемое, пропорциональное сигналу информации, который легко выделяется с помощью фильтра низких частот:

$$I = \frac{I_m}{2}\varphi(t). \quad (7)$$

Аналогичным способом с помощью фоторезистора можно детектировать и частотно модулированный (ЧМ) сигнал.

Из приведенного рассмотрения видно, что фоторезистивная структура может выполнять операции с сигналом, которые осуществляются с помощью транзисторной электроники. Основное преимущество применения фоторезистора для обработки сигналов заключается в снижении нелинейных искажений сигнала сообщения и совмещение в оптической линии связи процессов приема и обработки сигнала в одном устройстве — фоторезисторе. Возможны и другие случаи применения фоторезистора в электронике, где транзистор выполняет роль управляемого сопротивления, например, в различных видах фазовых модуляторов [5]. Главным недостатком такого модулятора является высокий коэффициент нелинейных искажений, который достигает при девиации фазы $\Delta\varphi = 0{,}52$ рад, $K = 7{,}5$ %, а в ряде случаев превышает нормы для передатчиков низовой связи ($K = 15$ %) [1]. Высокий коэффициент нелинейных искажений связан с тем, что в качестве управляемого сопротивления применяется нелинейный элемент — полевой транзистор, проводимость которого нелинейно зависит от модулирующего сигнала:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\eta \cdot U_з), \quad (8)$$

где — $\sigma_0$, $\eta$ — постоянные величины для данного транзистора, $U_з = E + U^{\Omega}$ — напряжение на затворе относительно истока, $E$ — напряжение на затворе относительно истока при отсутствии модуляции, $U^{\Omega}$ — мгновенное значение модулирующего сигнала. Нелинейная зависимость проводимости между стоком и истоком полевого транзистора определяет величину коэффициента нелинейных искажений. При глубине модуляции сопротивления полевого транзистора $m_R = \Delta R / R_{ср} = 0{,}6$ коэффициент нелинейных искажений $K = 7{,}5$ %, где $\Delta R$ — отклонение величины сопротивления транзистора от среднего значения сопротивления транзистора $R_{ср}$ [5]. На рис. 2 представлена схема фазового модулятора на основе RLC-делителя с фоторезистором в качестве управляемого сопротивления [4].

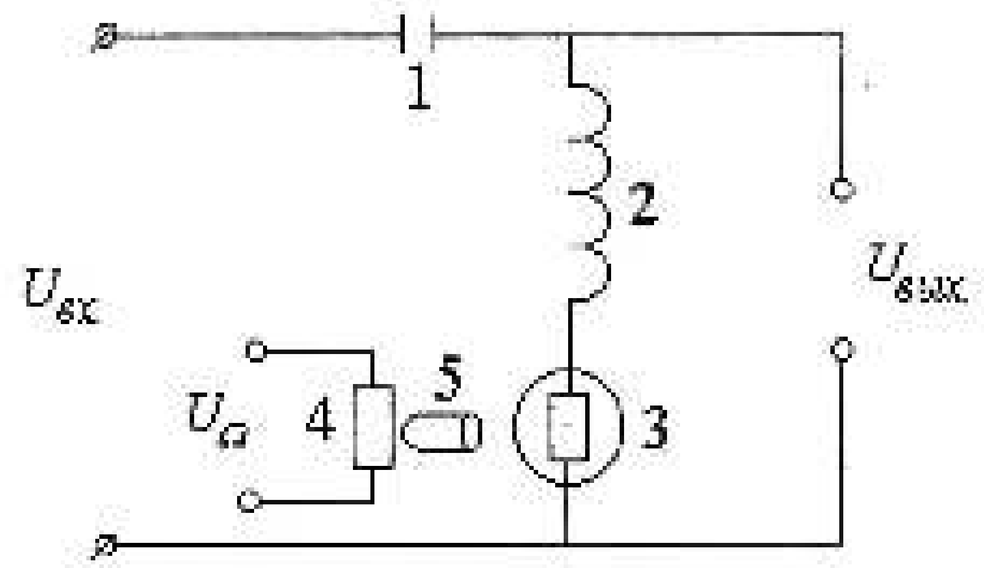



*Рисунок 2*
*Фазовый модулятор: 1 — емкость, 2 — индуктивность, 3 — фоторезистор, 4 — источник света, 5 — световод*

На вход схемы подается высокочастотный сигнал $U_{вх}$ с частотой $\omega = \sqrt{1/2LC}$, где $L$ и $C$ — соответственно индуктивность и емкость. В этом случае коэффициент передачи схемы при любом сопротивлении фоторезистора равен 1 и паразитной АМ не будет. Модулирующий сигнал (сигнал сообщения) подается на источник света. Оптический сигнал, изменяющийся по закону передаваемого сообщения по световоду, поступает на фоторезистор. Проводимость фоторезистора изменяется в соответствии с оптическим сигналом, а, следовательно, и с сигналом сообщения. В результате фаза высокочастотного сигнала на выходе устройства будет изменяться по закону:

$$\varphi = 2arctg(\omega L\sigma), \qquad (9)$$

где $\sigma$ — проводимость фоторезистора. При небольших изменениях проводимости $\Delta R / R_{ср} = 0{,}6$, а, следовательно, уровне освещенности, фоторезистор является линейным элементом, и его проводимость, в отличие от полевого транзистора, линейно зависит от интенсивности света, т. е. от управляющего сигнала. Применение световода для передачи модулирующего сигнала, преобразованного в оптический, позволяет снизить помехи, вносимые в сигнал паразитными связями, а также обеспечить высокую скрытность источника сообщения. Это связано с тем, что источник сообщения может быть удален от радиостанции с фазовым модулятором на значительное расстояние. Световод не излучает электромагнитных волн, а оптический сигнал в световоде неподвержен помехам.

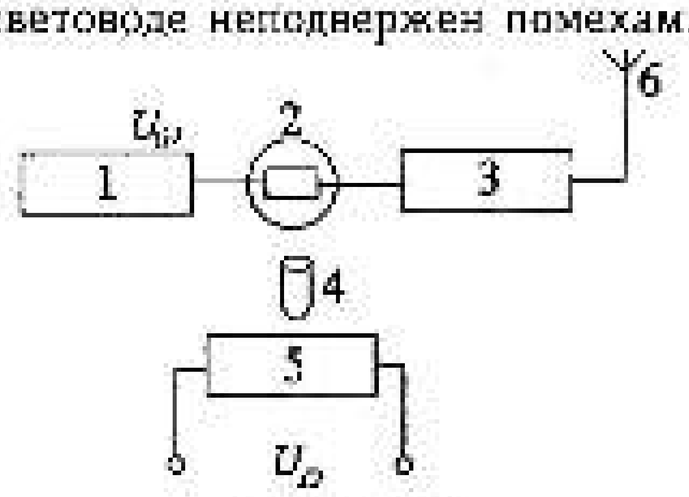



*Рисунок 3*

***Передатчик с амплитудной модуляцией:***
*1 — перестраиваемый генератор, 2 — фоторезистор, 3 — усилитель, 4 — световод, 5 — источник света, интенсивность которого меняется по закону модулирующего сигнала, 6 — антенна*

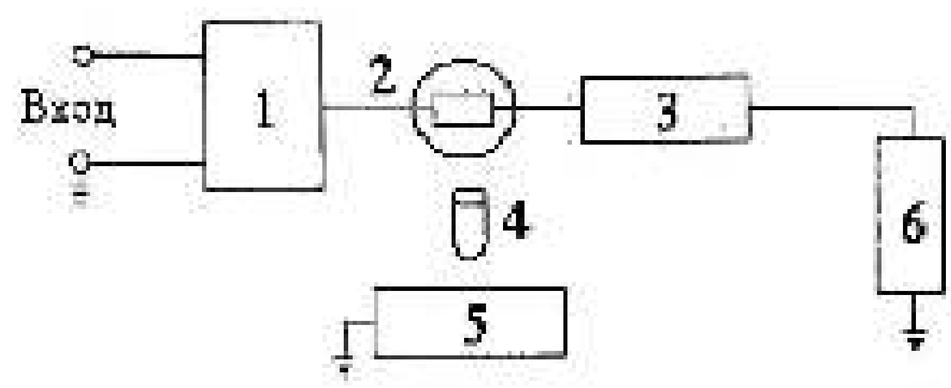



*Рисунок 1*

***Анализатор спектра электрических сигналов:***
*1 — усилитель, 2 — фоторезистор, 3 — фильтр низких частот, 4 — световод, 5 — гетеродин, 6 — регистрирующее устройство*

На рис. 3 и 4 приведены блок-схемы передатчика с модулятором на основе резисторного оптрона и анализатора спектра электрических сигналов соответственно.

Достоинством таких схем является гальваническая развязка сигналов, что резко упрощает устройство смесителей.

Проведенное рассмотрение показывает, что фоторезистор в оптроне может выполнять большинство функций транзисторной электроники, связанных с обработкой сигналов. При этом в фоторезисторе возможно совмещение функций приема и обработки оптического сигнала, несущего информацию, что резко уменьшает число связей между элементами в устройствах обработки информации, обеспечивая непрерывность перехода из оптических линий передачи информации в электронные.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. ГОСТ 22579-86. Радиостанции с однополосной модуляцией сухопутной подвижной службы. Типы, основные параметры и методы измерений.

2. **Денисов Б. Н., Беглов В. И.** // Труды Российского научно- технического общества радиотехники, электроники и связи им. А. С. Попова. Серия: науч. сессия, посвященная Дню радио. Вып. LX–2, Москва 17 — 19 мая. 2005. С. 6 — 8.

3. **Денисов Б. Н., Беглов В. И. Нищев К. Н., Турышев В. Н.** Передатчик с амплитудной модуляцией. Патент 39240, Россия. МПК–7 H 03 C 5 / 02. Опубл. 20.07.2004 г. Бюл. № 20.

4. **Денисов Б. Н.** Фазовый модулятор / Б. Н Денисов, Е. М. Бхбанкина, В. И. Беглов // Патент № 36069. Россия. МПК–7 H 03 C 5 / 02. Опубл. 20.02.2004 г. Бюл. № 5.

5. Радиопередающие устройства / под ред. В. В. Шахгильдяна. М.: Радио и связь. 1996.


*Поступили 14.03.07*

# ВОЗМОЖНОСТЬ ПОВЫШЕНИЯ ПРОПУСКНОЙ СПОСОБНОСТИ РЛС НА ОСНОВЕ ОПТИМИЗАЦИИ ЕЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

**Д. Д. Ступин**, кандидат технических наук

Вопрос повышения пропускной способности РЛС дальнего обнаружения (РЛС ДО), несмотря на то, что он рассматривается на протяжении последних 50 лет различными специалистами, занимающимися дальней радиолокацией, по-прежнему остается одним из наиболее принципиальных. При этом проблема максимизации пропускной способности РЛС ДО в общем виде еще далека от законченного решения. Более того, можно сказать, что проблема стала более сложной, поскольку из задачи обеспечения «обслуживания» всех обнаруженных в зоне РЛС объектов она трансформировалась в задачу «обслуживания» всех угловых направлений, в которые излучаются сигналы РЛС.

До недавнего времени (примерно до середины 1990-х гг.) данная проблема «упиралась» в производительность вычислительных средств РЛС: главное ограничение было связано с невозможностью обработки в реальном времени информации, получаемой при наблюдении всех объектов, проходящих в зоне РЛС. Появление нового поколения высокопроизводительных вычислительных комплексов позволило обеспечить обработку практически любого объема информации, которую получает РЛС дальнего обнаружения при наблюдении реальных объектов, проходящих в зоне ее действия. Вследствие этого проблема «переместилась» в энергетическую область: конечное значение средней энергии излучения ограничивает возможности излучения электромагнитной энергии и, соответственно, ограничивает количество объектов, с которыми может «взаимодействовать» эта энергия.

С другой стороны, задачи, которые сегодня стоят перед РЛС дальнего обнаружения, по крайней мере, не стали проще. Сегодня, как и 20 лет назад, перед РЛС стоит задача адекватной оценки ситуации, складывающейся в зоне ее работы. Можно выделить три вопроса, на которые РЛС должна «ответить» в любое время:

1. Интегральная оценка ситуации в зоне работы (количество объектов, их типизация, наличие среди них опасных или «интересных» для РЛС или вышестоящей системы, т. е. системы, в интересах которой эта РЛС работает).

2. Получение по ряду объектов, представляющих специальный интерес (независимо от того, каков критерий выбора подобных объектов), большего объема информации по сравнению с тем, который получается в штатном режиме.

3. Получение того объема информации о ситуации в зоне работы, который является достаточным для адекватной оценки ситуации вышестоящей системой.

Появление новых типов объектов, перемещение различного рода конфликтов в космос и, следовательно, необходимость постоянного мониторинга космических объектов только усложняют вышеперечисленные проблемы. Перспективы развития технологий малых спутников (наноспутники, микроспутники и т. д.) создают серьезный целевой «фон», который по характеристикам близок к помеховому. Поэтому перечисленные выше задачи получения информации по объектам и адекватной оценки ситуации в этом случае должны решаться в условиях значительных мешающих факторов, по сути дела, «информационных» помех высокой интенсивности. Исходя из этого, мы можем сформулировать следующую посылку: РЛС должна обнаруживать и наблюдать все объекты, которые проходят в зоне ее работы. Здесь необходимо отметить, что количество этих объектов очень велико и с течением времени только возрастает. Сегодня на околоземной орбите, по разным оценкам, находится от 12 до 35 тыс. различных искусственных объектов, в том числе: действующие космические аппараты; «мертвые» космические аппараты; фрагменты запусков космических аппаратов; «космический мусор» и т. д. И число объектов в перспективе, как уже отмечалось, будет увеличиваться.

© Д. Д. Ступин, 2007

Прежде чем рассмотреть вопрос об оптимизации пропускной способности, необходимо определить, что мы понимаем под этим термином. Речь идет не только об определении как таковом, но и о формализации (хотя бы качественной) этого понятия, поскольку должна быть ясной связь между параметрами оптимизации и оптимизируемой величиной. С целью этой формализации примем следующий подход. Для получения необходимого объема информации о наблюдаемом объекте РЛС должна излучить в его направлении определенную величину электромагнитной энергии, которую мы обозначим $E_{obs}$. Мы не ставим целью здесь рассмотреть то, каким образом РЛС сумеет в дальнейшем «извлечь» из полученных эхо-сигналов максимум информации о наблюдаемом объекте, считаем, что эта задача решается. Если обозначить полную энергию РЛС, излученную в течение некоторого характерного для сохранения целевой обстановки в зоне РЛС времени через $E_{radar}$, а долю ресурса (энергетики) РЛС, выделяемого на наблюдение объектов, через $\alpha$, то для качественной оценки пропускной способности будет справедливо следующее соотношение:

$$N = \alpha \times \frac{E_{radar}}{E_{obs}} = \alpha \times \frac{P_{ave} T}{P_{el} \tau_{el} n} \qquad (1)$$

В выражении для пропускной способности приняты следующие обозначения:

$P_{ave}$ — средняя излучаемая мощность РЛС;

$T$ — характерное время изменения ситуации в зоне РЛС;

$P_{el}$ — мощность «элементарного» сигнала, излучаемого в направлении цели;

$\tau_{el}$ — длительность «элементарного» сигнала, излучаемого в направлении цели;

$n$ — количество «элементарных» сигналов, необходимое для получения нужного объема информации о наблюдаемой цели.

Отметим, что все параметры приведенного выше соотношения рассматриваются как усредненные в некотором смысле, причем параметры этого усреднения опускаются. Этот факт переводит приведенное соотношение в разряд качественных, но для нашего рассмотрения, как будет понятно ниже, важна именно качественная сторона.

Очевидно, что возможность увеличения пропускной способности связана с изменением параметров, которые входят в соотношение (1). Понятно, что увеличение $N$ может быть достигнуто либо увеличением числителя правой части, либо, соответственно, уменьшением знаменателя. Рассмотрим все возможные варианты.

Поскольку РЛС дальнего обнаружения, как правило, работает в дежурном режиме, изменение средней мощности $P_{ave}$ снижает поисковые возможности (потенциал обнаружения) РЛС и не должно входить в перечень рассматриваемых вариантов. По той же причине не следует рассматривать в качестве изменяемого параметра долю ресурса РЛС, выделяемого на наблюдение целей: увеличение доли энергетики, выделяемой на наблюдение снижает поисковые возможности РЛС (найденное, по-видимому, эмпирически, соотношение между долями энергетики, выделяемыми, соответственно, на обнаружение и наблюдение в РЛС ДО, «50 на 50», будет оставаться, по крайней мере, разумным еще долгое время). Характерное время изменения ситуации в зоне РЛС является параметром внешней ситуации и также не может произвольно варьироваться.

Следовательно, для варьирования пропускной способностью мы можем использовать только знаменатель выражения (1), в состав которого входят параметры $P_{el}$, $\tau_{el}$ и $n$. Рассмотрим возможности изменения каждого из параметров. Увеличение пропускной способности может быть связано только с уменьшением этих параметров по отдельности или вместе. Следовательно, увеличение количества наблюдаемых радиолокатором объектов возможно только за счет снижения энергетики, «выделяемой» на каждый объект. В этом случае возникает проблема с технической реализуемостью снижения энергетики, поскольку речь пойдет об изменении режимов работы передающей системы РЛС в реальном времени.

Снижение энергии сигнала, излучаемого в направлении цели (произведение $P_{el} \cdot \tau_{el}$), достигается одним из следующих способов:

1. Использованием части (1/2, 1/4 и т. д.) передающего импульса, что позволяет увеличивать число зондирований в другие угловые направления и, следовательно, увеличивать потенциальное число наблюдаемых объектов.

2. Использованием части полотна передающей антенны (в случае использования в качестве передающей антенны фазированной ре-

шетки), что позволяет использовать другие фрагменты решетки для зондирования большего числа угловых направлений.

3. Использованием для зондирования наблюдаемой цели части (1/2, 1/4, 1/8 и т. д.) излучателей передающей антенны (без изменения площади антенны, т. е. без потери точности оценки угловых координат), что позволяет использовать другие комбинации излучателей для наблюдения большего количества целей.

Любой из описанных выше способов предполагает, что даже при уменьшении энергии, выделяемой для зондирования цели, этой энергии будет достаточно для получения необходимого отношения сигнал/шум и оценки параметров с необходимым качеством. Следовательно, такой способ увеличения пропускной способности может использоваться только в том случае, если цель наблюдается устойчиво, т. е. имеет относительно большую и слабо флуктуирующую ЭПР. Это предполагает дополнительные требования к алгоритму управления режимами работы РЛС в части адаптации к изменениям целевой обстановки, однако, если алгоритм управления способен обеспечивать гибкое руководство режимами работы передающей системы, проблема адаптации к фоно-целевой обстановке перестает быть суперсложной.

Уменьшение количества элементарных импульсов, выделяемых для зондирования конкретной наблюдаемой цели, также не приводит к снижению характеристик РЛС только в том случае, если цель наблюдается устойчиво. В этом случае темп «обращения» РЛС к цели может быть уменьшен, и высвободившийся ресурс РЛС может быть направлен на наблюдение других объектов.

Заметим, что рассматриваемая методология управления пропускной способностью подходит и для описания режимов наблюдения неустойчиво наблюдаемых объектов. Действительно, если исходить из предположения, что получение необходимого объема информации об объекте напрямую связано с количеством электромагнитной энергии, излученной в направлении этого объекта, то из (1) следует: уменьшение $P_u$ и $\tau_u$ может быть скомпенсировано пропорциональным увеличением $n$. Тем более, увеличение $n$, которое означает увеличение суммарной длительности сигнала РЛС, обеспечивающего наблюдение объекта, для случая когерентной обработки увеличивает объем информации об объекте [1].

Реализация режимов гибкого управления энергетическими ресурсами передающей части РЛС требует сопряжения с режимами работы приемной части. Действительно, при использовании «компактной» части передающего антенного полотна (1/2, 1/4 и т. д.) происходит расширение передающего луча. Соответственно, если при этом не «подстраивать» по ширине приемный луч, происходит потеря части энергетики РЛС, хотя разумным представлялось бы использовать дополнительные приемные лучи для анализа той части пространства, куда попала энергия, излученная передатчиком (хотя бы в интересах поиска). Увеличение темпа зондирования посредством дробления излучаемых импульсов требует как быстрой перестройки диаграммы направленности передающей антенны, так и соответствующей оперативной «подстройки» диаграммы приемной антенны.

Как легко можно увидеть, повышение пропускной способности РЛС так или иначе связано с применением адаптивных методов управления ее ресурсами. Это может быть реализовано с помощью адаптивной передающей ФАР, обеспечивающей гибкое управление ресурсами передатчика. Для обеспечения работы в этих условиях, очевидно, потребуется адаптивная многолучевая приемная ФАР в совокупности с многоканальной приемной системой. Однако вопрос создания приемных АФАР в сопряжении с многоканальными приемными устройствами представляет собой самостоятельную техническую проблему и выходит за рамки данной публикации. Но проблему выбора режима зондирования зоны работы РЛС необходимо рассмотреть, поскольку изменение режимов работы передающей системы, как было показано выше, с необходимостью повлияет на работу приемной.

Анализ всевозможных методов обзора зоны ответственности РЛС с ФАР позволяет выделить два «предельных» режима работы. Первый режим, который можно назвать классическим, заключается в последовательном зондировании каждого углового направления с последующим приемом (при отсутствии цели — ожиданием) эхо-сигнала. Схематично этот режим изображен на рис. 1.

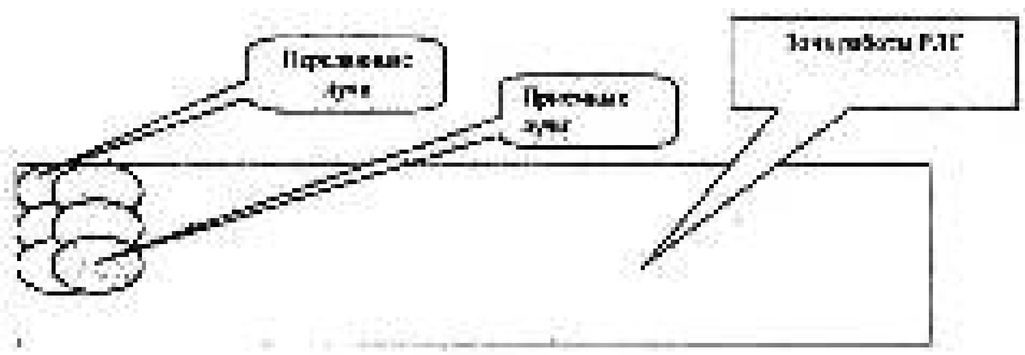


*Рисунок 1*

Такой, по сути дела, «классический» вариант реализации осмотра зоны работы РЛС требует в первую очередь высокой скорости переключения «лучей» как передающей, так и приемной диаграммы направленности. Следовательно, в этом случае определяющими являются требования к быстродействию аппаратуры формирования диаграмм направленности приемной и передающей (или приемо-передающей) ФАР.

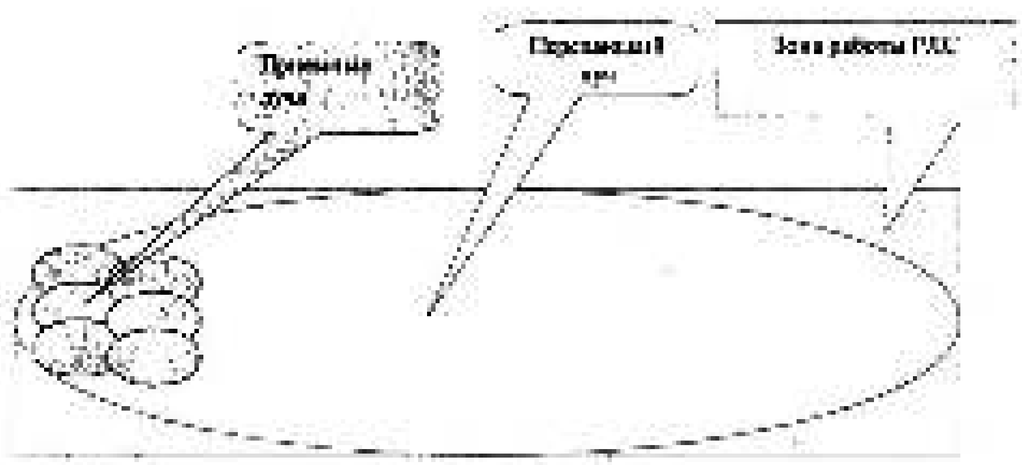


*Рисунок 2*

Второй вариант предполагает «параллельный» обзор всех угловых направлений широким лучом передатчика (либо многолучевой ДН передающей ФАР) и постоянное ожидание эхосигнала также со всех угловых направлений (рис. 2). В этом случае принципиальные требования к приемной системе становятся несколько иными:

а) возможность одновременного формирования большого количества приемных лучей;

б) стабильность характеристик (прежде всего фазовых) высокочастотных трактов передающей и приемной систем, обеспечивающая стабильность диаграмм направленности передающей и приемной ФАР;

в) многоканальные приемники, обеспечивающие одновременный прием сигналов с большого количества угловых направлений;

г) быстродействующие многоразрядные аналого-цифровые преобразователи (АЦП), обеспечивающие прием слабых сигналов в широкой полосе частот в реальном времени.

Любые другие методы обзора пространства будут представлять собой определенную комбинацию двух рассмотренных предельных режимов. В связи с этим направления совершенствования радиолокационной техники можно рассматривать в увязке этими предельными режимами обзора зоны. Причем, если «классический» вариант предполагает и классические направления совершенствования радиолокационной техники и технологии, второй вариант связан с «прорывными» технологиями. Возможность одновременного осмотра всех (или, по крайней мере, большого числа) угловых направлений потребует следующих перспективных разработок: цифровые процессоры формирования передающей многолучевой ДН-антенны; многоканальные цифровые приемники с быстродействующими АЦП; новые алгоритмы управления режимами работы РЛС.

Сравнивая перспективы совершенствования радиолокационной техники в обоих случаях, можно сделать вывод, что во втором случае следует ожидать более принципиальных технологических и технических новаций. Следовательно, целесообразно предполагать, что развитие радиолокационных технологий следует ожидать именно по второму пути.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Зарецкий В. И.** Итоговый отчет по НИР «Когерентность» / В. И. Зарецкий, В. А. Жуков, Д. Д. Ступин, В. Д. Шилин [и др.]. РТИ АН СССР. М., 1981.

*Поступила 14.03.07.*

# КООРДИНАТНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ФОТОПРИЕМНИКИ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЛОЕВ nCdTe:In

**Э. А. Сенокосов**, доктор физико-математических наук,
**В. В. Сорочан**

Среди полупроводниковых датчиков особое место занимают позиционные сенсорные элементы, предназначенные для регистрации и преобразования в аналоговый или цифровой электрический сигнал информации о пространственных перемещениях механических и светоизлучающих объектов. Из позиционных видеосенсорных устройств одними из первых были разработаны позиционно-чувствительные фотоприемники (ПЧФ) на основе *p-n*-перехода [3], в работе которых использовался эффект возникновения продольной фотоэлектродвижущей силы при неравномерном освещении *p-n* перехода. Следующим этапом использования такого рода оптоэлектронных приборов явилась разработка сенсорных элементов, работа которых основывалась на координатной зависимости внутреннего сопротивления фотоприемников [2] и фотоприемников на основе МОП структур [11].

В работах [7; 9; 10] впервые предложены и разработаны ПЧФ на основе однородных полупроводниковых слоев (пластин), работа которых основана на нетрадиционной схеме расположения и коммутации электрических контактов. Среди преимуществ фотоприемников такого рода можно выделить расширение спектров фоточувствительности за счет примесной области и существенное упрощение технологии их изготовления. Зависимость чувствительности ПЧФ на основе однородных полупроводниковых слоев определяется особенностью распределения потенциала по поверхности фотоприемника при его локальной засветке и протекании электрического тока. Расчеты функции распределения данного потенциала впервые проведены в работах [1; 4; 8]. Они позволили найти аналитическую зависимость выходного сигнала фотоприемника в форме диска с нанесенными по краям пятью линейными контактами (рис. 1) от величины протекающего через него тока, интенсивности и координат локальной засветки [1; 4]. Контакты наносились в местах приемного элемента, определяемых центральными углами $\Theta_1 = 45^0$, $\Theta_2 = 90^0$, $\Theta_3 = 135^0$, $\Theta_4 = 270^0$, $\Theta_5 = 315^0$, (углы $\Theta$ отсчитывались от оси $x$ против часовой стрелки). Контакты 2 и 5 подключались к источнику входного напряжения 6, и через фотоэлемент пропускался ток $I$, контролируемый амперметром 7. К контактам 1 и 3, а также 3 и 4 подключались вольтметры 8 и 9, с помощью которых снимались выходные сигналы $U_{13}$ и $U_{34}$.

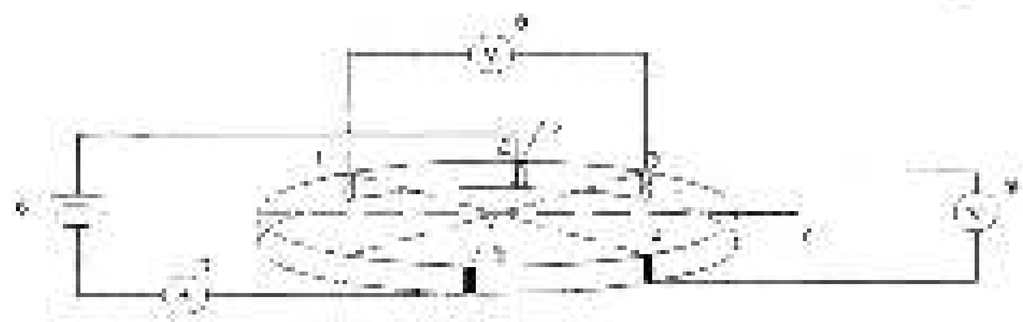


*Рисунок 1.*
*Схема позиционно-чувствительного устройства на основе полупроводникового фотоприемного элемента с пятью контактами*

© Э. А. Сенокосов, В. В. Сорочан, 2007

Их зависимость от координат пятна засветки определяется следующими выражениями [9]:

$$U_{13} = Ax'' \frac{1 + r^2 - 2\sqrt{2}y''}{[(1+r^2)^2 - 4y''^2][(1+r^2-2\sqrt{2}y'')^2 - 2x''^2]} \quad (1)$$

$$U_{34} = Ay'' \frac{1 + r^2 - 2\sqrt{2}y''}{[(1+r^2)^2 - 4y''^2][(1+r^2-2\sqrt{2}x'')^2 - 2y''^2]} \quad (2)$$

где

$$x'' = x/a, \; A = \frac{\langle \delta\sigma \rangle}{\sigma} \frac{I}{\sigma \cdot \pi \cdot d^2},$$

$$x = r_0 \sin\Theta_\rho, \quad y = r_0 \cos\Theta_\rho, \quad r = \sqrt{(x'')^2 + (y'')^2}, \quad x'' = x/a, \quad y'' = y/a.$$

На рис. 2 приведена зависимость выходного напряжения $U_{13}(x, y)$ от положения пятна засветки, построенная в соответствии с формулой (1). Расчеты проводились для значения радиуса приемного элемента $R = 7{,}5$ мм, что соответствует радиусу реальных приемных элементов 5-контактных ПЧФ на основе слоев nCdTe:In. Область линейности сигнала $U_{13}(x, y)$ ограничена окружностью радиусом 1,5 мм. С дальнейшим увеличением радиуса зондирования выходной сигнал изменяется нелинейно с координатами. Аналогичные свойства проявляет и сигнал $U_{34}(x, y)$, с той лишь разницей, что область его линейности составляет величину $r < 1$ мм (рис. 3). Напряжение $U_{13}$ равно нулю при $x = 0$ и перемещении светового зонда вдоль оси $y$, а напряжение $U_{34}$ равно нулю при перемещении светового зонда вдоль оси $x$ для координат $y = 0$.

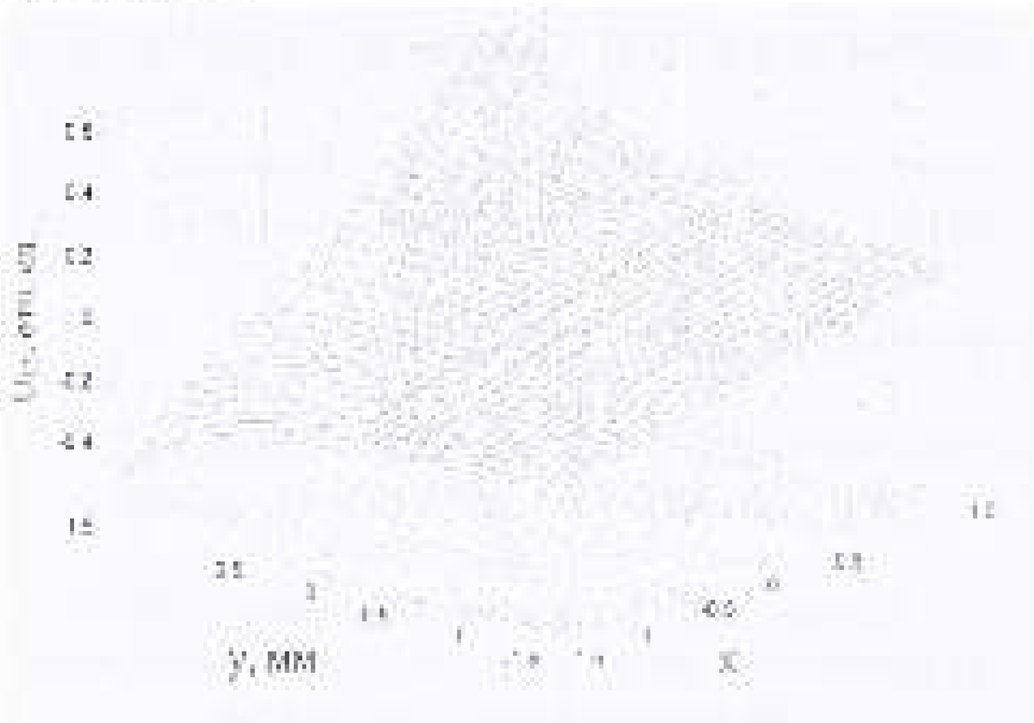



*Рисунок 2*
*Теоретическая зависимость выходного напряжения $U_{13}$ 5-контактного ПЧФ как функция координат x и y светового зонда, построенная по формуле (1)*

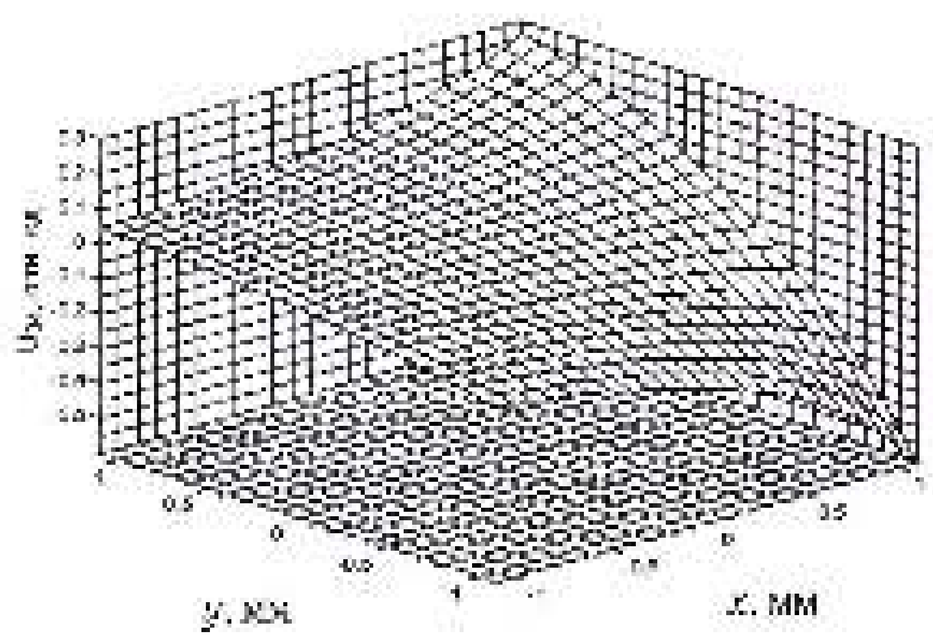



*Рисунок 3*
*Теоретическая зависимость выходного напряжения $U_{34}$ 5-контактного ПЧФ как функция координат x и y светового зонда, построенная по формуле (2)*

На рис. 4 приведена теоретическая зависимость $U_{13}(x)$, построенная в соответствии с формулой (1) для $y = 0$. Она является линейной в интервале значений $x = (-3; 3)$ мм.

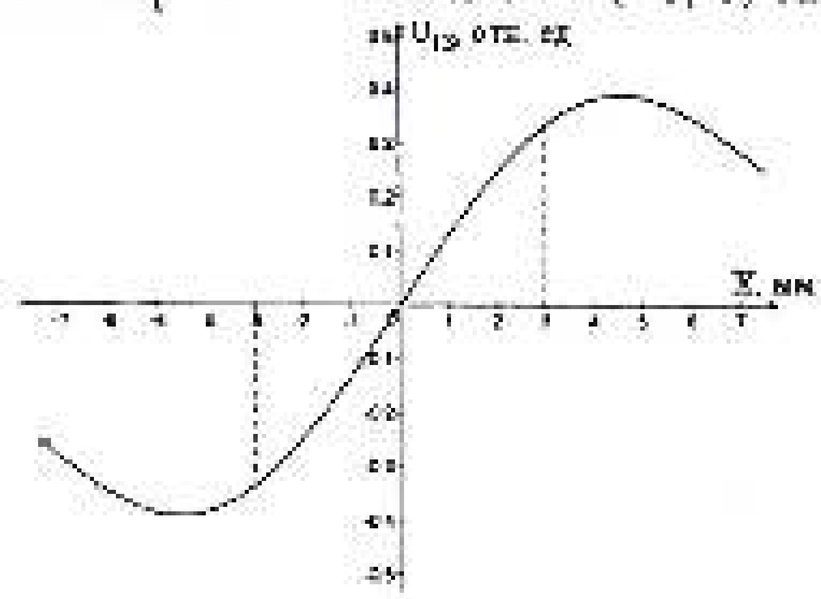



*Рисунок 4*
*Теоретическая зависимость напряжения $U_{13}$ от смещения светового зонда по оси X (при y = 0) для 5-контактного ПЧФ, построенная в соответствии с формулой (1)*

Зависимость $U_{34}$ ($y$), как видно из рис. 5, является линейной функцией в интервале $y = (-1; 1)$ мм. Необходимо учитывать, что построение графиков 2 — 5 проведено без учета коэффициента А, входящего в формулы (1) и (2).

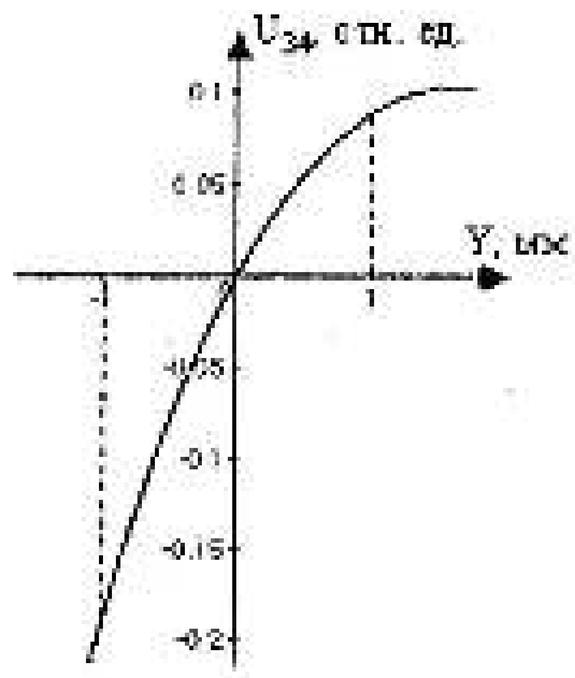



*Рисунок 5*
***Теоретическая зависимость выходного напряжения $U_{34}$ от смещения светового зонда по оси Y (при X = 0) 5-контактного ПЧФ, построенная в соответствии с формулой (2)***

Теоретический анализ 5-контактных ПЧФ на основе однородных полупроводниковых слоев позволяет заключить, что их использование возможно в области $0 < r < 0{,}1\ R$. Именно в этой области сигналы $U_{13}$ и $U_{34}$ линейно изменяются с координатами.

5-контактные ПЧФ нами изготавливались на основе толстых слоев nCdTe:In d $\geq$ 10 мкм, которые получались методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме на стеклянные подложки и кристаллические пластины $\alpha$-$Al_2O_3$ [5], ориентированные плоскостью (0001). Слои напылялись в форме диска радиусом $R$ = 6 — 8 мм. Удельное сопротивление полученных слоев в зависимости от уровня их легирования изменялось от $10^2$ до $10^6$ Ом·см. Кратность их фотоответа при 300 К и освещенности 500 лк составляла величину 20 — 30. На слои nCdTe:In наносились линейные индиевые контакты, центральные углы между контактами 1 и 2, 2 и 3, 4 и 5 составляли 45°, центральный угол между контактами 3 и 4 составляет 90°, а между контактами 1 и 5 — 135° (рис. 6). К контактам 2 и 5 подключался источник входного напряжения и через фотоэлемент пропускался ток. К контактам 1 и 3, 3 и 4 подключались резисторы нагрузки, с которых снимались выходные напряжения $U_{13}$ и $U_{34}$, возникающие при локальной засветке поверхности приемного элемента ПЧФ. Выходные характеристики 5-контактных ПЧФ определялись величиной выходных напряжений $U_{13}$ и $U_{34}$, зависящих от местоположения и интенсивности светового пятна, а также от величины тока.

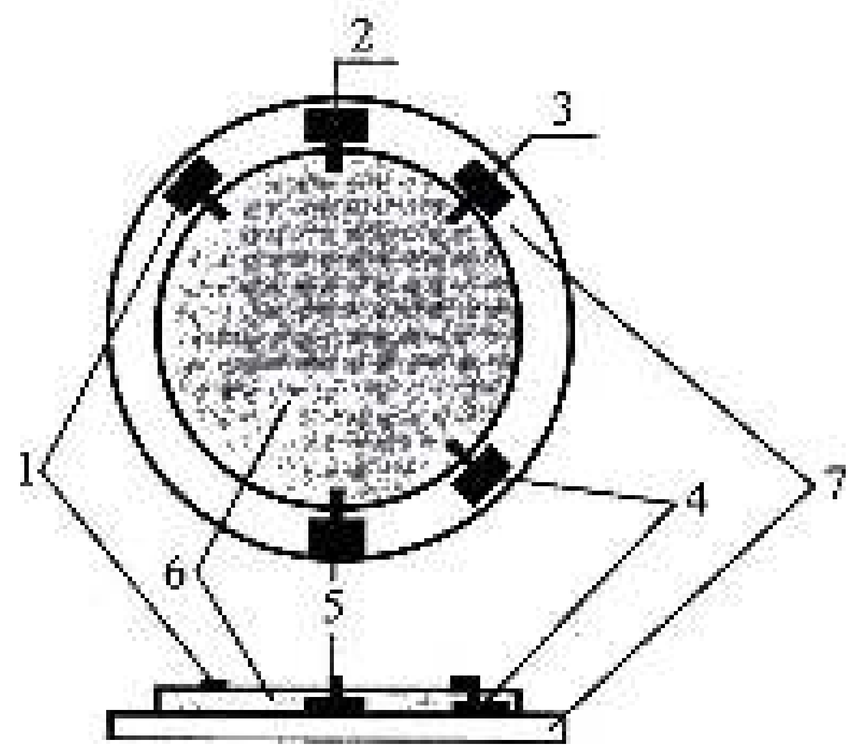



*Рисунок 6*
***Схема 5-контактных ПЧФ на основе слоев nCdTe:In:***
***1, 2, 3, 4, 5 — индиевые контакты,***
***6 — слой nCdTe:In,***
***7 — диэлектрическая подложка ($Al_2O_3$)***

На рис. 7 представлена диаграмма зависимости выходного сигнала $U_{13}$ от координат пятна засветки ($x$, $y$) 5-контактного ПЧФ на основе слоя nCdTe:In/$Al_2O_3$. В точках с координатой $x$ = 0 выходной сигнал был равен нулю для всех значений $y$. В I и IV четвертях выходной сигнал $U_{13}$ положителен, а во второй и третьей — отрицателен. Знак сигнала определялся направлением тока, в исследованиях 5-контактных ПЧФ направление тока сохранялось постоянным, от контакта 2 к 5. Ток через образец составлял $I$ = 250 мкА. Диаграмма зависимости сигнала $U_{13}$ от положения пятна засветки симметрична относительно оси $x$. На ней наблюдаются максимум и минимум, расположенные на оси $x$. Максимальное значение выходного сигнала составляет $U_{13}$= 3,5 В и соответствует засветке точки фотоприемного элемента с координатами (6; 0) мм. Минимальное значение составляет $U_{13}$ = −3,7 В и соответствует засветке точки с координатами (−5,5; 0) мм. Область линейной зависимости сигнала $U_{13}$ от координат засветки ограничена окружностью радиусом $r$ = 2,5 мм с центром, совпадающим с центром приемного элемента

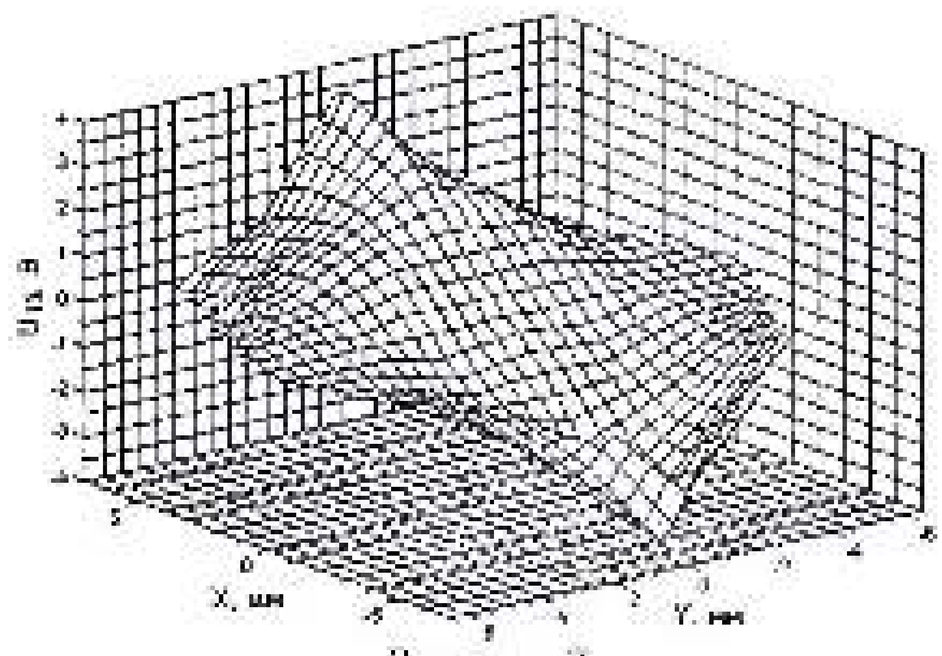



*Рисунок 7*

***Экспериментальная зависимость выходного напряжения $U_{13}$ от координат x и y 5-контактного ПЧФ на основе слоя nCdTe:In / $Al_2O_3$ толщиной 30 мкм для I = 250 мкА***

Диаграмма зависимости выходного сигнала $U_{34}$ от координат локальной засветки приемного элемента на основе слоя nCdTe:In представлена на рис. 8. Выходной сигнал был равен нулю при засветке точек приемного элемента, расположенных на оси $x$. Он имел положительное значение в первой и во второй четвертях и отрицательное — в третьей и четвертой. Диаграмма сигнала $U_{34}(x; y)$ не столь симметрична, как $U_{13}(x; y)$. Можно отметить ли-нию симметрии, проходящую через ось $y$. На диаграмме зависимости максимум и минимум выражены не так сильно, как на диаграмме $U_{13}(x; y)$ (рис. 7). Максимальное значение $U_{34}(x; y)$ = 4,5 В соответствует засветке точки с координатами (0; 6) мм. Минимальное значение, равное $U_{34}(x; y)$ = −4,8 В, соответствует засветке точки с координатами (0; −6,2) мм. Область линейности сигнала $U_{34}(x; y)$ уже, чем сигнала $U_{13}(x; y)$. Она ограничена окружностью радиусом $r$ = 2 мм, центр которой также совпадает с центром приемного элемента ПЧФ.

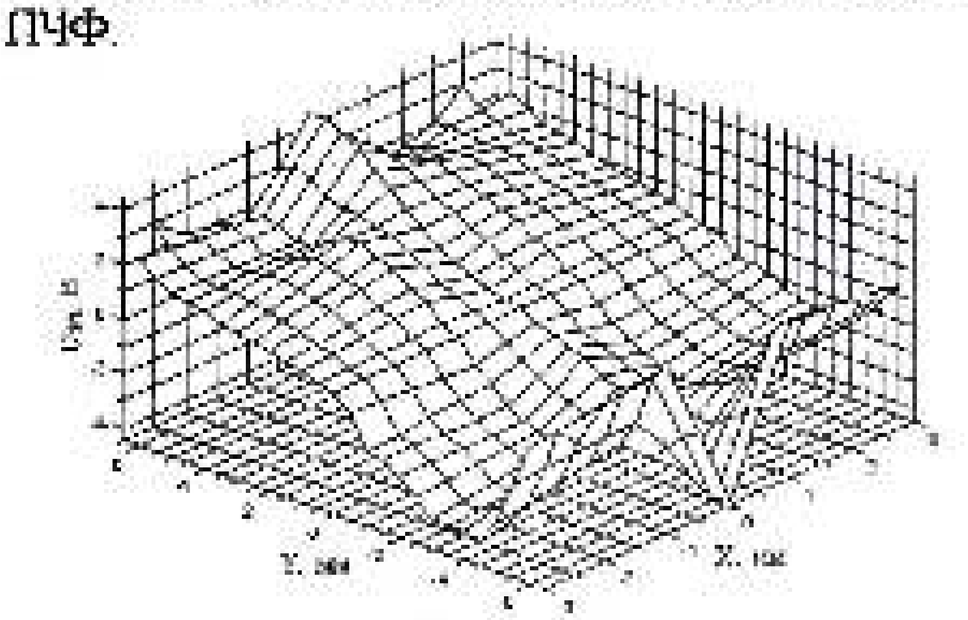



*Рисунок 8*

***Экспериментальная зависимость выходного напряжения $U_{34}$ от координат x и y 5-контактного ПЧФ на основе слоя nCdTe:In / $Al_2O_3$ толщиной 30 мкм для I = 250 мкА***

На рис. 9 представлена зависимость выходного напряжения $U_{13}$ от координаты $x$ пятна засветки при $y$ = 0. Она линейно изменяется в интервале $x$ = (−4,8; 4,2) мм. Область линейности напряжения $U_{13}(x)$ шире предсказанной теорией на 24 % (ср. рис. 9 и рис. 4). Наклон кривой $U_{13}(x)$ в области линейности $\frac{\Delta U}{\Delta x}$ = 0,72 В/мм. Область линейности сигнала $U_{13}$ с удалением от оси $x$ сужается и составляет $x$ = (−1,5; 2) мм при зондировании вдоль прямой $y$ = 2 мм (см. рис. 7). Выходной сигнал меняет знак при переходе через нулевое значение координаты.

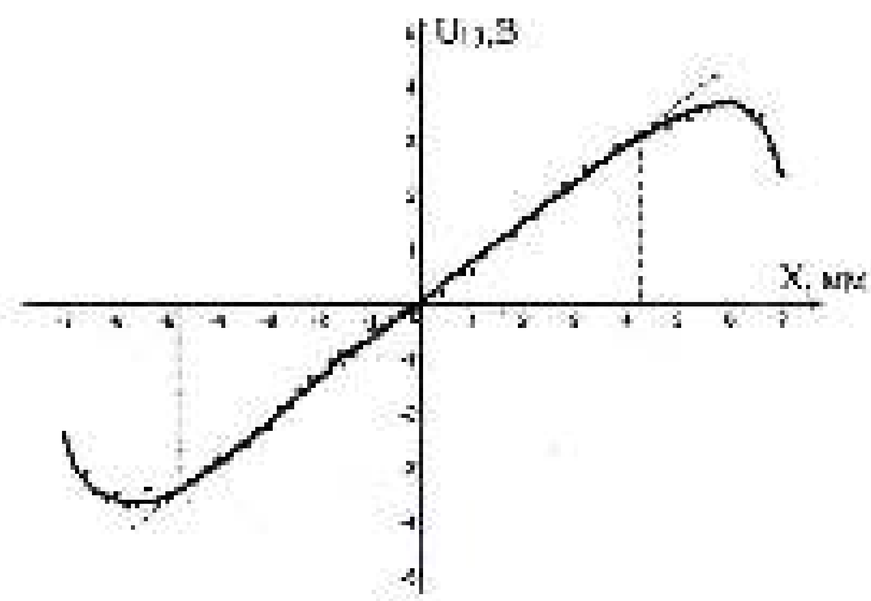



*Рисунок 9*

***Зависимость выходного напряжения $U_{13}$ 5-контактного ПЧФ nCdTe:In / $Al_2O_3$ от координаты x светового пятна (Y = 0, I = 250 мкА)***

Напряжение $U_{34}$ линейно изменяется в интервале $y$ = (−2; 2,2) мм (рис. 10).

Наклон кривой $U_{34}(y)$ в этой области $\left(\frac{\Delta U}{\Delta x}\right)$ = 0,5 В/мм. Однако в отличие от теоретически рассчитанной зависимости (рис. 5) в I и IV четвертях существуют по две области линейности сигнала, разделенные узкими участками. Наклон зависимости $U_{34}(y)$ в интервалах $y$ = (−6,2; −2) мм и $y$ = (2, 8; 5, 6) мм составляет соответственно:

$$\left(\frac{\Delta U}{\Delta x}\right) = 0{,}88\ \text{В/мм} \quad \text{и} \quad \left(\frac{\Delta U}{\Delta x}\right) = 0{,}96\ \text{В/мм}$$

Область линейности, определенная экспериментально с использованием фотоприемников nCdTe:In, существенно шире предсказанной теорией. Выходной сигнал меняет знак с переходом через нулевое значение координаты.

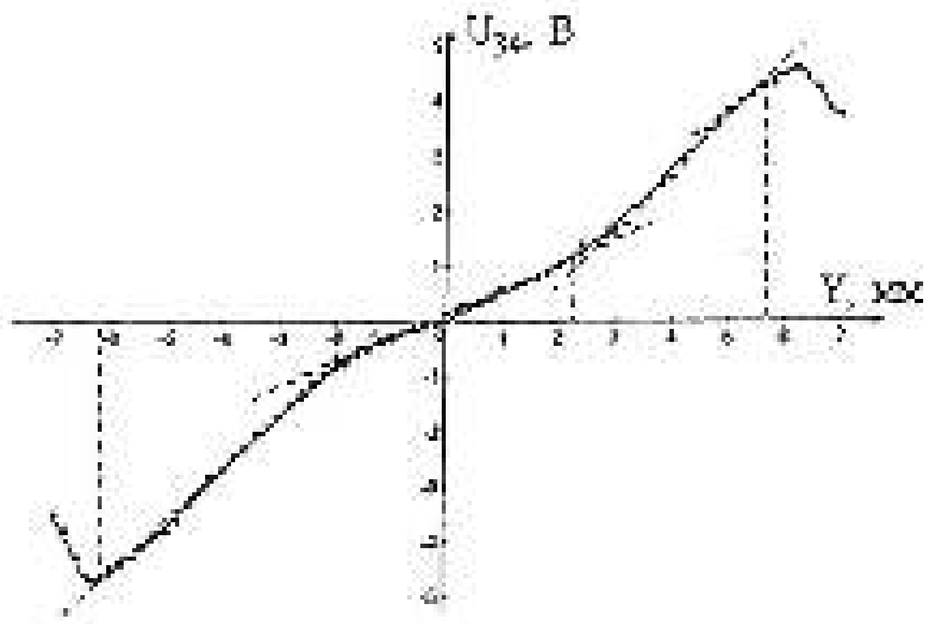



*Рисунок 10*
*Зависимость выходного напряжения $U_{34}$ 5-контактного ПЧФ на основе слоя nCdTe:In / $Al_2O_3$ от координаты y светового пятна (x=0, I=250 мкА)*

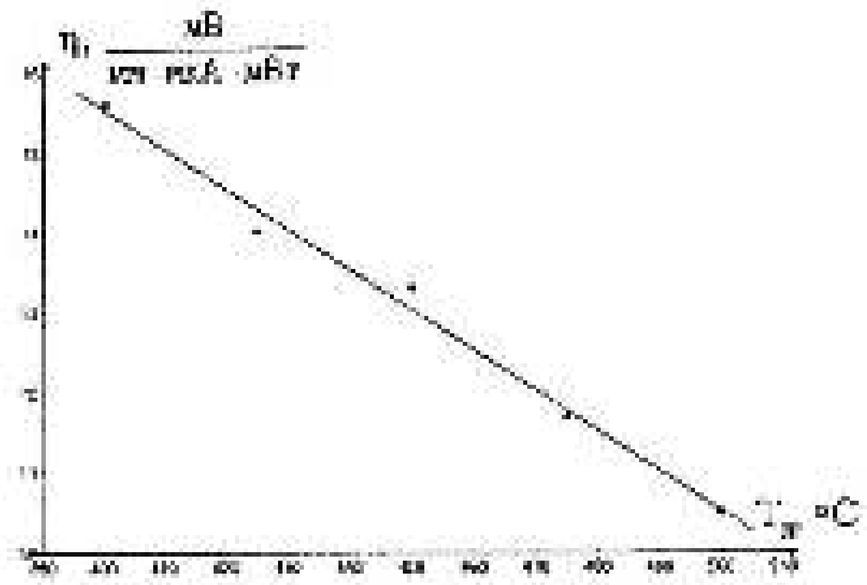



*Рисунок 11*
*Зависимость удельной координатной чувствительности 5-контактного ПЧФ на основе слоя nCdTe:In, полученного при $T_н$ = 550° C и $T_п$ = 530° C, от температуры $T_д$ испарения легирующей примеси In*

Симметричность трехмерных диаграмм $U_{13}(x; y)$ и $U_{34}(x; y)$ и смена знака при переходе из одной полуплоскости в другую позволяет однозначно определять положение пятна засветки. Функция $U_{13}(x; y)$ является линейной в области $0 < r < 0{,}33R$, а $U_{34}(x; y)$ — в области $0 < r < 0{,}26R$. Таким образом, анализ экспериментальных результатов позволяет заключить, что выходные напряжения $U_{13}$ и $U_{34}$ однозначно характеризуют положение пятна засветки в области $0 < r < 0{,}26R$.

Измерения показали, что удельная координатная чувствительность 5-контактных ПЧФ на основе слоев nCdTe:In, определяемая как выходное напряжение, отнесенное к смещению светового зонда, току через образец и мощности падающего излучения, равна 15,5 мВ/мм·мкА·мВт. Она линейно уменьшается с увеличением уровня легирования (рис. 11). Исходя из этого для создания приемных элементов ПЧФ целесообразно применять слои nCdTe:In с невысоким уровнем легирования. Однако, используя высокоомные слои, нельзя получить большие значения тока через приемный элемент, определяющие величину выходных напряжений $U_{13}$ и $U_{34}$. В связи с этим для изготовления приемных элементов ПЧФ использовались слои nCdTe:In, обладающие оптимальными значениями удельного сопротивления с точки зрения чувствительности и величины выходных напряжений, их сопротивление при комнатной температуре составляет $10^1$ — $10^2$ Ом · см.

Сравнение чувствительности 5-контактных ПЧФ nCdTe:In / $Al_2O_3$ с другими типами ПЧФ затруднено вследствие различия их принципов работы. В работе [6] сообщается о чувствительности ПЧФ на основе продольного фотоэффекта, равной 300 мВ/мм·мВт. При пропускании тока в 20 мкА такую чувствительность можно получить на исследуемых фотоприемниках nCdTe:In / $Al_2O_3$.

На рис. 12 приведена экспериментально измеренная зависимость выходного напряжения $U_{13}$ от тока через приемный элемент ПЧФ для координат засветки $x$ = 3 мм, $y$ = 0. Представленная зависимость $U_{13} = f(I)$ является линейной, как и предсказывалось теорией. Также линейно с током через образец возрастает напряжение $U_{34}$ (рис. 13).

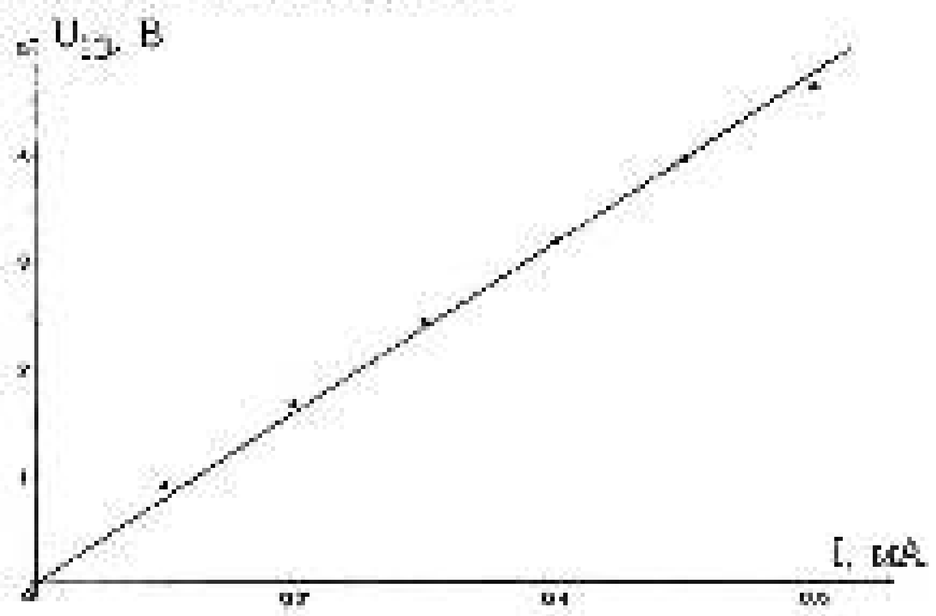



*Рисунок 12*
*Зависимость выходного напряжения $U_{13}$ от величины тока через 5-контактный ПЧФ на основе слоев nCdTe:In / $Al_2O_3$ для координат светового пятна x = 3 мм (y = 0)*

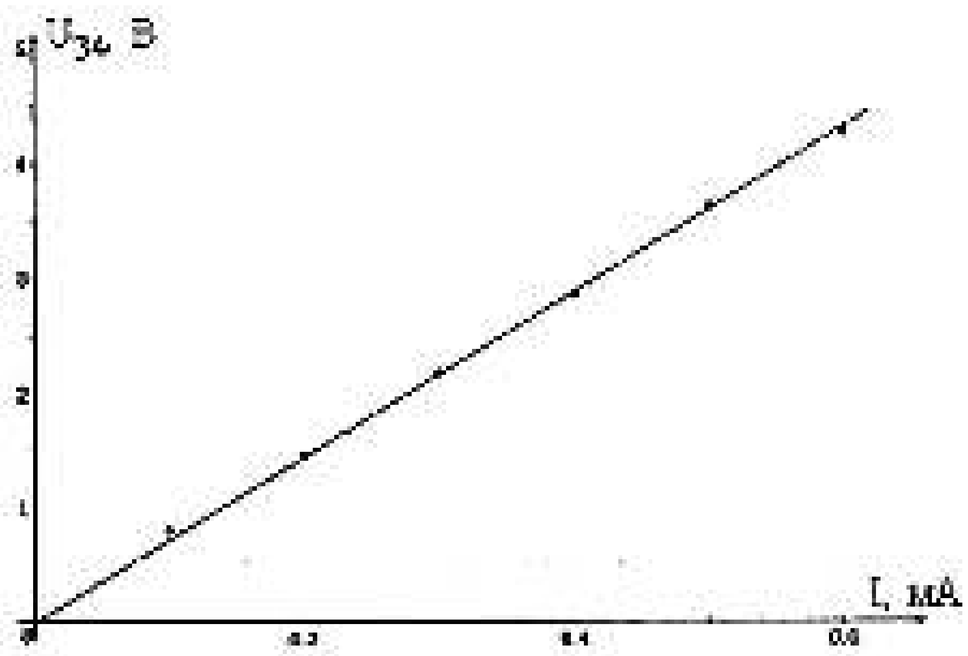



*Рисунок 13*
***Зависимость выходного напряжения $U_{34}$ от величины тока через 5-контактный ПЧФ на основе слоев nCdTe:In/$Al_2O_3$ для координаты светового пятна $x = 3$ мм ($y = 0$)***

Линейная зависимость выходных сигналов 5 -контактных ПЧФ на основе слоев nCdTe:In от координат и интенсивности светового зонда, а также от величины протекающего через фотоприемник электрического тока наделяет их свойствами, необходимыми для датчиков световых сигналов.

Выводы таковы:

1. Результаты экспериментального исследования 5 -контактных ПЧФ, изготовленных на основе толстых слоев nCdTe:In, показывают, что выходной сигнал, снимаемый с контактов, расположенных на линии, параллельной оси $y$, изменяется линейно в области координат оптического зонда $Y/R = (-0{,}75 \div 0{,}75)$. Зависимость этого сигнала от координат локальной засветки является симметричной функцией относительно оси $y$, меняя знак при смене ее направления на противоположное. Область линейного изменения выходного сигнала с координатой локальной засветки представляет собой круг с центром приемного фотоэлемента и радиусом $r_0/R = 0{,}26$.

2. Выходной сигнал 5 -контактных ПЧФ на основе слоев nCdTe:In, снимаемый с контактов, расположенных на линии фотоприемника перпендикулярной оси $y$, линейно изменяется в области координат $X/R = (-0{,}56 \div 0{,}56)$ с инверсионным центром в точке $X/R = 0$. Зависимость выходного сигнала от координат локальной засветки симметрична относительно оси $x$, меняя знак при смене направления координаты $x$ на противоположное. Область его линейного изменения с координатой локальной засветки представляет собой круг с центром приемного элемента и радиусом $r_0/R = 0{,}33$.

3. Величина выходных сигналов пяти контактных ПЧФ на основе слоев nCdTe:In линейно возрастает с ростом тока и интенсивностью локальной засветки фотоприемных элементов, что согласуется с теоретическими расчетами. Однако эксперементальная область линейной зависимости выходных сигналов от координат локальной засветки шире теоретически рассчитанной величины на 10 — 13 %. Удельная координатная чувствительность 5-контактных ПЧФ, изготовленных на основе слоев nCdTe:In, полученных в оптимальных технологических условиях, составляет величину 15,5 мВ/мм·мкА·мВт.

4. Данные экспериментального исследования 5-контактных ПЧФ на основе полученных в оптимальных технологических условиях слоев nCdTe:In свидетельствуют о том, что они могут использоваться как двухкоординатные датчики линейных смещений светоизлучающих объектов в области фотоприемного элемента радиусом $r_0/R = 0{,}26$, а как однокондинатные датчики линейных смещений светоизлучающих объектов — в области координат светового зонда $Y/R = (-0{,}75 \div 0{,}75)$.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Клюканов А. А.** Технология и конструирование в электронной аппаратуре / А. А. Клюканов, Э. А. Сенокосов, Д. Е. Богинский, В. В. Сорочан, Л. В. Фещенко // 2003. № 1. С. 49 — 51.

2. **Марченко А. Н.** Полупроводниковые сенсорные потенциометрические элементы / А. Н. Марченко, С. В. Свечников, А. К. Смовж. М.: Радио и связь, 1988.

3. Полупроводниковые фотоприемники и преобразователи излучения / под ред. А. И. Фримера, И. И. Тарбкина. М.: Мир, 1965.

4. **Сенокосов Э. А.** Получение и физические процессы в монокристаллических слоях и пленочных гетеропереходах соединений AIIBVI на сапфире: дис. ... д-ра физ.-мат. наук / Э. А. Сенокосов. Кишинев, 1989.

5. **Сенокосов Э. А.** Позиционно-чувствительные фотоприемники на основе слоев nCdTe:In / Э. А. Сенокосов, В. В. Сорочан // Вестник Приднестровского университета. № 2 (20) 2004. С. 105 — 109.

6. **Соболева Н. А.** Фотоэлектронные приборы / Н. А. Соболева, А. Е. Меламид // М.: Высш. шк., 1974. С. 354.

7. **Сенокосов Э. А.** Способ измерения спектрального распределения стационарной фотопроводимости полупроводников / Э. А. Сенокосов, Д. А. Шербан, А. А. Клюканов, С. А. Сергеев, В. М. Федоров, А. Н. Усатый // АС СССР. № 1 499 119. Приоритет от 1. 12. 87. Опубл. 8. 08. 89.

8. **Клюканов А. А.** Двукоординатные фотодатчики на основе однородных проводящих полупроводниковых пленок / А. А. Клюканов, Э. А. Сенокосов, В. В. Сорочан, Л. Д. Цирулик // ЖТФ. 2003. Т. 73. С. 123 — 125.

9. **Клюканов А. А.** Устройство для определения координаты светового пятна / А. А. Клюканов, Э. А. Сенокосов, А. Н. Усатый, В. М. Федоров // АС СССР. № 1 499 119. Приоритет от 7.01.87. Опубл. 7.08.89.

10. **Сенокосов Э. А.** Устройство для регистрации слабых световых сигналов / Э. А. Сенокосов, А. А. Клюканов, А. Н. Усатый, С. А. Сергеев, В. М. Федоров // АС СССР. № 1 436 796. Приоритет от 12. 08. 86. Опубл. 8. 07. 88.

11. **Niu H.** A position-sensitive MOS device using lateral photovoltaic effect / H. Niu, C. Aoki, T. Matsuda [et al.] // Jap. J. Appl. Phys. Vol. 26. №. 1. January. 1987. P. L35 — L37.

*Поступила 14.03.07.*

# УСТАНОВКА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ДЛИН ВОЛН 0,2 — 2 мкм

**Ф. А. Большиков,**
**А. В. Малов,**
**К. Н. Нищев**, кандидат физико-математических наук,
**П. А. Рябочкина**, кандидат физико-математических наук,
**С. Н. Ушаков**, кандидат физико-математических наук

Автоматизация процессов управления приборов и цифровая обработка информации является неотъемлемой частью современного физического эксперимента. Во многих случаях оптические схемы имеющихся приборов, предназначенных для проведения спектроскопических измерений, являются вполне удовлетворительными для осуществления экспериментов. При этом, однако, современный уровень развития компьютерной техники и технологий предполагает решение задач по сопряжению данного прибора с ПК. Структурная схема модернизированного спектрального комплекса с соответствующим программным обеспечением приводится, например, в работе [1].

Целью настоящей работы явилось создание устройства для автоматизации процессов регистрации спектров поглощения и люминесценции на базе монохроматора МДР-23, производства АО «Ленинградский оптико-механический завод».

Установка для регистрации спектров поглощения и люминесценции включает в себя источник излучения, фокусирующую оптику; исследуемый образец, фотоприемник, силовой блок, блок управления, ПК. Блок-схема этой установки показана на рис. 1.

Для управления шаговым двигателем (ШД) монохроматора и преобразования аналогового сигнала с выхода фотоприемника создано уст-

* *Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-02-00055а*

© Ф. А. Большиков, А. В. Малов, К. Н. Нищев, П. А. Рябочкина, С. Н. Ушаков, 2007

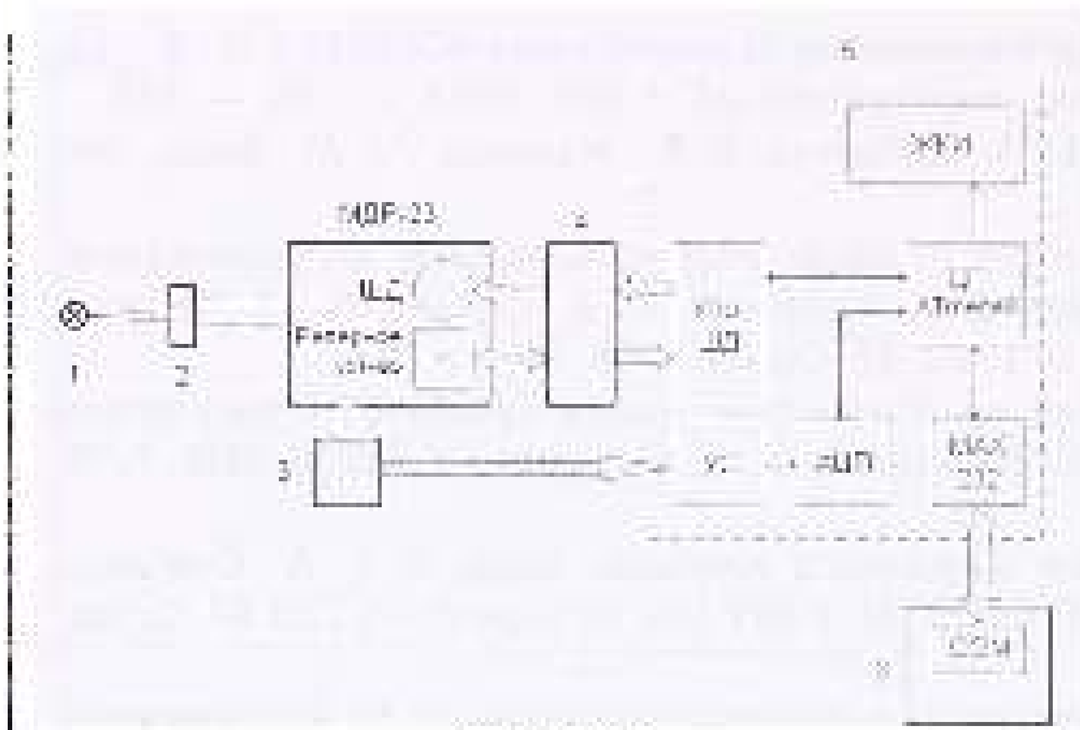


*Рисунок 1*

***Блок-схема установки для регистрации спектров поглощения и люминесценции.***
*1 – источник излучения; 2 – исследуемый образец; 3 – фотоприемник; 4 – блок согласования; 5 – блок управления; 6 – ПК*

ройство, включающее в себя усилитель сигнала; аналого-цифровой преобразователь (АЦП); логику управления ШД монохроматора; силовой блок управления ШД монохроматора.

Данное устройство выполнено на 8-разрядном высокопроизводительном RISC микроконтроллере (МК) ATmega8-16PI фирмы Atmel и позволяет устанавливать необходимое значение длины волны, выделяемой монохроматором, а также производить АЦП регистрируемого сигнала с последующей отправкой на IBM PC совместимый компьютер. Некоторые технические характеристики устройства приводятся ниже:

— Разрядность МК — 8 бит.
— Разрядность АЦП — 10 бит.
— Интегральная нелинейность — 0,5 мл. разр.
— Абсолютная погрешность — ± 2 мл. разр.
— Максимальная скорость регистрации спектра — 60 нм / мин.
— Разрешение по длине волны — 0,015 нм.
— Интерфейс связи с компьютером — COM.
— Программное обеспечение — Win32.

Устройством также предусмотрена индикация на знакосинтезирующем LCD-дисплее следующих параметров работы: текущего значения длины волны; текущего значения измеренного напряжения; параметры состояния устройства; значение скорости регистрации спектра.

На рис. 2 представлена принципиальная электрическая схема блока управления.

Основой схемы является микроконтроллер IC2 [3], в состав которого входит универсальный асинхронный приемо-передатчик (USART), а также 10-разрядный АЦП. Источником опорного напряжения для АЦП служит микросхема D1 [5], включенная по типовой схеме. Для согласования уровней сигналов USART и порта RS-232 применена микросхема драйвера порта IC1 [4]. Устройство подключается к компьютеру посредством разъема X1.

В качестве отображающего устройства выбран жидкокристаллический знакосинтезирующий индикатор WH1602-D формата 2 x 16. Резисторами R6, R10 задается контрастность изображения.

Фотоприемник подключается к разъему X4. Далее сигнал поступает на усилитель OP1 [2].

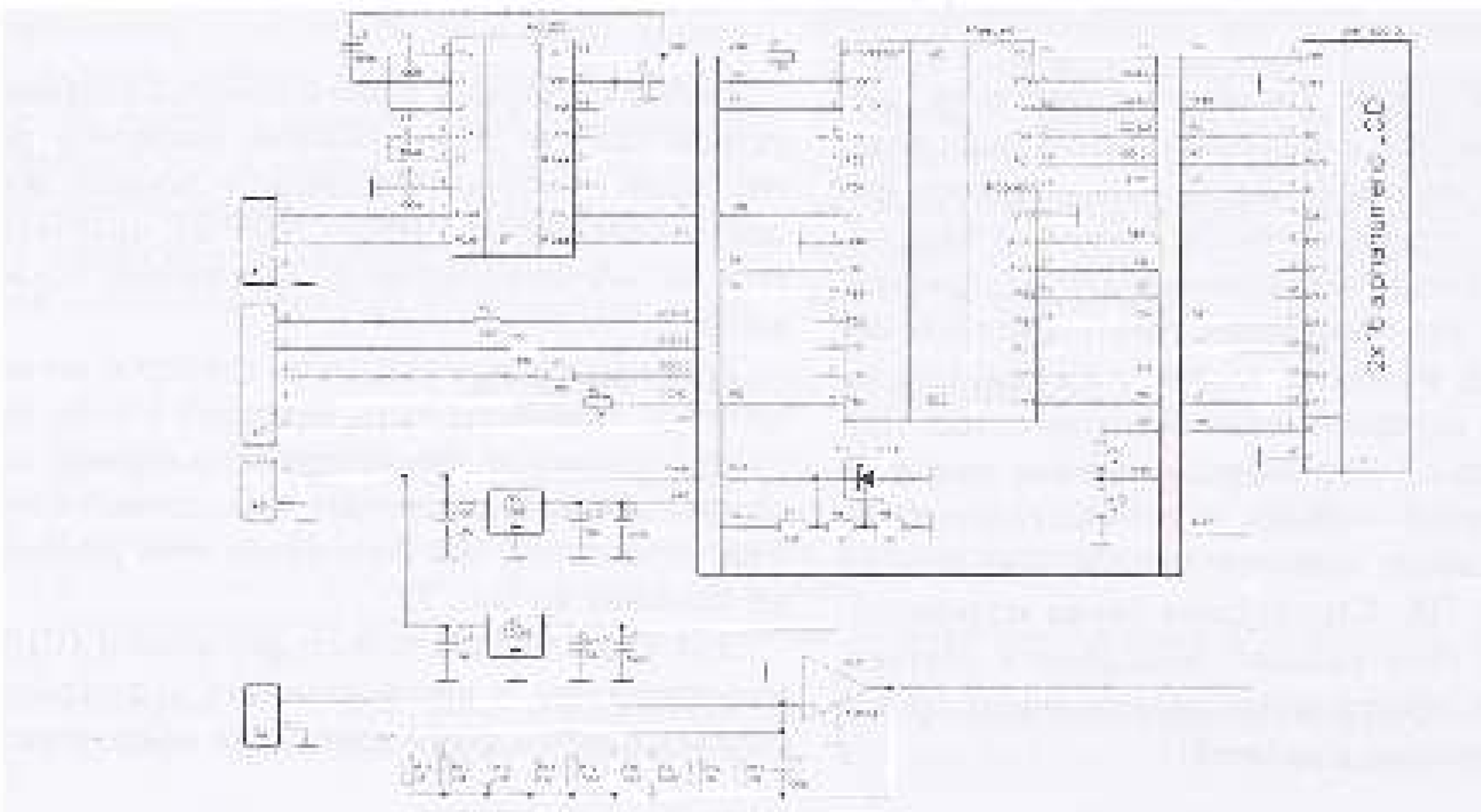


*Рисунок 2*

***Принципиальная электрическая схема блока управления***

Коэффициент усиления задается переключателем S1. Усиленный сигнал поступает непосредственно на вход АЦП.

Внешний вид блока управления показан на рис. 3.

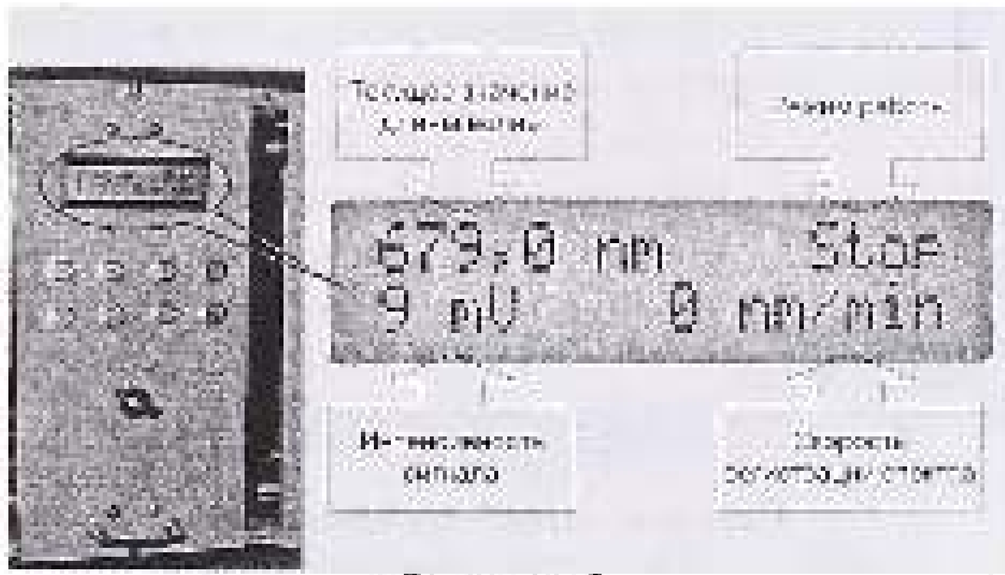



*Рисунок 3*
***Внешний вид блока управления***

Сигналы управления обмотками и сигналы с датчика длины волны монохроматора поступают на разъем X2. Далее сигналы управления обмотками ШД поступают на силовой блок.

Принципиальная электрическая схема силового блока управления ШД монохроматора показана на рис. 4.

Силовой блок состоит из блока питания и усилителей коммутации A1 — A4. На вход усилителей подаются логические сигналы микроконтроллера, на выходе формируются напряжения, необходимые для управления ШД.

Управляющая программа имеет следующий алгоритм работы. При включении МК считывает из памяти значение длины волны, сохраненное после последней остановки монохроматора, и передает его на компьютер. После этого он переходит в режим ожидания команды от управляющей программы. При получении соответствующей команды может выполняться калибровка или процесс регистрации спектра.

В процессе регистрации спектра в результате поворота дифракционной решетки с помощью ШД-монохроматора обеспечивается развертка спектра, затем происходит оцифровка сигнала, зарегистрированного фотоприемником, установленным за выходной щелью монохроматора, и осуществляется передача значений зарегистрированного сигнала и соответствующее значение длины волны на компьютер. В процессе регистрации спектра МК постоянно

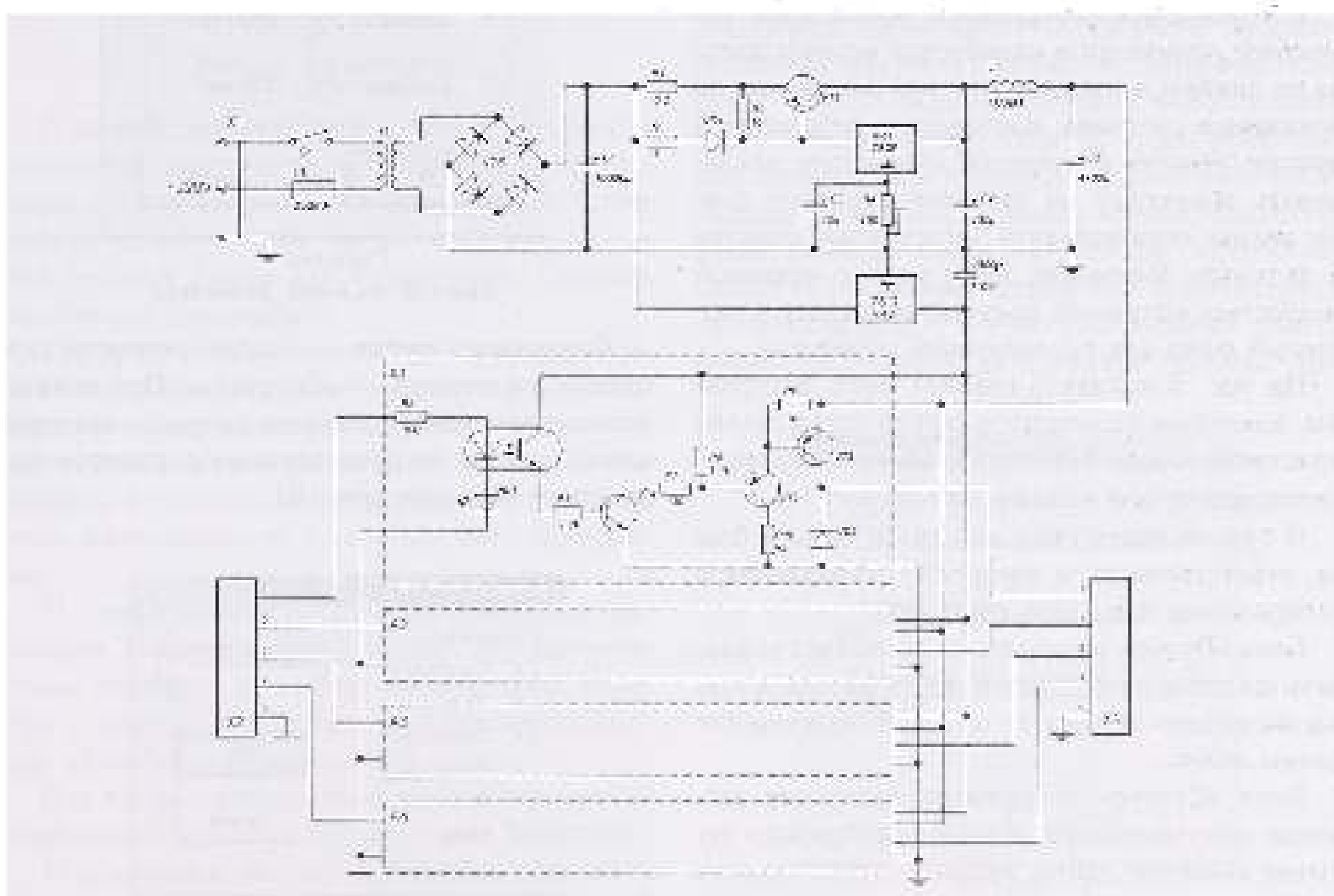


*Рисунок 4*
***Принципиальная электрическая схема силового блока***

находится в ожидании команды «Стоп», которая прерывает данный процесс и переводит МК в начальное состояние.

Блок-схема алгоритма работы устройства представлена на рис. 5.

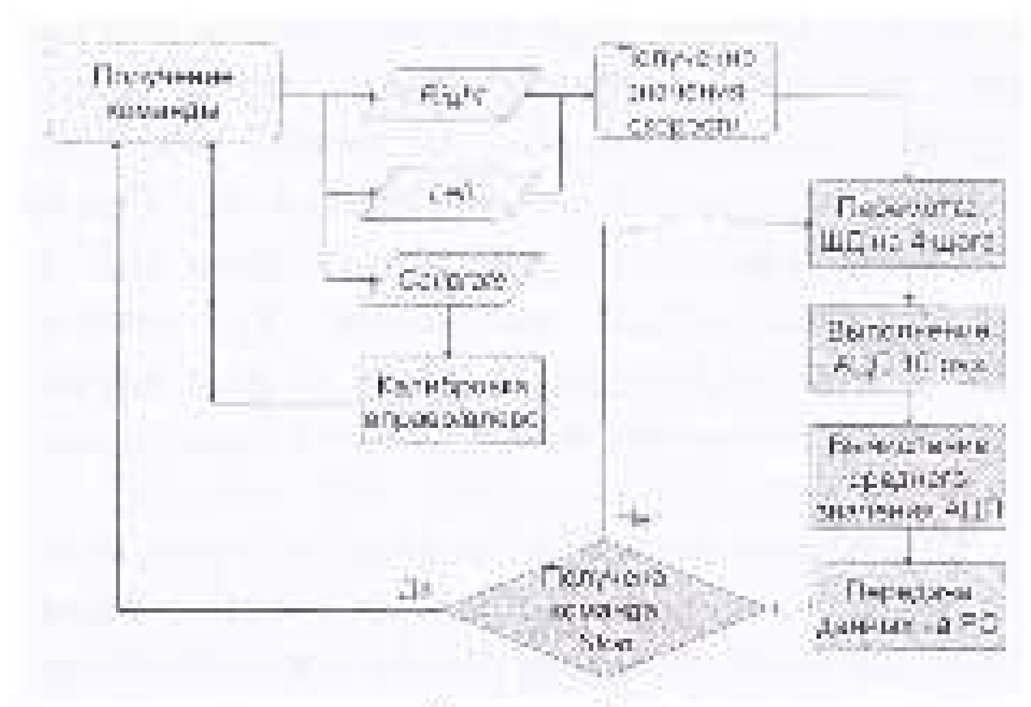



*Рисунок 5*
***Блок-схема алгоритма работы устройства***

Блок управления реализован в комплекте с программным обеспечением, позволяющим в среде операционной системы Windows управлять монохроматором.

Предлагаемое программное обеспечение позволяет: производить калибровку монохроматора по линиям излучения ртутной лампы или по показанию счетчика; производить перемотку в ручном режиме с заданной скоростью; производить перемотку на заданное значение длины волны; осуществлять регистрацию спектра в заданном диапазоне длин волн с заданной скоростью; сохранять полученный спектр в текстовый файл для последующей обработки.

На рис. 6 показано главное меню программы, в котором содержится спектр пропускания кристалла кальций-ниобий-галлиевого граната, активированного ионами $Er^{3+}$

В правой части окна находятся четыре блока, ответственные за настройку, управление и отображение текущего состояния.

Блок «Ручное управление» позволяет управлять шаговым двигателем монохроматора, а также выполнять перемотку на заданное значение длины волны.

Блок «Статус» отображает состояние датчиков монохроматора, а также отображает текущее значение длины волны и интенсивность в единицах напряжения.

Блок «Установки» позволяет настраивать

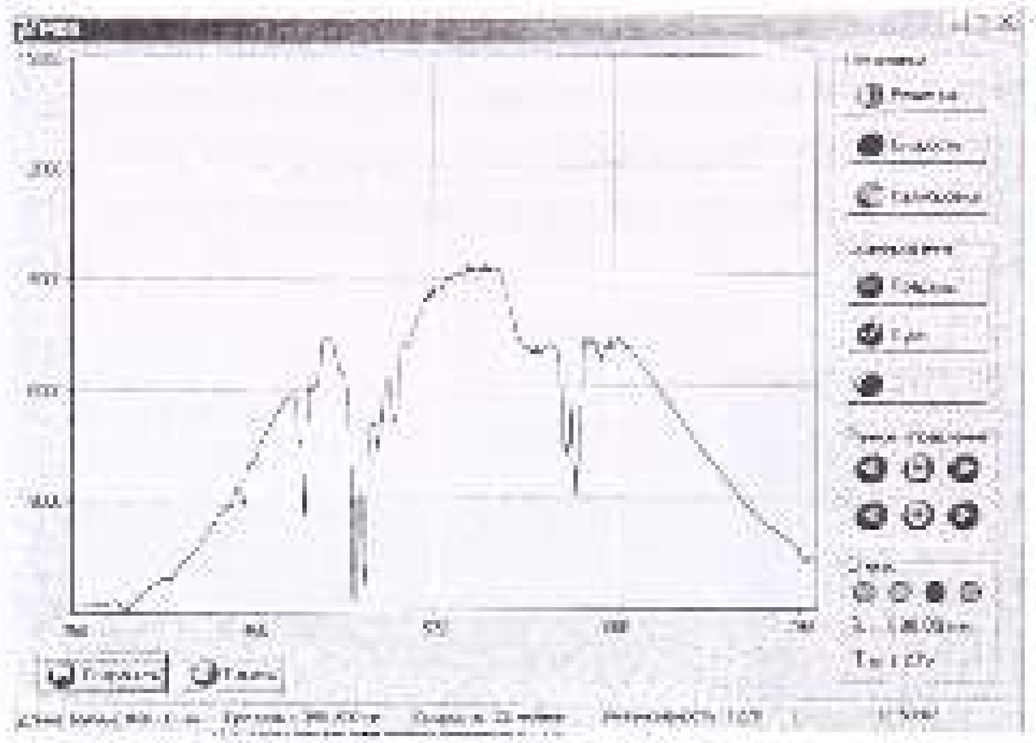


*Рисунок 6*
***Главное окно программы***

основные параметры эксперимента. При выборе параметра «Решетка» появляется диалог (рис. 7), который позволяет выбрать используемый в монохроматоре тип дифракционной решетки.

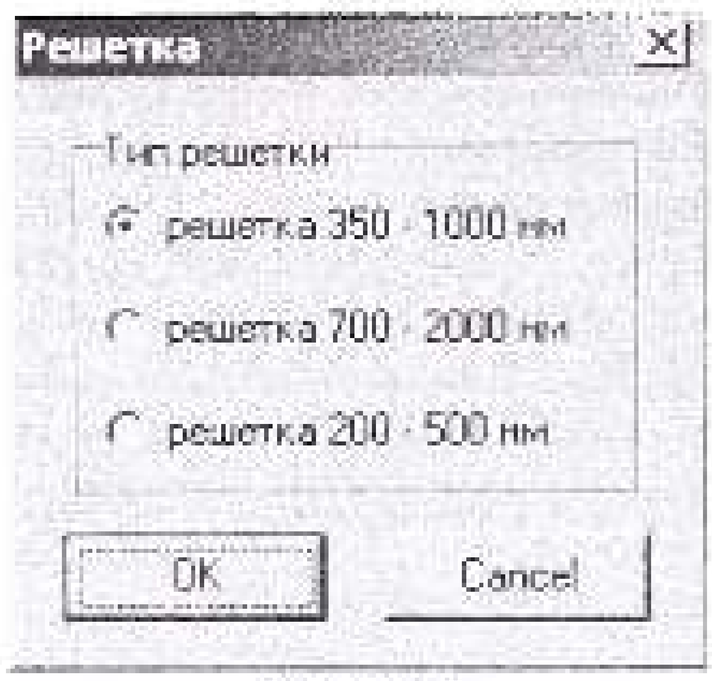



*Рисунок 7*
***Диалог выбора решетки***

Следующий пункт — выбор скорости сканирования спектра — «Скорость». При появлении диалога можно выбрать скорость сканирования спектра из предлагаемых вариантов или задать ее вручную (рис. 8).

*Рисунок 8*
***Диалог выбора скорости сканирования***

Кнопка «Калибровка» позволяет произвести калибровку монохроматора, т. е. привести в полное соответствие показания счетчика длины волны, отображаемое программой, с реальным значением длины волны, на которую настроен монохроматор. Для точной калибровки необходимо установить в качестве источника излучения ртутную лампу и дифракционную решетку для спектрального диапазона 350 — 1 000 нм. При выборе пункта «Калибровка» появляется диалог, представленный на рис. 9.

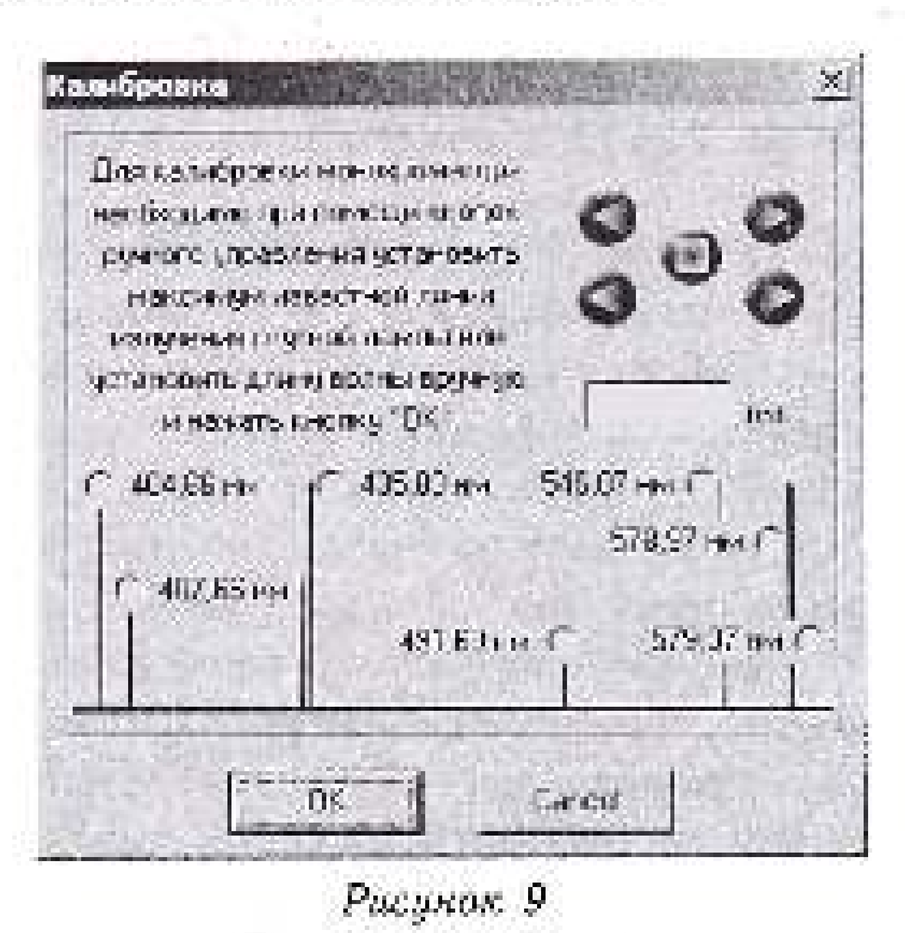



*Рисунок 9*
*Диалог калибровки*

В данном диалоге существует возможность управления двигателем монохроматора при помощи кнопок в правом верхнем углу, а также выбора одной из семи линий спектра излучения ртутной лампы для калибровки. Порядок калибровки следующий:

1) при помощи кнопок ручного управления необходимо установить длину волны, соответствующую максимуму интенсивности излучения линии в спектре ртутной лампы, ориентируясь по счетчику монохроматора и показаниям интенсивности в главном окне программы;

2) нажать кнопку «OK», при этом будет произведен дополнительный расчет для ориентировки счетчика на датчик единиц длин волн. При успешной калибровке появляется сообщение «Калибровка завершена!».

Для осуществления спектральных измерений необходимо выполнить следующие действия:

1) при первом запуске программы выполнить калибровку программы по положению линий излучения в спектре ртутной лампы;

2) выбрать текущий тип установленной в монохроматоре решетки;

3) выбрать скорость сканирования;

4) выбрать диапазон длин волн для сканирования (рис. 10);

5) нажать кнопку «Пуск».

*Рисунок 10*
*Диалог выбора диапазона сканирования*

После нажатия кнопки «Пуск» монохроматор будет переведен в состояние, соответствующее начальной длине волны диапазона сканирования и начнет сканирование спектра с заданной скоростью. В процессе сканирования спектр вырисовывается в основном окне программы. После окончания сканирования предусмотрена возможность детального просмотра спектра, для этого необходимо, удерживая клавишу «Shift», мышью выделить необходимый участок спектра, при этом он будет увеличен. Для возвращения к исходному масштабу необходимо, удерживая клавишу «Shift», щелкнуть левой кнопкой мыши по спектру. Удерживая кнопку «Ctrl», можно мышью перемещать спектр на необходимый участок. Полученный спектр можно распечатать на принтере (кнопка «Пе-

*Рисунок 11*
*Диалог сохранения результатов сканирования*

чать»), а также сохранить в текстовом файле для последующей обработки, например, в Microsoft Excel. При сохранении в текстовый файл полученных данных существует возможность записи в файл дополнительных параметров, характеризующих эти данные (рис. 11). Следует заметить, что при проведении количественных люминесцентных измерений осуществляется калибровка спектральной чувствительности монохроматора и приемника излучения.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. **Сорокин А. М.** Универсальный спектральный комплекс видимого и УФ-диапазона / А. М. Сорокин, В. Канчев, А. И. Тимошин [и др.] // Приборы и техника эксперимента. 2001. Т. 144, № 3. С. 102.

2. Atmel Corporation 2003. 8-bit AVR with 8K Bytes In-System Programmable Flash ATmega8, ATmega8L. Rev. 2486M–AVR–12/03.

3. Texas Instruments Incorporated 2003. TL431, TL431A, TL432, TL432A Adjustable Precision Shunt Regulator.

4. Maxim Integrated Products 1999. +5V-Powered, Multichannel RS-232 Drivers/Receivers. 19-4323, Rev 8, 11/99.

5. Analog Devices Inc. 2000. General-Purpose CMOS Rail-to-Rail Amplifiers AD8541/AD8542/AD8544. Rev. B.


*Поступила 14.03.07.*

# АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СХЕМ АЛГОРИТМОВ ПРОГРАММ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ МНОЖЕСТВ

**О. В. Кулагин**, кандидат технических наук

**Введение.** При создании различных цифровых устройств приходится иметь дело с равносильными преобразованиями алгоритмов, т. е. формальными преобразованиями, позволяющими переводить заданный алгоритм (например, спецификацию будущей программы) в алгоритм, эквивалентный ему в расширенном смысле (в данном примере это будет исполняемый модуль программы). Под эквивалентностью алгоритмов понимается их свойство перерабатывать исходные данные в эквивалентные результаты и сущность этого свойства определяется конкретно для каждого класса алгоритмов.

Для обеспечения однозначности и доказуемости равносильных преобразований алгоритмы должны быть представлены в алгебраической форме (в виде формулы или матрицы) и содержать информацию об операторах алгоритма и связях между ними.

Существующие схемы алгоритмов — граф-схемы (ГСА), логические (ЛСА), матричные (МСА) — не являются алгебраическими описаниями. В частности, ЛСА есть последовательность операторов, не являющаяся уравнением, а МСА представляет собой известную из теории графов матрицу смежности, описывающую только множество дуг ГСА, соответствующих условным и безусловным переходам. То есть в МСА содержатся только переходы алгоритма и отсутствуют обозначения операторов, что затрудняет математическое преобразование алгоритма в форме МСА. Поэтому, необходимо отыскать способ алгебраического описания алгоритмов программ, который бы позволял: 1) описывать алгоритмы программ любой сложности в виде формулы, и 2) выполнять равносильные преобразования этих описаний.

При отыскании такого способа необходимо опираться на основополагающие математические дисциплины, каковыми являются теория множеств [1; 7] или конструктивизм [4, 5]. Так как конструктивное направление само построено на уточненном понятии алгоритма (нормальном алгоритме), остается только теория множеств, где одно из ведущих мест занимает понятие «соответствие», через которое, в частности, определяется понятие функции.

Представлению алгебраического способа описания алгоритмов, разработанного под руководством доктора технических наук профессора Г. Н. Чижухина и основанного на понятии соответствия из теории множеств и посвящена настоящая статья.

Нами введена основанная на понятии соответствия новая схема алгоритма, названная схемой соответствий алгоритма (ССА), которая в более ранних работах [3; 8; 9] называлась нами инверсной граф-схемой алгоритма.

Схемой соответствий алгоритма называется ориентированный $\Gamma=(N',A)$ граф, где $N'=(1,2,\ldots,n)\subset N$ — некоторое подмножество множества натуральных чисел $N$, образующее множество вершин $ССА$; $A$ — множество дуг $ССА$, каждый элемент которого обозначает линейный или условный оператор программы.

Согласно теории множеств [2], соответствие — это тройка, включающая:

1) область отправления соответствия. Обозначим ее переменной $i$,

2) область прибытия соответствия, определяемую переменной $j$,

© О. В. Кулагин, 2007

3) график преобразования, обозначенный переменной $a$.

При этом для ССА переменная $i$ есть номер (из множества натуральных чисел) той вершины, из которой дуга исходит, а переменная $j$ — аналогичный номер, но той вершины, в которую дуга входит.

Существует несложный способ перехода ГСА→, заключающийся в следующем:

1. Каждой дуге ГСА ставится в соответствие вершина ССА.

2. Каждому линейному оператору ГСА ставится в соответствие дуга ССА, обозначение которой совпадает с обозначением этого оператора.

3. Две дуги условных конструкций ГСА переносятся в ССА как две дуги, исходящие из одной вершины предыдущего оператора ГСА.

4. Объединяющимся дугам (циклические и условные конструкции), ставится в соответствие одна вершина ССА (см. вершину 4 на рис. 1, *а*).

5. Вершины ССА нумеруются натуральными числами (начиная с 1), означающими последовательность прохождения процесса в алгоритме.

На рис. 1 приведен пример перехода от ГСА (рис. 1, *а*) к ССА (рис. 1, *б*). На рис. 1, *а* при помощи кружков с цифрами, соединенных с пунктирными стрелками, показано соответствие дуг ГСА вершинам ССА.

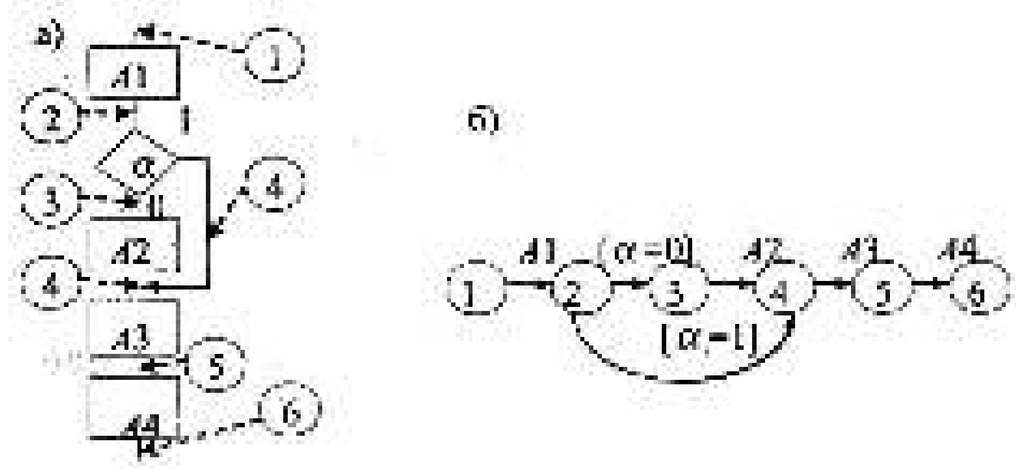



*Рисунок 1*
***Пример перехода от ГСА к ССА:***
***а) ГСА; б) ССА.***

Для описания ССА достаточно указать множество ее дуг, каждая из которых совместно со смежными ей вершинами образует соответствие, которое может быть описано индексными объектами (ИО).

Соответствие, являющееся элементом ССА, может быть представлено в виде индексного объекта, у которого график преобразования $a$ расположен на основном уровне, область отправления $i$ — на нижнем индексном уровне, а область прибытия $j$ — на верхнем индексном уровне. Такой индексный объект нами назван индексным объектом-соответствием (ИОС):

$$a_i^j \qquad (1)$$

Всю ССА можно описать с помощью последовательности ИОС. Два ИОС, соответствующие смежным дугам, связанным с разными вершинами, будут иметь одинаковые индексы n, например $a_i^n$ и $a_n^m$. При этом первым в последовательности ИОС (в ПИОС) должен находиться ИОС, у которого индекс n находится вверху (область прибытия соответствия), а затем — ИОС, у которого этот индекс находится внизу (область отправления соответствия). Расположенные подобным образом одинаковые индексы n смежных дуг двух ИОС назовем немыми по аналогии с алгеброй индексных объектов [6].

В теории множеств рассматривается только одна операция над — композиция двух соответствий, для обозначения которой используется знак ° [2, 10]. Используя введенное нами обозначение ИОС (1), эту операцию можно записать в следующем виде:

$$a_i^n \circ a_n^m = b_i^m \qquad (2)$$

При этом количество немых индексов всегда равно двум и порядок расположения их важен: первым всегда должен находиться верхний индекс, при этом композиция по индексам всегда идет слева направо сверху вниз.

Операция композиции двух соответствий применительно к ССА будет означать ликвидацию рассмотрения двух ИОС, соответствующих смежным дугам, и заменой их новым ИОС, график преобразования которого $b$ есть композиция двух исходных графиков преобразования.

Если в выражении (2) заменить $m$ на $i$, результатом такой композиции будет соответствие, у которого область отправления совпадает с областью прибытия. Такое соответствие описывает циклические конструкции алгоритмов, тогда как выражение (2) — последовательность двух операторов. Поэтому композиция двух соответствий, результатом которой будет

являться ИОС с одинаковыми верхними и нижними индексами, названа нами операцией итерации. Для ее обозначения использован знак ромба, и по аналогии с выражением (2) она может быть записана в следующем виде:

$$a_i^n \diamond a_n^i = b_i^i. \qquad (3)$$

С точки зрения теории множеств итерация двух соответствий может быть определена как частный случай композиции двух соответствий, когда область прибытия второго соответствия совпадает с областью отправления первого соответствия. В ССА операция итерации будет соответствовать циклическим конструкциям в ней.

График преобразования любого соответствия (1) определяется как некоторое подмножество декартова произведения $I \times N$. В свою очередь, декартово произведение $I \times N$, само является множеством, из которого можно выделять разные подмножества, например $a_i^n$ и $a_i'^n$. Для этих подмножеств, как и для любых других множеств, справедлива операция объединения (называемая также сложением). На основании этого нами введена операция сложения двух ИОС, имеющих одинаковые нижние и одинаковые верхние индексы:

Операция сложения описывает различные ветвления в программе имеющие одно начало и один конец. Смысл операции сложения ИОС заключается в том, что она означает рассмотрение единой дуги ССА вместо двух параллельных дуг, исходящих из общей вершины и приходящих также в общую вершину.

Для множеств дуг исходной ССА условимся графики преобразований ИОС (переменные на основном уровне) обозначать буквами $a$. На основном уровне ИОС, который получен в результате выполнения операции композиции (или сложения) двух исходных ИОС, будем размещать следующую маленькую букву латинского алфавита — переменную $b$ и т. д. То есть на основном уровне ИОС, получаемых в результате какой-либо операции над двумя ИОС, среди которых хотя бы один ИОС содержит на основном уровне букву b, необходимо ставить букву $c$. Если хотя бы один ИОС из числа тех, над которыми выполняются эти операции, содержит на основном уровне букву c, то результат операции будет содержать на основном уровне букву $d$, и т. п.

Индексные объекты вида (1) и операции над ними (2) — (3) образуют алгебру, названную нами алгеброй ПИОС, которая основана на теории множеств и позволяет алгебраически описывать ССА (а значит — и весь алгоритм). Для описания ССА необходимо составить для нее последовательность ИОС. После этого составленную ПИОС необходимо упорядочить согласно возрастанию номеров и согласно условиям выполнения операций композиции, итерации и сложения. При упорядочении двух ИО согласно операции композиции необходимо на первое место ставить тот ИО, у которого немой индекс расположен вверху. Если при этом обнаружатся ИО, для которых это правило невыполнимо, то такие ИО с «обратным» расположением немых индексов обозначают первый и последний операторы тела цикла.

При выполнении операции композиции в последовательности ИОС не должны нарушаться общие пути в ССА, соответствующей этой последовательности. Это может произойти в том случае, если немой индекс n будет встречаться не только у компонируемых ИОС, но и у других ИОС этой же последовательности.

К операции сложения ИОС (3) это не относится, так как после ее выполнения вершины из ССА не удаляются и пути в ней не нарушаются, т. е. результат операции сложения двух ИОС не зависит от повторяемости индексов складываемых ИОС в других ИОС этой же последовательности.

После всех упорядочений и расстановки знаков операций ПИОС превратится в уравнение, аналитически описывающее ССА. Это уравнение может быть названо индексным уравнением-соответствием (ИУС) и использовано для дальнейших равносильных преобразований.

Индексное уравнение-соответствие для приведенного на рис. 1 примера будет следующим

$$a_1^2 \circ \left(a_2^3 \circ a_3^4 + a_2^4\right) \circ a_4^5 \circ a_5^6 \ldots$$

Представленный в настоящей работе подход к описанию алгоритмов при помощи схем соответствий алгоритмов и индексных уравнений-соответствий позволяет математизировать процесс равносильных преобразований алгоритмов.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК


1. Аксиоматическая теория множеств // Математический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 44 — 45.

2. **Бурбаки Н.** Теория множеств // Н. Бурбаки / Элементы математики. Кн. 1. М.: Мир. 1965.

3. **Кулагин О. В.** Синтез алгоритмов программ регулярными выражениями алгебры событий / О. В. Кулагин, Г. Н. Чижухин // Системотехника. 2003. № 1. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://systech.miem.edu.ru/2003/n1/Chizhuhin.htm

4. Конструктивная математика // Математический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 285 — 286.

5. Конструктивное направление // Математический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 286.

6. **Мак-Коннел А.** Введение в тензорный анализ. С приложениями к геометрии, механике и физике / А. Мак-Коннел. М.: Физматгиз, 1963.

7. Множеств теория // Математический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 380 — 382.

8. **Чижухин Г. Н.** Описание выражениями алгебры событий алгоритмов программ при их верификации / Г. Н. Чижухин, О. В. Кулагин // Телекоммуникации. 2003. № 8. С. 2 — 7.

9. **Чижухин Г. Н.** Синтез алгоритмов программ на основе алгебры событий и автоматных матриц / Г. Н. Чижухин, О. В. Кулагин // Труды Международного юбилейного симпозиума «Актуальные проблемы науки и образования»: в 2 т. Т. 2 / под ред. М. А. Щербакова. Пенза, ИИЦ ПГУ, 2003. С. 382 — 385.

10. **Шиханович Ю. А.** Введение в современную математику. Начальные положения / Ю. А. Шиханович. М.: Наука. 1965.


*Поступила 25.04.07.*

Главный редактор **Н. П. Макаркин**

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:
*Шанкарин К. И.* (зам. гл. ред.), *Арсентьев И. М., Бусарова Р. И., Воскресенский Е. В., Ерофеев В. Т., Машанин Ю. А., Мокшин Н. Ф., Моска М. В., Нищев К. Н. Ревин В. В., Романов М. Д., Савкин Н. С., Сенин П. В., Сухарев А. И., Фомин Н. Е., Черкасов В. Д.*
*Ответственный редактор: Афанасьев В. С.*
*Редактор номера: Рябочкина Т. А.*

Журнал зарегистрирован Исполкомом Ленинского районного (городского) Совета народных депутатов МАССР 13.11.90. Регистрационный номер 1

Адрес редакции: 430000, г. Саранск, ул. Большевистская, 68
тел.: 8 (8342) 242518; тел./факс.: 8 (8342) 242507.
e-mail: vestnik@vestnik.mrsu.ru web: http://vestnik.mrsu.ru

Редакторы-корректоры: *Ж. В. Митькова, Е. В. Панина*
Компьютерная верстка: *В. С. Афанасьев, Т. А. Ларина*

Подписано в печать 26.11.07.
Формат 70 x 100 $^{1}/_{16}$. Усл. печ. л. 9,68.
Тираж 200 экз. Заказ № 2162. Цена свободная.

Типография Издательства Мордовского университета
430000, г. Саранск, ул. Советская, 24

ISSN 0236—2910.
ВЕСТН. МОРД. УН-ТА. 2007. № 1. С. 1—120.