

сталлические материалы. Когда же размер зерен достигает критического значения, начинает работать специфический механизм пластической деформации деформации поликристаллов - «проскальзывания» по границам зерен (зернограничное скольжение). В этом случае перемещение зерен друг относительно друга происходит подобно движению частиц в сыпучих материалах [12-13].

**Заключение.** Сверхбыстрое затвердевание позволяет существенно изменять микротвердость фольг сплава висмут-олово, получаемых методом спиннингования. При этом поведение микротвердости обратно тому, которое предсказывается классическим законом Холла-Петча. При уменьшении размера зерна до одного микрометра микротвердость начинает падать. Вероятным объяснением этому эффекту может быть смена механизма пластической деформации в микрокристаллической системе висмут-олово, когда скольжение внутри зерен замещается зернограничным проскальзыванием.

#### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- Ochoa, F. Effect of cooling rate on the microstructure and mechanical behavior of Sn - 3.5 Ag Solder / F. Ochoa, J.J. Williams, N. Chawla // JOM. - 2003. - V. 55. - № 6. - P. 56-60.
- Hui-Wei, Miao Thermal cycling test in Sn - Bi and Sn - Bi - Cu solder joints / Miao Hui-Wei, Duh Jenq-Gong // J. of materials science: materials in electronics. - 2000. - V. 11. - P. 609-618.
- Пивненко, В. Актуальность перехода к сплавам, используемым в бессвинцовых припоях // Радио компоненты. - 2006. - № 3 (9). - С. 8-35.

- Васильев, В.А. Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) / В.А. Васильев, Б.С. Митин, И.И. Пашков [и др.] // Под ред. Б.С. Митина. - М.: СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ, 1998. - 400 с.
- Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния. - М.: Металлургия, 1982. - 168 с.
- Калиниченко, А.С. Управляемое направленное затвердевание и лазерная обработка: теория и практика / А.С. Калиниченко, Г.В. Бергманн - Мн.: Технопринт, 2001. - 367 с.
- Вассерман, И. Гревен - М.: Металлургия, 1969. - С. 654.
- Шепелевич, В.Г. Взаимосвязь структуры и физических свойств сплавов висмут - сурьма / В.Г. Шепелевич, Э.Е. Гречанников - Мозырь: УО МГПУ им. И.П. Шамякина, 2007. - 128 с.
- Хоникомб, Р. Пластическая деформация металлов. - М., 1972.
- Булычев, С.П. Исследование физико-механических свойств материалов в приповерхностных слоях и в микрообъемах методом непрерывного вдавливания индентора (обзор) / С.П. Булычев, В.И. Алехин, М.Х. Шоршоров // Физика и химия обработки материалов. - 1979. - № 5. - С. 69-81.
- Conrad, H. On the grain size softening in nanocrystalline materials. Scripta Mater / H. Conrad, J. Narayan. - 2000. - № 42(11). - С. 25-30.
- Физический энциклопедический словарь / Главный редактор А.М. Прохоров. - М.: Советская энциклопедия, 1983.
- Carlton, C.E. What is behind the inverse Hall-Petch effect in nanocrystalline materials? / C.E. Carlton, P.J. Ferreira // Acta Materialia. - 2007. - V. 55. - P. 3749-3756.

Материал поступил в редакцию 16.11.11

#### PINCHUK A.I., SHEPELEVICH V.S., SCHERBACHENKO L.P. The microhardness of quickly quenched foils from Bi-Sn alloy

It has been found that quickly quenched foils from Bi-Al alloy have an average grain size approximately equals to 1 mm. In this case an inverse Hall-Petch effect takes place. The microhardness is decreased with decrease in grain size.

УДК 536.3:539.21-17

Кушнер Т.Л., Чугунов С.В.

### ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА ШИРИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ И $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$

**Введение.** В настоящее время значительное внимание со стороны исследователей вызывают тройные полупроводниковые соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ , которые кристаллизуются в структуре халькопирита, относящейся к пространственной группе  $R\bar{4}2c$ . Установлено, что с помощью данных соединений можно оптимизировать характеристики солнечных элементов, сформированных на основе  $\text{CuInSe}_2\text{-CuGaSe}_2$  [1-4]. Однако лишь в ограниченном количестве работ имеются результаты исследований зависимости ширины запрещенной зоны от температуры [5-7]. Дальнейшее описание экспериментальной зависимости  $E_g(T)$  связано с физически корректной аналитической интерпретацией полученных результатов. В большинстве случаев данные анализировались при помощи модели, которая позволяла получить физически адекватные величины для широкозонных полупроводников в определенном интервале температур с учетом дисперсии фононов, но не учитывала эффект теплового расширения кристаллической решетки [8]. В работе [9] данный эффект учтен, но с помощью простого, эмпирически подобранного выражения. Обе модели проверялись для соединений  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ , но полученные результаты не во всех случаях можно считать физически достоверными [5, 6]. Следовательно, для получения более надежных физических параметров, необходимо учиты-

вать не только зависимость ширины запрещенной зоны от температуры, обусловленную электрон-фононным взаимодействием, но и температурные изменения коэффициентов теплового расширения кристаллической решетки.

Теоретические исследования показали, что вклад собственных колебаний решетки в сокращение интервала  $E_g(T) - E_g(0)$  пропорционален среднему значению числа фононов [10], кроме того, зависит от их дисперсии. В изменении ширины запрещенной зоны полупроводников от температуры данный вклад является доминирующим и составляет 80-90%. В работе [11] было предложено описывать зависимость  $E_g(T)$  формулой:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\chi \cdot \Theta}{2} \left( \sqrt[4]{1 + \frac{\pi^2}{6} \cdot \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^2 + \left(\frac{2T}{\Theta}\right)^4} - 1 \right), \quad (1)$$

где  $E_g(0)$  - ширина запрещенной зоны при  $T=0$  К;  $\chi = -dE(T)/dT|_{T \rightarrow \infty}$  - коэффициент, определяемый тангенсом угла наклона касательной к кривой  $E_g(T)$ ;  $\Theta$  - характеристическая температура.

Изменение ширины запрещенной зоны с температурой согласно теории доминирования электрон-фононного взаимодействия может

Кушнер Татьяна Леонидовна, к.ф.-м.н., доцент, декан факультета довузовской подготовки Брестского государственного технического университета.

Чугунов Сергей Владимирович, старший преподаватель кафедры физики Брестского государственного технического университета. Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

быть описано интегралом вида [8]:

$$\Delta E_g^{el-ph}(T) = - \int f(\epsilon) \cdot \bar{n}(\epsilon, T) d\epsilon, \quad (2)$$

где  $\epsilon$  – энергия фонона;  $\bar{n}(\epsilon, T) = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} - 1}$ ;  $f(\epsilon)$  – соответствующая спектральная функция.

Функция  $f(\epsilon)$  задается степенной зависимостью  $f(\epsilon) \approx \epsilon^\eta$  в области значений энергии от 0 до пороговой величины  $\epsilon_{max} \approx \frac{\eta + 1}{\eta} \cdot k\theta$ . Характеристическая температура  $\Theta$  соответствует средней частоте фононного спектра с эффективной энергией  $\epsilon_{eff} \approx k\theta$  [9]. Величина  $\Theta$  пропорциональна температуре Дебая  $\Theta_D$  и может быть найдена для бинарных полупроводниковых соединений как  $\theta \approx \frac{2}{3} \theta_D$ , для тройных – из соотношения  $\theta \approx \frac{3}{4} \theta_D$  [9].

Для экспоненты, имеющей показатель  $\eta$  из интервала  $1,2 < \eta < 1,8$ , который соответствует умеренно вогнутой спектральной функции, уравнение (2) примет вид:

$$\Delta E_g^{el-ph}(T) = -\delta \cdot \frac{\theta}{2} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{2T}{\theta} \right)^p \right]^{\frac{1}{p}} - 1, \quad (3)$$

где  $\delta$  соответствует высокотемпературному пределу связанной энтропии, показатель степени  $p = \eta + 1$ . Параметр  $\eta$  определяет форму спектральной функции.

С другой стороны, вклад решеточного расширения в изменение ширины запрещенной зоны может оцениваться выражением [12]:

$$\frac{dE_g^{lat}}{dT} = -3 \cdot \frac{dE_g}{dp} \cdot B_0(T) \cdot \alpha_L(T), \quad (4)$$

где  $\frac{dE_g}{dp}$  – коэффициент давления;  $B_0$  – модуль всестороннего сжатия;  $\alpha_L$  – коэффициент теплового расширения решетки.

Величина  $\alpha_L$  находится из значений коэффициентов линейного

расширения вдоль осей  $a$  и  $c$  соответственно,  $\alpha_L = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3}$ .

Если учесть, что значение  $\frac{dE_g}{dp}$  не зависит от температуры, то вклад теплового расширения может быть записан как:

$$\Delta E_g(T)^{lat} = -3 \cdot \frac{dE_g}{dp} \cdot \int_0^T B_0(T) \cdot \alpha_L(T) dT. \quad (5)$$

С учетом двух составляющих вклада из (3) и (5) получим итоговое выражение для зависимости ширины запрещенной зоны от температуры:

$$E_g(T) = E_g(0) - \delta \cdot \frac{\theta}{2} \cdot \left[ 1 + \left( \frac{2T}{\theta} \right)^p \right]^{\frac{1}{p}} - 1 - 3 \cdot \frac{dE_g}{dp} \cdot \int_0^T B_0(T) \cdot \alpha_L(T) dT. \quad (6)$$

При помощи математического выражения (1) ранее были оценены  $E_g(0)$ , параметры  $\Theta$ ,  $\chi$ , характеризующие полупроводники  $CuIn_3Se_5$  и  $CuGa_3Se_5$ . Для этого использовались зависимости ширины запрещенной зоны  $E_g(T)$  вышеперечисленных соединений в интервале температур 10–300 К. Получены следующие величины для  $CuIn_3Se_5$  и  $CuGa_3Se_5$  соответственно:  $E_g(0) = 1,267$  эВ,  $\Theta = 159,0$  К,  $\chi = 2,683 \cdot 10^{-4}$ , эВ/К;  $E_g(0) = 1,860$  эВ,  $\Theta = 199,5$  К,  $\chi = 4,240 \cdot 10^{-4}$ , эВ/К [13].

Цель данной работы – изучить, какой вклад в изменение ширины запрещенной зоны полупроводников  $CuIn_3Se_5$  и  $CuGa_3Se_5$  вносит тепловое расширение кристаллической решетки. Расчеты наилучших параметров  $E_g(0)$ ,  $\delta$ ,  $\Theta$  и  $p$  из выражения (6), соответствующих экспериментальным данным в интервале температур 10–300 К, производили при помощи пакета прикладных программ «Mathematica» (использовали процедуру «fitting»). Экспериментальные значения ширины запрещенной зоны  $E_g$  при различных температурах были получены ранее из спектров поглощения и доложены, например, в [14], а в настоящей работе отмечены точками на рисунках 1 и 2.

В таблице 1 приведены значения ширины запрещенной зоны, полученные для соединений  $CuIn_3Se_5$  и  $CuGa_3Se_5$  при 10 К и 300 К в сравнении с другими авторами.

Из таблицы видно, что значения ширины запрещенной зоны у разных авторов несколько отличаются. В [17] отмечено, что на ширину запрещенной зоны в многокомпонентных полупроводниках влияют многие факторы: наличие ионизированных примесей, как количе-

Таблица 1. Ширина запрещенной зоны  $E_g$  для  $CuIn_3Se_5$  и  $CuGa_3Se_5$  при 10 К и 300 К

Образец	$E_g(10)$ , эВ	$E_g(300)$ , эВ	Характеристика образца	Метод определения	Источник
$CuIn_3Se_5$	1,267	1,208	монокристалл	спектр поглощения	[14]
	1,280	1,215	монокристалл	спектр поглощения	[5]
	1,278	1,220	монокристалл	фотолюминесценция	[3]
	—	1,23	тонкая пленка	спектр поглощения	[4]
$CuGa_3Se_5$	1,250	1,20	монокристалл	спектр поглощения	[16]
	1,859	1,770	монокристалл	спектр поглощения	[14]
	1,94	1,86	монокристалл	спектр поглощения	[6]
	—	1,85	тонкая пленка	спектр поглощения	[4]
	1,89	1,81	монокристалл	спектр поглощения	[16]

Таблица 2. Наилучшие параметры функциональной зависимости  $E_g(T)$

Образец	$E_g(0)$ , эВ	$\delta$ , эВ·К <sup>-1</sup>	$\Theta$ , К	$p$	$\epsilon_{eff}$ , мэВ	$\Theta_D$ , К
$CuIn_3Se_5$	1,276±0,003	0,00027	159,3	2,7	13,7	212,4
$CuGa_3Se_5$	1,872±0,004	0,00041	164,6	2,7	14,2	219,5

ственно, так и характером расположения; порядок размещения атомов в узлах кристаллической решетки; стехиометрия образца и т.д.

Ввиду отсутствия опубликованных величин зависимости ширины запрещенной зоны от давления для полупроводников  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  были использованы значения, известные для  $\text{CuInSe}_2$

$$\left(\frac{dE_g}{dp} = 30 \frac{\text{мэВ}}{\text{ГПа}}\right) \text{ и } \text{CuGaSe}_2 \left(\frac{dE_g}{dp} = 50 \frac{\text{мэВ}}{\text{ГПа}}\right) [15], \text{ поскольку}$$

ку вышеперечисленные соединения имеют подобные кристаллические решетки со структурой халькопирита. Зависимость модуля всестороннего сжатия  $B_0$  от температуры находилась их соотношения приведенного в [18] и данных температурной зависимости объема элементарной ячейки для соединений  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  соответственно:

$$V (\text{нм}^3) = 0,37993 + 8,82 \cdot 10^{-6} \cdot T - 3,17 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 1,02 \cdot 10^{-11} \cdot T^3;$$

$$V (\text{нм}^3) = 0,32902 + 2,98 \cdot 10^{-6} \cdot T + 6,57 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 + 1,01 \cdot 10^{-13} \cdot T^3.$$

Коэффициенты теплового расширения кристаллической решетки  $\alpha_L$  были получены из нижеприведенных уравнений температурной зависимости коэффициентов расширения  $\alpha_a$  и  $\alpha_c$  вдоль осей  $a$  и  $c$  соответственно:

• для соединения  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ :

$$\alpha_a (\text{K}^{-1}) = 4,91 \cdot 10^{-6} + 0,019 \cdot 10^{-6} \cdot T - 5,57 \cdot 10^{-12} \cdot T^2;$$

$$\alpha_c (\text{K}^{-1}) = 1,11 \cdot 10^{-6} + 0,022 \cdot 10^{-6} \cdot T - 1,16 \cdot 10^{-11} \cdot T^2;$$

• для соединения  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ :

$$\alpha_a (\text{K}^{-1}) = 2,43 \cdot 10^{-6} + 0,019 \cdot 10^{-6} \cdot T - 4,16 \cdot 10^{-12} \cdot T^2;$$

$$\alpha_c (\text{K}^{-1}) = 2,31 \cdot 10^{-6} + 0,014 \cdot 10^{-6} \cdot T - 8,42 \cdot 10^{-12} \cdot T^2.$$

Наилучшие параметры  $E_g(0)$ ,  $\delta$ ,  $\Theta$  и  $p$ , рассчитанные из выражения (6), и наилучшим образом соответствующие экспериментальным данным ширины запрещенной зоны полупроводников соединений  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  в интервале температур 10–300 К сведены в таблицу 2. Функциональная зависимость  $E_g(T)$ , описываемая уравнением (6), указана сплошной линией на рисунках 1 и 2. Также в таблице 2 приведены вычисленные значения эффективной энергии фононов  $\varepsilon_{\text{eff}}$  и температур Дебая для  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ .

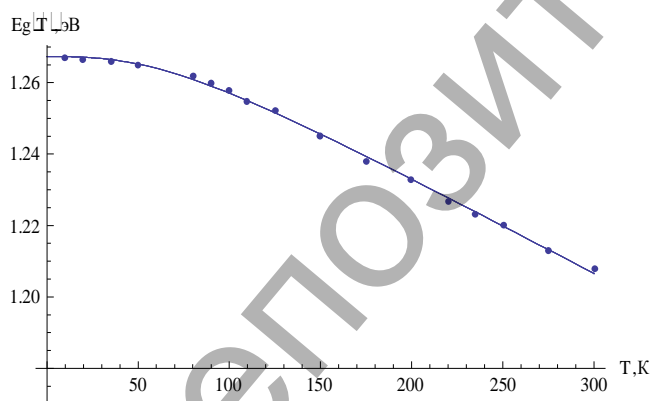


Рис. 1. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$

**Заключение.** Зависимости ширины запрещенной зоны от температуры для полупроводников  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  были проанализированы с помощью модели, которая учитывает как электрон-фононное взаимодействие, так и тепловое расширение. В отличие от предыдущих исследований, где использовалась простая степенная функция, был принят во внимание вклад теплового расширения решетки в температурные изменения ширины запрещенной зоны указанных соединений. Путем фиттинга был определен параметр  $\Theta$ , связанный с основной частотой фононов, которые влияют на «сужение» запрещенной зоны. Эффективная энергия фононов, вычисленная с помощью  $\Theta$ , хорошо согласуется с аналогичной величиной, полученной из

спектров рамановского рассеяния [19, 20]. При помощи полученных результатов для  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  были оценены температуры Дебая, значения которых близки к результатам других авторов.

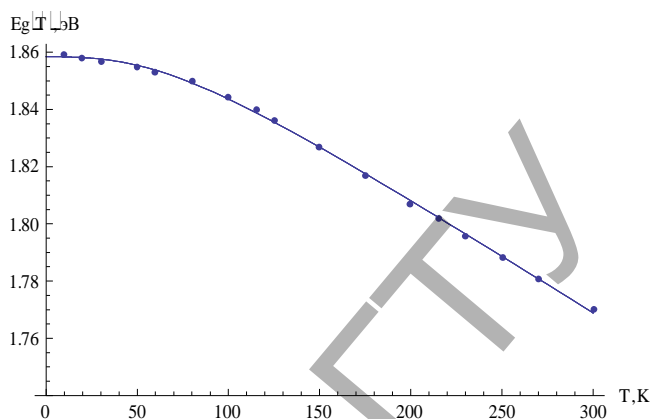


Рис. 2. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны для  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$

### СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. X-ray powder diffraction and optical characterization of the system  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  semiconductors / G. Marin [et al] // Mater. Res. Bull. – 1998. – Vol. 33, № 7. – P. 1057–1068.
2. Defect physics of the  $\text{CuInSe}_2$  chalcopyrite semiconductor / S.B. Zhang [et al] // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 57, № 16. – P. 9642–9656.
3. Ordered vacancy compound  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  on GaAs (100): Epitaxial growth and characterization / A.J. Nelson [et al] // Appl. Phys. Lett. – 1994. – Vol. 64, № 26. – P. 3600–3601.
4. Preparation and characterization of  $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_3\text{Se}_5$  thin films / T. Negami [et al] // Appl. Phys. Lett. – 1995. – Vol. 67, № 6. – P. 825–827.
5. Temperature dependence of the fundamental absorption edge in  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  / G. Marin [et al] // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 83, № 6. – P. 3364–3366.
6. Temperature dependence of the fundamental absorption edge in  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  / G. Marin [et al] // J. Alloys Compound. – 1999. – Vol. 283, № ISS 1–2. – P. 1–4.
7. Crystal growth and properties of the compounds  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  / N.S. Orlova, I.V. Bodnar, T.L. Kushner, E.A. Kudritskaya // Cryst. Res. Technol. – 2002. – Vol. 37, № 6. – P. 540–550.
8. Pässler, R. Basic model relations for temperature dependencies of fundamental energy gaps in semiconductors / R. Pässler // Phys. Stat. Sol. (b) – 1997. – Vol. 200. – P. 155–172.
9. Manoogian, A., Wooley, J.C. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors / A. Manoogian, J.C. Wooley // Can. J. Phys. – 1984. – Vol. 62, № 3. – P. 285–287.
10. Codu, G.D. Bose-Einstein occupation factor in semiconductors / G.D. Codu // Semiconductors and Semimetals. – 1984. – Vol. 21(b), № 2. – P. 11–79.
11. Pässler, R. Dispersion-related assessments of temperature dependencies of the fundamental band gap of hexagonal GaN / R. Pässler // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90, № 8. – P. 3956–3964.
12. Semiconductors: Handbook / M.L. Cohen [et al]; edited by T.S. Moss. – Amsterdam: North-Holland, – 1980. – Vol. 2. – P. 155–179.
13. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны полупроводников  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  и  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  / Т.Л. Кушнер, С.В. Чугунов // Вестник БрГТУ. – 2006. – № 5(41): Физика, математика, информатика. – С. 95–99.
14. Формирование и свойства монокристаллов  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$ ,  $\text{CuGa}_5\text{Se}_8$  и гетероструктур на их основе Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук: 05.27.01 / Т.Л. Кушнер; БГУИР. – Минск, 2007. – 32 с.
15. Gonzales, J., Rincon, C. Optical absorption and phase transitions in  $\text{Cu-III-VI}_2$  compound semiconductors at high pressure / J. Gonzales, C. Rincon // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – Vol. 51, Iss. 9. – P. 1093–1097.

- Temperature dependence of the optical energy band gap in  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  / C. Rincon [et al] // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93. № 1. – P. 780–782.
- Neumann, H. Tomlinson, R.D. Band-gap narrowing in n-type Cu-In- $\text{Se}_2$  singlecrystals / H. Neumann, R.D. Tomlinson // Solid State Commun. – 1986. – Vol. 57, № 8 – P. 591–594.
- Neumann, H. Bulk Modulus-Volume Relationship in Ternary Chalcopyrite Compounds / H. Neumann // Phys. Stat. Sol. – 1986. – Vol. 96. – Iss. 2. – P. 121–125.
- Raman spectra of the ordered vacancy compounds  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  / C. Rincon [et al] // Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 73. – № 4. – P. 441–443.
- Photoluminescence, infrared reflectivity and Raman spectra of the ordered vacancy compound  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  / C. Rincon [et al] // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – № 5. – P. 2293–2296.

Материал поступил в редакцию 28.11.11

**KUSCHNER T.L., CHUGUNOV S.V. Contributions of thermal expansion on the temperature dependence of the optical band gap in bulk crystals  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$**

The temperature dependence of the optical band gap  $E_g$  in bulk crystals  $\text{CuIn}_3\text{Se}_5$  and  $\text{CuGa}_3\text{Se}_5$  has been analyzed by separately considering the contributions due to electron-phonon interaction and thermal expansion. For the former contributions, we use an expression related to the mean frequency of phonons, defined by temperature  $\Theta$ , that participate in the shift of the fundamental energy gap with temperature. For the latter, a term that explicitly takes into account the temperature variation of the thermal expansion coefficient and the pressure dependence of the band gap is employed.

УДК 535.337

**Русаков К.И., Ракович Ю.П., Гладыщук А.А., Мельников Д.Г., Саватеева Д.И., Русакова З.В., Чугунов С.В.**

### ФОТОННЫЕ АТОМЫ С J-АГРЕГАТАМИ

**Введение.** В настоящее время наблюдается возрастающий интерес к созданию оптических структур микронных размеров для управления световыми потоками [1]. Много внимания при этом уделяется фотонным кристаллам и двумерным фотонным проволокам из-за возможности их использования для оптического переключения. Кроме того, ведутся работы по фотонным модам в сферических микрорезонаторах, перспективные как для изучения фундаментальных оптических свойств, так и практических применений [2]. Использование сферических микрорезонаторов может быть расширено за счет нелинейных оптических эффектов при малых интенсивностях накачки [3]. Показано также, что моды шепчущей галереи могут быть получены в фотонных атомах, покрытых линейным оптическим материалом или с добавлением люминесцирующих примесей. В данной работе представлены результаты интеграции резонатора мод шепчущей галереи, который является микросферой из меламина формальдегида, и оболочки из J-агрегатов цианинового красителя. J-агрегаты были использованы вследствие больших коэффициентов оптической нелинейности третьего порядка, предположительно наибольших среди органических веществ [4]. С этой точки зрения, высокая оптическая прозрачность, термическая и механическая стабильность меламина формальдегида делают такую систему потенциально привлекательной для оптических применений [5].

**Методика эксперимента.** Псевдоизоцианин для формирования J-агрегатов производства Sigma-Aldrich использовался без дальнейшей очистки. Сильно люминесцирующие J-агрегаты формировались за счет адсорбции псевдоизоцианина на пленке полистирена сульфата натрия (ПСС). На поверхность микросфер из меламина формальдегидного латекса диаметром 11,93 нм производства Micro-particles GmbH методом послойного осаждения были помещены люминесцирующие J-агрегаты. Изначально микросферы имеют небольшой положительный заряд на поверхности, который притягивает отрицательно заряженный монослой ПСС. После этого комплексы J-агрегатов и наночастиц ПСС осаждаются на поверхность меламина формальдегидных микросфер. В наших экспериментах на микросферы наносился только один слой J-агрегатов. Между каждым этапом приготовления частицы промывались три раза в воде с целью

удаления остатков полиэлектролита или молекул псевдоизоцианина.

Спектры разрешенной по времени фотолюминесценции регистрировались с помощью установки PicoQuant Microtime 200 с временным разрешением 150 пс. Спектры микрофотолюминесценции регистрировались в геометрии обратного рассеяния установкой для конфокальной рамановской микроскопии Alpha 300 фирмы WITec.

**Результаты и обсуждение.** В отличие от плавной полосы люминесценции в спектрах J-агрегатов, спектр излучения одиночной микросферы с J-агрегатами, в соответствии с рис. 1, представляет собой совокупность очень острых периодических пиков. Наблюдаемая экспериментально структура спектра является результатом связи электронных состояний в J-агрегатах и фотонных состояний в микросфере. Положение и расстояние между пиками мод шепчущей галереи определяются размерами и показателем преломления микросфер, а распределение интенсивности по спектру зависит от оптических параметров J-агрегатов. Из-за высокой квантовой эффективности фотолюминесценции J-агрегатов пики мод шепчущей галереи накладываются на фоновый сигнал эмиссии J-агрегатов, который никак не связан с модами шепчущей галереи микросферы. Данный фон вычитался из спектров для наблюдения более ясной структуры мод шепчущей галереи.

Согласно теории Ми, оптический резонанс наблюдается, когда поперечная электрическая (ТЕ) или поперечная магнитная (ТМ) мода доминирует в поле рассеянного излучения [6]. Одной из важнейших характеристик в этой теории является размерный параметр, связывающий радиус рассеивающей сферы  $a$  с длиной волны света в вакууме, падающей на сферу:  $x = 2\pi a/\lambda$ . Для моды шепчущей галереи с угловым модовым числом  $l$  и радиальным модовым числом  $l'$  размерный параметр резонанса может быть обозначен  $x_{l,l'}$  и асимптотически приближен с помощью выражения [7]:

*Ракович Юрий Петрович, профессор-исследователь Центра физики материалов, Сан-Себастьян, Испания.*

*Мельников Дмитрий Георгиевич, научный сотрудник Центра физики материалов, Сан-Себастьян, Испания.*

*Саватеева Диана Игоревна, научный сотрудник Центра физики материалов, Сан-Себастьян, Испания.*

*Гладыщук Анатолий Антонович, заведующий кафедрой физики Брестского государственного технического университета.*

*Русакова Зоя Витальевна, старший преподаватель кафедры физики Брестского государственного технического университета.*

*Беларусь, БрГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.*