

УДК 543.4 (045)

PACS: 78.40.Me

Усиление света в фононном крыле спектра люминесценции ограниченного алмаза

С. И. Зиенко

Обнаруженное явление усиления света люминесценции в ограниченных алмазах (бриллиантах). Этот эффект наблюдали при возбуждении люминесценции на длине волны 532 нм и связан с задержкой перехода оптических электронов из возбужденного их состояния в нижнее устойчивое положение. В результате чего образуется двухуровневая среда с инверсной населенностью, которая формирует спонтанное и усиленное вынужденное излучение. Временная задержка обусловлена инерционными свойствами диэлектрической релаксации алмаза. Данный эффект может найти применение для «выгодного» освещения ограниченных алмазов (бриллиантов) в закрытом помещении.

Ключевые слова: скорость рекомбинации, спонтанное и вынужденное излучение, добротность, диэлектрическая релаксация.

Ссылка: Зиенко С. И. // Прикладная физика. 2020. № 4. С. 11.

Reference: S. I. Zienko, Prikl. Fiz., No. 4, 11 (2020).

Введение

В работе [1] показана возможность усиления света люминесценции в нанокристаллах алмаза при возбуждении их лазерным излучением с длиной волны 532 нм в наносекундном диапазоне времени. Данное явление связывают с Ми-резонансом наночастиц и эффектом Персея.

В данной работе с показано, что усиление света люминесценции наблюдается также и в крупных по размеру ограниченных кристаллах алмаза (бриллиантах). При этом лазер работает с длиной волны 532 нм, в непрерывном режиме, т. е. в фемтосекундном диапазоне времени. Эффект усиления света люминесценция в алмазе, связан с фактором временной задержки перехода возбужденных оптических электронов в основное состояние.

Данный вопрос в литературе практически не рассматривался. Между тем его реше-

ние имеет большой научный и практический интерес. В последнем случае это явление может найти применение в плане выгодного освещения ограниченных алмазах (бриллиантах).

Цель работы заключается в исследовании основных свойств и закономерностей фононной люминесценции в фемтосекундном диапазоне времени.

Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрометра – флуориметра РАОС–3 [2]. Измерения проводили при комнатной температуре в диапазоне $\lambda = 530\text{--}800$ нм. Анализ данных проводили по шкале энергии: $E = 1240/\lambda$, где λ измеряется в нм и E в эВ и шкале частот. Экспериментальные спектры проходили Фурье-фильтрации. В результате узко- и широкополосные линии люминесценции, присутствующие в спектральной кривой полностью исчезают. Огибающая линия несет информацию о состоянии фононного крыла спектра люминесценции алмаза.

Кинетические уравнения затухания люминесценции

Для получения наглядного представления о физических процессах, которые проте-

Зиенко Станислав Иванович, профессор, д.т.н.
Филиал ФГБОУ ВО НИУ «МЭИ» г. Смоленск.
Россия, 214013, г. Смоленск, Энергетический проезд, 1.
E-mail: stanislav-zienko@rambler.ru

Статья поступила в редакцию 13 февраля 2020 г.

© Зиенко С. И., 2020

кают в алмазе на стадии люминесцентного излучения, рассмотрим простой случай, когда спектр люминесценции описывается одной элементарной полосой в форме кривой Гаусса. На рис. 1 сверху показана шкала энергии и

снизу шкала частот спектра люминесценции. Численные значения шкалы частот получены из шкалы энергии путем вычитания энергии равной 1,55 эВ и делением полученной разности на величину равной постоянной Планка h .

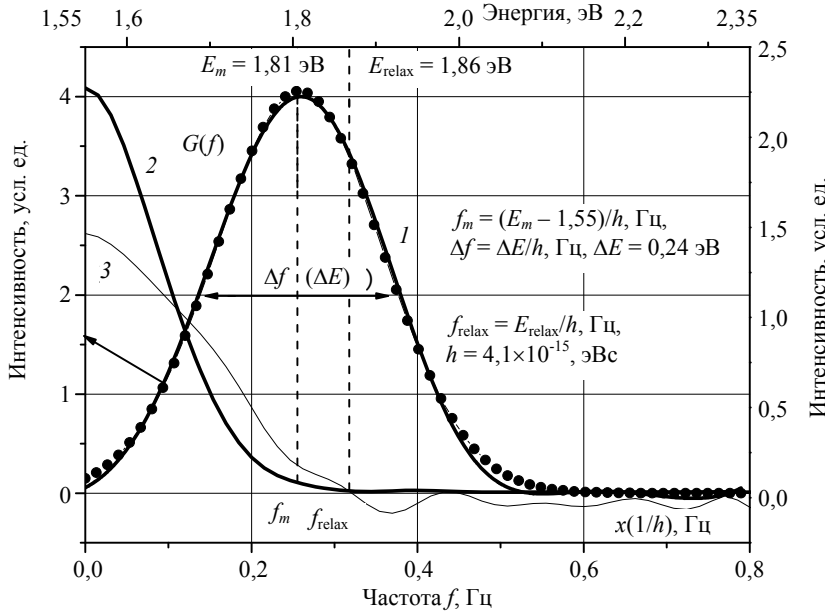


Рис. 1. Фононное крыло спектра люминесценции алмаза в форме симметричной кривой Гаусса (точки на кривой – аппроксимация). $G(f)$ – дифференциальная функция распределения спектра. Образец – бриллиант: Кр-57, фантазийный, коричневый/9,0.54 кар. [3].

Уравнение кривой Гаусса имеет вид:

$$G(f) = A \exp\left(-2,8\left(\frac{f - f_m}{\Delta f}\right)^2\right),$$

где f_m – частота пика, Δf – его ширина на полувысоте и A – амплитуда. Функция $G(f)$ нормирована по площади раной единице [4]. При расчете использовали данные спектра указанные на рис. 1. Можно видеть хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Для получения импульсной (временной) характеристики использовали формулу обратного преобразования Фурье:

$$g^*(t) = \int_0^\infty G(f) \exp(-2\pi f t) df. \quad (1)$$

Функция $g^*(t)$ содержит вещественную и мнимую части:

$$g^*(t) = a(t) + j \cdot b(t).$$

Аргумент функции $g^*(t)$ имеет вид:

$$\varphi = \arctag(a(t)/b(t)). \quad (2)$$

График модуля импульсной характеристики $g(t)$, полученный в результате численного решения интеграла (1), представлен на рис. 2. Импульсная характеристика, по существу представляет собой интенсивность люминесценции.

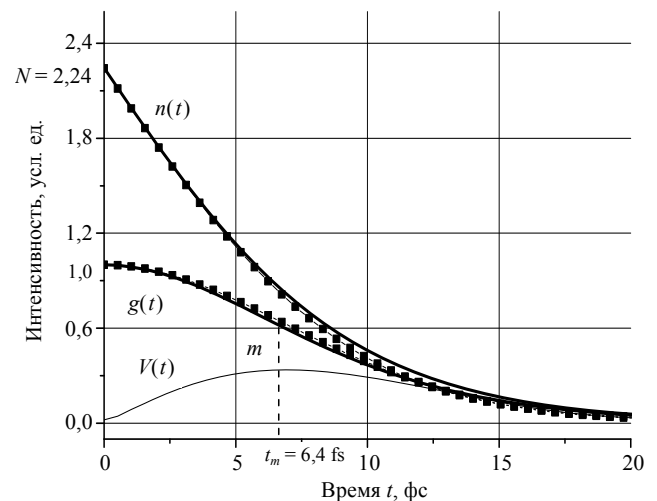


Рис. 2. Временные зависимости импульсной (временной) характеристики люминесценции алмаза $g(t)$, концентрации оптических электронов $n(t)$ и скорости и мгновенной скорости релаксации $V(t)$.

Интенсивность люминесценции пропорциональна числу актов рекомбинации в се-

кунду $I_{л} \sim - (dn/dt)_r$, где n – концентрация оптических электронов [5]. Поэтому можно записать

$$g(t) = -dn / dt. \quad (3)$$

Из (3) получаем соотношение для расчета $n(t)$:

$$n(t) = N - \int_0^t g(t) dt, \quad (4)$$

где

$$N = \int_0^\infty g(t) dt = 2,24 \quad (5)$$

– концентрация оптических электронов при $t = 0$.

График функции $n(t)$ приведен на рис. 2. Принимая время t в качестве параметра, находили зависимость функции $g(n)$ от концентрации оптических электронов n . Ее график представлен на рис. 3 в виде сплошной линией. Здесь же жирными точками показана ее аппроксимация полиномом второй степени:

$$y(n) = -dn / dt = a \times n - b \times n^2. \quad (6)$$

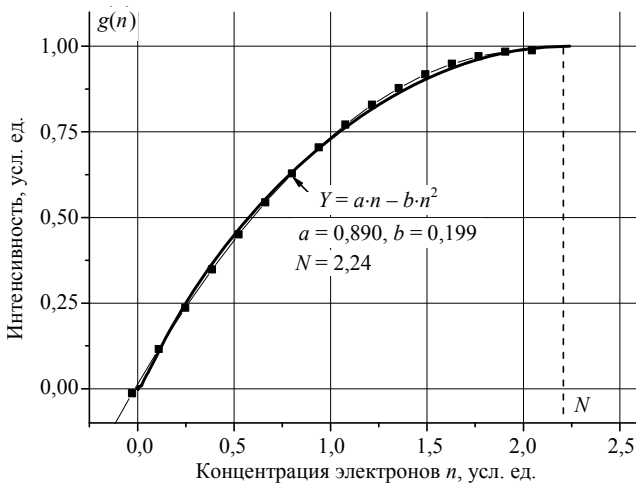


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции $g(n)$ от концентрации электронов.

Сопоставление расчетно-экспериментальных данных с кривой аппроксимации показывает их хорошее совпадение. Зависимость $g(n) = y(n) = - dn/dt$ – представляет собой скорость рекомбинации носителей заряда. Для определения коэффициентов аппроксимации

использовали следующие условия: а) $y(N) = 1$ и б) производная $dy/dt = 0$ при $n = N$. В этом случае

$$a = 2/N \quad (7, а)$$

$$b = 1/N^2. \quad (7, б)$$

Поэтому уравнение (6) можно представить в следующем виде:

$$y(n) = - dn/dt = 2(n/N) - (n/N)^2. \quad (8, а)$$

Соотношение (8, а) является дифференциальным уравнением Бернулли. В нем первое слагаемое описывает потери энергии, связанные с рекомбинацией, второе – дополнительную энергию, компенсирующую эти потери.

Внутренний квантовый выход люминесценции находили как: $\eta_i = g_r(n)/g_n(n)$, где $g_r(n)$ и $g_n(n)$ – скорость излучательной и полной рекомбинации. С учетом соотношения (8) находим связь η_i с концентрациями электронов n и N :

$$\eta_i = 2/(2 - n/N). \quad (8, б)$$

При $n = N$ знаменатель в соотношении (8, б) равен единице и внутренний квантовый выход равен 2. Когда $n = 0$, то $\eta_i = 1$.

Полученные результаты свидетельствуют о существовании явления усиления света люминесценции в алмазе.

Общее решение уравнения (6) имеет вид

$$n(t) = a \exp(a \cdot C) / (b \exp(a \cdot C) + \exp(a \cdot t)), \quad (9)$$

где C – постоянная интегрирования. Решение (9) при начальных условиях $t = 0, n = N$ и учетом (7, а) имеет вид

$$n(t) = 2N / (1 + \exp(at)). \quad (10)$$

После подстановки (10) в (3) можно получить следующее соотношение: $g(t) = aN / (1 + ch(at))$. Это соотношение с учетом (7, а) принимает вид:

$$g(t) = 2 / (1 + ch(at)), \quad (11)$$

где $ch(at)$ – гиперболический косинус.

Для $N = 2,24$, величина $a = 0,890$ и $b = 0,199$. Эти данные были использованы при

построении графиков для $n(t)$ и $g(t)$, представленные на рис. 2 в виде кривых с жирными точками. Сопоставление данных расчета и эксперимента показывают хорошее их совпадение.

Скоростные характеристики люминесценции

Для изучения процесса спада $g(t)$ во времени введем понятие мгновенной скорости протекания релаксации люминесценции. Эту величину определяли по первой производной от интенсивности люминесценции $g(t)$ со знаком минус:

$$V(t) = -dg/dt. \quad (12)$$

Временная зависимость мгновенной скорости $V(t)$ представлена на рис. 2.

Характерной особенностью функции $V(t)$ является то, что она имеет экстремум при $t = t_m = 6,4$ фс (точка m , рис. 2). Для того, чтобы сопоставить отдельные компоненты люминесценции по их длительности протекания во времени используем диаграмму Блэка–Николса. Ее график представлен на рис. 4, *а* и *б*. Здесь по оси абсцисс откладываются значения фазового угла (2) в угловых градусах. Такой подход к решению задачи, позволяет использовать период световых колебаний (360°) в качестве единицы измерения временных процессов.

Можно видеть, что процесс релаксации люминесценции практически полностью заканчивается за, примерно, один период световых колебаний ($\sim 360^\circ$). Квадратичная компонента (2) в соотношении (6) и скорость $V(\varphi)$ в основном, затухают по величине за четверть периода ($\sim 180^\circ$). Наибольшую длительность имеет линейная компонента в соотношении (6) (кривая 1, рис. 4, *а*).

Для объяснения роли квадратичного члена в соотношении (6) запишем в наиболее общем виде кинетическое уравнение

$$dn/dt = -n/\tau_n, \quad (13)$$

где τ_n – характерное время жизни оптического электрона на возбужденном уровне центра люминесценции, зависящее от концентрации n [5].

Из соотношений (6) и (13) несложно получить формулу для определения мгновенного времени жизни:

$$\tau_n = 1/a (1 - n/2N). \quad (14)$$

Когда $n \ll N$, то $\tau_n \approx 1/a$. Из чего можно сделать вывод, что коэффициент аппроксимации a по величине равен обратному времени жизни оптических электронов при низком значении интенсивности люминесценции. В тоже время при $t \approx 0$ величина $n \approx N$ и $\tau_n \approx 2/a$, т. е. при высоких уровнях интенсивности люминесценции время жизни оптических электронов увеличивается в два раза.

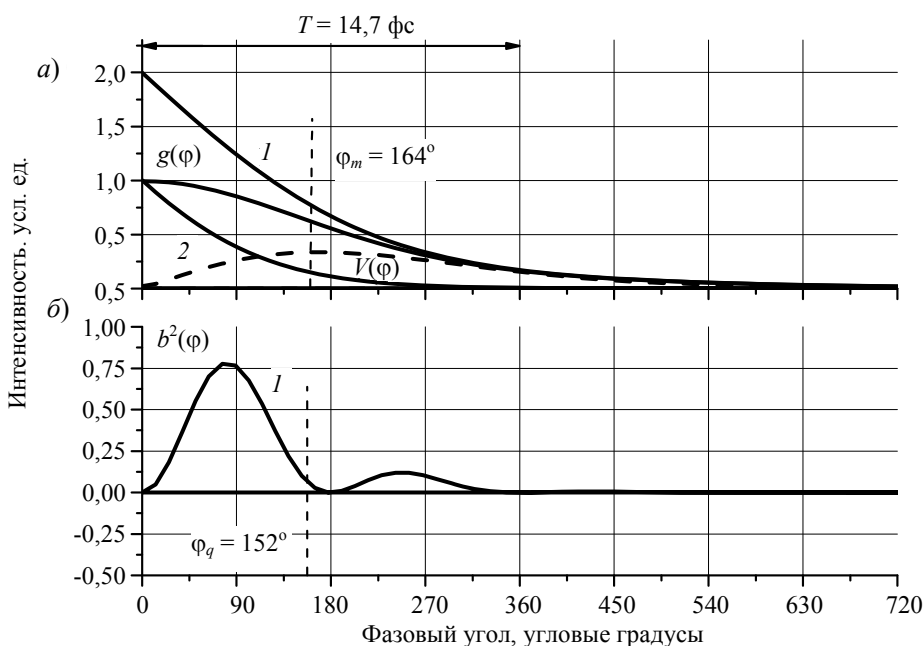


Рис. 4. Диаграмма Блэка–Николса: по оси абсцисс отложен фазовый угол φ .

По аналогии с выражением (13) можно определить характерное время затухания рекомбинационного излучения τ_j для различных участков кривой спада люминесценции:

$$dg/dt = -g/\tau_j. \quad (15)$$

Тогда τ_j определяется следующим образом [6]

$$\tau_j = -g (dg/dt)^{-1}. \quad (16)$$

Используя соотношение (3) и (15) установим связь между τ_j и концентрацией $n(t)$:

$$\tau_j = (dg/dn)^{-1}. \quad (17)$$

Так как $g \cong y$, то подставляя в (17) соотношения (6) и (7, б), получаем формулу для определения τ_j :

$$\tau_j = 1/a(1 - n/N). \quad (18)$$

Из соотношения (18) следует, что при $n \ll N$, время затухания рекомбинации τ_j по величине совпадает со временем жизни оптических электронов $\tau_n = 1/a$. Если $n \rightarrow N$, то $\tau_j \rightarrow \infty$. Последнее означает то, что рекомбинация отсутствует.

Для того, чтобы установить степень влияния времен τ_j и τ_n на спад люминесценции во времени исследуем условия, при которых имеет место положительный наклон кривой $V(t)$ (рис. 1), т. е. имеет место $dV/dt \geq 0$. Из (12) и (15) следует, что $V(t) = g(t)/\tau_j$. Производную

запишем так: $\frac{dV}{dn} \frac{dn}{dt} = \frac{d}{dn} \left(\frac{g(t)}{\tau_j} \right) \frac{dn}{dt}$. Данное

соотношение после преобразований приводится к виду

$$\rho(t) = N - n(1 + \tau_j/\tau_n) \leq 0 \quad (19)$$

где $\rho(t)$ – функция имеющая размерность концентрации электронов, так как $\rho(t) \leq 0$, то $\rho(t)$ удобно рассматривать как отрицательный объемный заряд оптических электронов. Таким образом, $dV/dt \geq 0$, когда $\rho(t) \leq 0$. Из совместного решения уравнений (8, а), (15), (18), и указанных выше параметров, N , a и b , заряд $\rho(\varphi)$ принимает нулевое значение при $\varphi_q = 152^\circ$ (по шкале времени $t_q = 6,2$ фс). Этот угол по величине мало отличается от эксперименталь-

ного пикового значения кривой $V(\varphi)$ угол $\varphi_m = 164^\circ$ (рис. 4) (по шкале времени $t_m = 6,4$ фс).

Особенности релаксации заряда

Для объяснения особенностей релаксации заряда в алмазе рассмотрим свойства его импульсной характеристики в частотной области.

Комплексный частотный спектр находили по формуле прямого преобразования Фурье

$$W^*(f) = \int_0^\infty g(t) \exp(-2\pi jft) dt. \quad (20)$$

Соотношение (20) содержит вещественную и мнимую части спектра:

$$W^*(f) = A(f) + j B(f). \quad (21)$$

Фазовый сдвиг $\varphi(f)$ между вещественной и мнимой частями находили из соотношения:

$$\text{tg } \varphi(f) = -B(f)/A(f). \quad (22)$$

График вещественной частотной характеристики представлен на рис. 1 в виде кривой 2. Данная зависимость отражает потери энергии люминесценции, связанные с электрон-фононным взаимодействием. Результаты эксперимента показывают то, что они, в основном, проявляются в области нижних частот. В области верхних частот, начиная уже с пиковой частоты f_m потери энергии практически полностью отсутствуют.

Для исследования инерционных свойств алмаза удобно использовать понятие группового времени задержки (ГВЗ):

$$\tau_d = -\frac{1}{360} d\varphi / df, \quad (23)$$

где φ выражается в угловых градусах.

График ГВЗ в виде кривой 3 представлен на рис. 1. Можно видеть, что на частоте релаксации f_{relax} время $\tau_d = 0$. Это означает, что алмазная среда ведет себя как вакуум, происходит как бы замораживание атомов кристаллической решетки, электрон-фононное взаимодействие отсутствует, т. е. имеет место само индуцированная прозрачность алмазной

среды [7]. С этой частотой связано максвелловское время диэлектрической релаксации:

$$\tau_\varepsilon = 1/2\pi f_{relax}. \quad (24)$$

В нашем случае $f_{relax} = E_{relax}/h$ (рис. 1), $E_{relax} = 0,31$ эВ и $\tau_\varepsilon = 2,1$ фс. Время τ_ε показывает, как быстро восстанавливается нейтральность в алмазе после внезапного ее нарушения. Если принять процесс восстановления нейтральности среды равным $\sim 3 \tau_\varepsilon$, то оно по величине (6,3 фс), практически полностью совпадает со временем $t_q = 6,2$ фс, при котором объемный заряд $\rho(t) = 0$.

В режиме диэлектрической релаксации условие нейтральности среды не выполняется. Эффект усиления света люминесценция в алмазе, связан с фактором временной задержки перехода возбужденных оптических электронов в основное состояние.

В момент $t = 0$ концентрация оптических электронов на верхних энергетических уровнях равна N , Нижние энергетические уровни, которые имеют место при термодинамическом равновесии среды, отсутствуют. Эти уровни формируются в процессе установления электрической нейтральности среды. Образуется система с инверсной заселенностью уровней энергии вследствие чего образуется отрицательный объемный заряд ρ . Подобная структура стремится к термодинамическому равновесию, в результате рекомбинационных переходов оптических электронов, с верхних на нижние энергетические уровни. Такой процесс сопровождается спонтанным и усиленным вынужденным излучением сигнала люминесценции на частоте резонанса.

Эффект усиления света в наибольшей степени проявляется в течение первого полупериода. Вследствие чего формирование оптического импульса преимущественно протекает в течение этого временного интервала. Эту ситуацию подтверждает график мгновенной мощности сигнала, изображенный на рис. 4, б. Энергия импульса 1 составляет $\sim 87\%$ от полной энергии излучения люминесценции.

Выполнено исследование других образцов алмазов природного происхождения (30 экз.) спектры которых состоят из двух компонент в форме кривой Гаусса [8]. Здесь

также имеет место явление усиления света люминесценции. Однако исследование его так наглядно, как это получается для спектра в форме симметричной кривой Гаусса, не представляется возможным.

Заключение

Обнаружено явление усиления света люминесценции в ограненных алмазах (бриллиантах) при возбуждении их лазером на длине волны 532 нм в непрерывном режиме. Внутренний квартовый выход достигает значения равного двум.

Процесс перехода оптических электронов из верхнего возбужденного состояния в нижнее устойчивое положение протекает в течение конечного времени. В результате чего образуется двухуровневая среда с инверсной населенностью, которая формирует спонтанное и усиленное вынужденное излучение.

Эффект усиления света люминесценция в алмазе, связан с фактором временной задержки перехода возбужденных оптических электронов в основное состояние.

Формирование оптического импульса, в основном, протекает в течение первого полупериода колебаний, на который приходится $\sim 87\%$ всей энергии излучения.

Данный эффект может быть применен для «выгодного» освещения бриллиантов [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Zalogina S., et al. // *Nanoscale*. 2018. Vol. 10. P. 8721.
2. Акустооптический спектрометр НТЦ УП РАН, версия 01.03.2003.
3. Зиенко С. И., Слабковский Д. С. // *Вестник МЭИ*. 2015. № 5. С. 90.
4. Zienko S. I., Slabkovskii D. S. // *Technical Physics Letters*. 2019. Vol. 45. № 6. P. 537.
5. Шалимова К. В. *Физика полупроводников*. – М.: «Энергия», 1971.
6. Днепровский В. С., Климов В. И., Мартыненко В. Д. // *ФТТ*. 1981. Т. 23. Вып. 3. С. 819.
7. Мартинсон Л. К., Смирнов Е. В. *Квантовая физика*. – МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004.
8. Зиенко С. И. // *Успехи прикладной физики*. 2018. Т. 6. № 4. С. 297.
9. Бриллиант в выгодном свете // *Журнал АЛРОССА*. Зима 2020. С. 18.

Amplification of light in the phonon wing of the luminescence spectrum of a cut diamond

S. I. Zienko

Smolensk Branch of National Research University "Moscow Power Engineering Institute"
1 Energeticheskii proezd, Smolensk, 214013, Russia

Received February 13, 2020

The detected phenomenon of luminescence light amplification in cut diamonds (diamonds). This effect was observed when luminescence was excited at a wavelength of 532 nm and is associated with a delay in the transition of optical electrons from their excited state to the lower stable position. As a result, a two-level environment with an inverse population is formed, which forms spontaneous and amplified forced radiation. The time delay is due to the inertial properties of the diamond's dielectric relaxation. This effect can be used for "profitable" lighting of cut diamonds (diamonds) in an indoor environment.

Keywords: the rate of recombination, spontaneous and stimulated emission, q-factor, dielectric relaxation.

REFERENCES

1. A. S. Zalogina, et al., *Nanoscale* **10**, 8721 (2018).
2. Acoustooptic spectrometer STC up RAS, version 01.03.2003.
3. S. Sienko and D. S. Slavkovski, *Bulletin of MEI*, № 5, 90 (2015).
4. S. I. Zienko and D. S. Slabkovskii, *Technical Physics Letters* **45** (6), 537 (2019).
5. K. V. Shalimova, *Physics of semiconductors* (Moscow, Energiya, 1971).
6. V. S. Dneprovsky, V. I. Klimov, and V. D. Martynenko, *FTT* **23** (3), 819 (1981).
7. L. K. Martinson and E. V. Smirnov, *Quantum physics* (Bauman Moscow state technical University, 2004).
8. S. I. Zienko, *Advances in applied physics* **6** (4), 297 (2018).
9. *Diamond in a favorable light*, ALROSA Magazine, winter, 2020.