

ностью лучей (ω), идущих из разных точек (окружности с радиусом R) линз системы; а следовательно, имеющих за счет аберраций разные фазы.

Например, при наличии сферических аберраций распределение поля $E(\omega_3)$ в какой-либо плоскости, проходящей через оптическую ось системы, может быть выражено следующим образом:

$$E(\omega_3) \sim R \int_0^{\pi} \exp i \{ 2\omega t - 2\varphi_0 - 2\gamma(R^4 + l^4 + 4R^2 l^2 \cos^2 \alpha) \} d\alpha,$$

$$R = F \operatorname{tg} \varphi_c, \quad l = F \operatorname{tg} \beta,$$

где F — фокусное расстояние линзы, находящейся перед кристаллом, φ_c — угол векторного синхронизма, β — угол между осью оптической системы и направлением распространения излучения с частотой ω_3 , φ_0 — фаза при отсутствии оптических аберраций системы, γ — коэффициент пропорциональности. Таким образом, при изменении l возможны осцилляции $E(\omega_3)$.

Подтверждением вышеприведенной точки зрения могут служить следующие эксперименты: поворот всей системы, формирующей конусообразно сходящийся пучок лучей, вокруг оптической оси на 90° приводит к повороту распределения излучения (ω_3) также на 90° , хотя граница между тенью и излучением (ω_3) остается неизменной (см. рисунок, *е*). Поворот нелинейного кристалла на 45° вокруг оси, совпадающей с осью пучка лучей (ω), падающих на кристалл, разворачивает на 45° границу между тенью и излучением (ω_3), оставляя распределение излучения (ω_3) в левой части рисунка, *ж*, неизменным по отношению к рисунку, *е*. Появление двух светлых пятен в распределении излучения (ω_3) (см. рисунки, *д*, *е*, *ж*) обусловлено несоосностью двух линз оптической системы (линз 2, 3 [1]). Разворот линзы 3 [1] на небольшие углы ($1-2^\circ$) вокруг вертикальной оси, проходящей через эту линзу, позволяет совместить два светлых пятна в одно (см. рисунок, *з*), что, вероятно, соответствует почти полному совпадению оптических осей линз 2, 3 [1].

В заключение следует отметить, что векторное синхронное взаимодействие может быть использовано для визуализации и количественной оценки аберраций оптических систем.

Авторы пользуются случаем поблагодарить Н. Д. Лизунова за обработку кристаллов.

Литература

- [1] Г. В. Кривошеков, В. И. Строганов, В. М. Тарасов, В. И. Самарин, В. А. Рыбьянец. Изв. вузов, физика, № 12, 120, 1970.

Поступило в Редакцию 20 июля 1971 г.

УДК 535.33/34 : 548.0

ИЗЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnO В ЭКСИТОННОЙ ОБЛАСТИ ПРИ ДВУХФОТОННОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

С. Л. Бердников, Т. Д. Левицкая и Л. Е. Соловьев

Исследованию спектров излучения полупроводниковых кристаллов при двухфотонном возбуждении посвящено много работ, причем наиболее подробные данные получены на кристаллах CdS [1-4]. Основное внимание в этих работах уделялось природе возникающего излучения в экситонной области. Было показано, что при достаточно больших интенсивностях возбуждения в кристаллах CdS возникает стимулированное излучение света на частотах, соответствующих аннигиляции экситонов с одновременным испусканием продольного оптического фонона (так называемого «фононного повторения»). Согласно [5], в спектре экситонной люминесценции кристаллов группы A_2V_6 при однофотонном возбуждении линия излучения первого фононного повторения имеет квазимаксвелловскую форму и отражает распределение экситонов по скоростям. В работе [4] исследовалась форма линии генерации CdS и было показано, что генерация возникает на длинноволновом крае первого фононного повторения, что указывает на участие в процессе экситонов с волновыми векторами, близкими к нулю.

В настоящей работе исследовалось экситонное излучение монокристаллов ZnO при $77^\circ K$, возникающее в результате однофотонного и двухфотонного возбуждения. Монокристаллы имели совершенную форму правильных шестигранных призм, выращенных в процессе взаимодействия паров хлористого цинка и воды [6].

Однофотонное возбуждение производилось светом ртутной лампы ДРШ-500 через фильтр, выделяющий ртутную линию 313 нм. Люминесценция регистрировалась фотографически на спектрографе ИСП-67 с последующим микрофотометрированием. На рис. 1 представлен спектр свечения кристалла ZnO. Наблюдаются линии свободного ($n=1$, серия A) и связанного (I_a , I_b) экситонов, а также ряд эквидистантных полос, соответствующих многофононной аннигиляции экситонов. Спектр практически не отличается от полученного в работе [7], за исключением области связанных экситонов, в которой в нашем случае сложная полоса в районе 3690 \AA разрешилась на две с максимумами 3687 и 3693 \AA .

Форма полосы первого фононного повторения излучения экситона довольно хорошо подчиняется квазимаквелловскому закону распределения

$$I \sim E^{3/2} \exp(-E/kT), \quad (1)$$

где E — кинетическая энергия экситона. Это согласуется с результатами подробного исследования этой полосы, проведенного Вейером и Тэйтом [7]. Форма полосы второго фононного повторения, согласно [5], должна иметь максвелловское распределение

$$I \sim E^{1/2} \exp(-E/kT). \quad (2)$$

В нашем случае, как видно из рис. 2, центральная часть полосы довольно хорошо совпадает с теоретической кривой (штриховая линия), а на краях имеется заметное

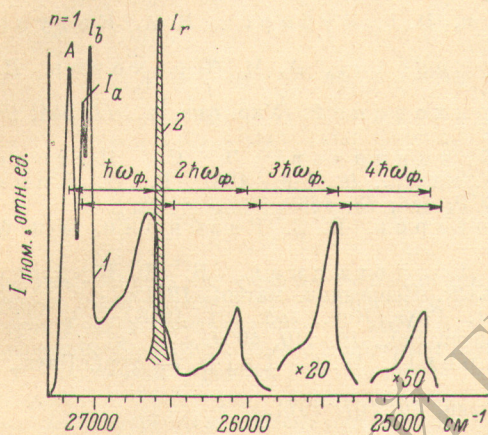


Рис. 1. Спектр излучения кристалла ZnO в экситонной области при однофотонном (1) и двухфотонном (2) возбуждениях.

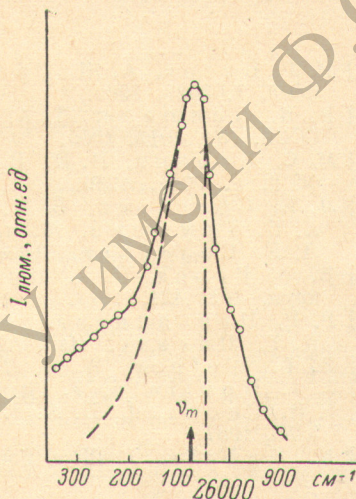


Рис. 2. Полоса второго фононного повторения экситонного излучения монокристалла ZnO.

Сплошная линия — результат эксперимента, штриховая линия — теоретическая кривая.

отступление. Это, по нашему мнению, вызвано проявлением фононных повторений связанных экситонов I_a и I_b (в области длинноволнового крыла) и фононного повторения от экситонов $n=2$, серия A (в области коротковолнового крыла). Измерения, сделанные на основе полученного нами спектра экситонного излучения ZnO, показали, что энергия оптического фонона равна $\hbar\omega_{ph}=584.5 \text{ см}^{-1}$, что также хорошо совпадает с данными [7, 8].

Возбуждение двухфотонного излучения кристалла производилось нами напросвет рубиновым лазером с модулированной добротностью. Модуляция осуществлялась вращением призмы. Энергия импульса составляла 2 дж при длительности порядка $5 \cdot 10^{-8}$ сек. Свет лазера после интерференционного фильтра фокусировался на образец. Уровень возбуждения регулировался как фокусировкой, так и нейтральными сетчатыми фильтрами. Использовалась фотографическая регистрация на спектрографе ИСП-51 с последующим микрофотометрированием.

На рис. 1 представлена линия генерации (I_r). Как видно из этого рисунка, генерация наблюдается в области первого фононного повторения экситона $n=1$, серия A ($\lambda=3756 \text{ \AA}$), причем линия генерации значительно уже этой полосы и расположена от линии свободного экситона на расстоянии в точности равном $\hbar\omega_{ph}$. В работе [9] линия генерации ZnO, полученная при возбуждении электронным пучком, лежит в области 3747 \AA , что соответствует максимуму первого фононного повторения. Различие результатов объясняется тем, что в нашем случае излучение идет из объема кристалла

при неравномерном возбуждении вдоль резонатора и становится заметной роль поглощения.¹ Действительно, в работе [4] было показано, что форма линии генерации должна соответствовать условию для коэффициента усиления с учетом поглощения в области первого фононного повторения (процессы с поглощением фонона)

$$\alpha = (\nu - \nu_0 - \nu_{\text{ф}})^{3/2} [D(I, \eta) e^{-E/kT} - |WN| - \alpha_0], \quad (3)$$

где α_0 — независимая от частоты часть коэффициента поглощения, связанная с различного рода потерями в резонаторе; $D(I, \eta)$ — некоторая функция интенсивности возбуждения и квантового выхода экситон-фононного излучения; N — среднее число фононов; W — вероятность экситон-фононного взаимодействия.

Из (3) видно, что положение максимума линии генерации зависит от соотношения членов в квадратных скобках. В нашем случае второй член (учитывающий поглощение) может быть достаточно большим и вследствие этого генерация возникает при участии экситонов с малым волновым вектором.

Следует отметить, что появление эффектов, связанных с поглощением фононов, приводящих к сдвигу линии генерации в сторону $k \rightarrow 0$, по всей видимости, возможно также и при более низких температурах (4,2° К и ниже), так как в каждом акте излучения экситона $I_{\text{г}}$ рождается оптический фонон и процесс становится неравновесным. Среднее число фононов N может достигать больших значений. Это должно привести к возникновению ступеньки фононного поглощения в момент генерации. Существуют предварительные эксперименты, подтверждающие это предположение [10].

Литература

- [1] Н. Г. Басов, А. Ж. Грасюк, И. Г. Зубарев, В. А. Катулин. ФТТ, 7, 3639, 1965.
- [2] В. К. Колюхов, Л. А. Кулевский, А. М. Прохоров. ДАН СССР, 164, 1012, 1965.
- [3] М. С. Бродин, Н. И. Витриховский. Укр. физ. ж., 11, 344, 1966; ФТТ, 8, 3084, 1966.
- [4] Л. Е. Соловьев, В. М. Овчинников, Э. С. Путилин, А. К. Трушкин. Ж. прикл. спектр., 10, 449, 1967; Г. Н. Лялин, Л. Е. Соловьев. ДАН СССР, 186, 73, 1969.
- [5] Е. Ф. Гросс, С. А. Пермогоров, Б. С. Разбирин. Усп. физ. наук, 103, 431, 1971.
- [6] Р. Р. Невьянцева, Т. Д. Левицкая, Б. И. Кудяров, П. Г. Пасько. Изв. АН СССР. Неорганич. матер., 1971.
- [7] R. L. Weiher, W. C. Tait. Phys. Rev., 166, 791, 1968.
- [8] J. J. Hopfield. J. Phys. Chem. Sol., 10, 110, 1959.
- [9] I. R. Packerd, D. A. Campbell, W. C. Tait. J. Appl. Phys., 38, 5255, 1967.
- [10] K. Kubota. J. Phys. Soc. Japan, 30, 167, 1971.

Поступило в Редакцию 20 июля 1971 г.

УДК 535.34

ТРИПЛЕТ-ТРИПЛЕТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ МЕДНОГО КОМПЛЕКСА МЕЗОПОРФИРИНА

Б. М. Джагаров, Ю. И. Козлов, А. П. Симонов
и Г. П. Гуринович

До настоящего времени все попытки обнаружить с помощью метода импульсного фотовозбуждения триплет-триплетное поглощение в комплексах тетрапиррольных молекул с ионами переходных металлов (Cu^{+2} , Ca^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2}) были безуспешными [1-3]. «Отрицательные» результаты можно объяснить возмущающим действием парамагнитных ионов, вызывающих значительное увеличение вероятностей интеркомбинационных переходов. В результате время жизни молекулы в триплетном состоянии становится короче постоянной времени установок (10^{-4} – 10^{-6} сек.). Даже применение в работе [4] рубинового лазера в качестве источника фотовозбуждения не позволило наблюдать никаких обратимых спектральных изменений в медном комплексе фталоцианина. В то же время изучение спектральных свойств триплетных состояний указанных биологически активных соединений представляется весьма важным. Например, авторы работы [5] предполагают, что некоторые из существующих

¹ Резонатором является сам кристалл с совершенной огранкой.